



ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO
CATALÍTICA DO CO₂ SOBRE Ru/SiO₂

Thiago Oliveira Cabral

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Fábio Bellot Noronha

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO
CATALÍTICA DO CO₂ SOBRE Ru/SiO₂

Thiago Oliveira Cabral

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Fabio Souza Toniolo, D.Sc.

Prof. Fábio Bellot Noronha, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof^a. Lisiane Veiga Mattos, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Cabral, Thiago Oliveira

Estudo Cinético da Hidrogenação Catalítica do CO₂ sobre Ru/SiO₂ / Thiago Oliveira Cabral. Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XX, 199 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Dissertação (Mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 152 – 164

1. Hidrogenação do CO₂. 2. Metanação do CO₂. 3. Cinética. 4. Espectroscopia no infravermelho. 5. Modelagem Mecânica. 6. Estimação de Parâmetros. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família pelo suporte incondicional.

Quanto ao projeto, registro aqui meus agradecimentos e gratidão aos colegas do NUCAT que, de muitas formas, me ajudaram e colaboraram comigo na execução dos experimentos de síntese e caracterização do catalisador: Dora, Rodrigo, Evelyn, Anacleto e Sidnei. Obrigado à Sandra Landi, do INMETRO, pela gentileza em realizar as análises de microscopia eletrônica. Agradeço encarecidamente à equipe do INT que me concedeu espaço e recursos materiais para a realização dos testes catalíticos. Um agradecimento e abraço especial para Karinne Carnevalli de Almeida, quem atenciosamente cedeu de seu tempo para me ensinar a operar a unidade reacional, a usar o cromatógrafo e conduzir os testes cinéticos no INT. Obrigado aos meus orientadores, Fabio Toniolo e Fábio Bellot, pelo apoio, confiança e aprendizado. E agradeço à Capes pelo auxílio financeiro.

Meu sincero abraço a todos os professores do PEQ/COPPE e aos colegas que conheci e convivi durante o mestrado.

Thanks to music, life and time.

Obrigado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ESTUDO CINÉTICO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO CO₂ SOBRE Ru/SiO₂

Thiago Oliveira Cabral

Fevereiro/2019

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Programa: Engenharia Química

Um dos processos e tecnologias que visam à utilização ou transformação do CO₂ em produtos de valor agregado é a hidrogenação catalítica do CO₂ para produção de CH₄. O objetivo desse trabalho foi investigar a cinética da hidrogenação catalítica do CO₂, variando-se as pressões parciais de CO₂ (4,1 – 32,4 kPa) e H₂ (25,3 – 75,9 kPa) e calculando-se as taxas intrínsecas (TOF) de formação dos produtos da reação (CH₄, CO e H₂O), a qual foi conduzida sob condição de regime cinético, estado estacionário, reator diferencial e diferentes temperaturas (275, 300, 325 e 350°C). Um catalisador de Ru/SiO₂ foi sintetizado por impregnação ao ponto úmido e caracterizado pelas técnicas de FRX, DRX, TPR-H₂, fisissorção de N₂, MET, quimissorção de H₂ e CO e TGA. Evidências espectroscópicas acerca da reação superficial foram obtidas por DRIFTS, revelando a presença de bicarbonato e formiato adsorvidos sobre o suporte e espécies reativas e inativas de CO adsorvidas sobre as nanopartículas de Ru e na interface. Testes cinéticos mostraram que as taxas intrínsecas de CH₄ e seletividade à metanação são maximizadas para maiores pressões de H₂, menores pressões de CO₂ e menores temperaturas. Por meio de modelagem mecanística e estimação de parâmetros, verificou-se que um modelo que contempla a adsorção dissociativa do CO₂ (e considera também a hidrogenação direta da espécie reativa de CO* ou a dissociação assistida por H* da espécie HCO* como etapas elementares cineticamente determinantes, ou mais lentas) ajustou-se às TOF_{CH₄} experimentais de maneira estatisticamente mais representativa que outros modelos derivados de uma rota mecanística bicarbonato-formiato-CO*_{reativo}-CH₄, permitindo uma interpretação física e fenomenologicamente verossímil das estimativas paramétricas.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

KINETIC STUDY OF CO₂ CATALYTIC HYDROGENATION OVER Ru/SiO₂

Thiago Oliveira Cabral

February/2019

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Fábio Bellot Noronha

Department: Chemical Engineering

One of the new processes and technologies that aim the utilization or transformation of CO₂ into more valuable products processes is the CO₂ catalytic hydrogenation into CH₄. The purpose of this work was to investigate the kinetics of CO₂ catalytic hydrogenation, varying CO₂ partial pressure (4,1 – 32,4 kPa), H₂ partial pressure (25,3 – 75,9 kPa) and calculating the turnover frequencies (TOF) of the reaction products (CH₄, CO and H₂O). The reaction was conducted under steady state, kinetic regime, differential reactor and different temperatures (275, 300, 325 e 350°C). A Ru/SiO₂ catalyst was synthesized by wet impregnation and characterized by the XRF, XRD, TPR-H₂, N₂ physisorption, TEM, H₂ and CO chemisorption and TGA techniques. Spectroscopic evidences about the surface reaction were obtained by DRIFTS, revealing the presence of active and inactive CO species adsorbed onto Ru nanoparticles and at the interface, as well as adsorbed formate and bicarbonate on the support. Kinetic measurements showed that the CH₄ turnover frequency and selectivity towards methanation is maximized for higher H₂ pressures, lower CO₂ pressures and lower temperatures. Through mechanistic modelling and parameter estimation, it was verified that a model which contemplates the dissociative adsorption of CO₂ over Ru sites (and assumes that either the direct hydrogenation of the reactive CO* species or the H-assisted reductive dissociation of the HCO* species would be the rate-determining steps) fitted to experimental TOF_{CH₄} data in a more statistically representative manner than other models derived from a bicarbonate-formate-CO*_{reactive}-CH₄ mechanistic route, allowing a reasonable physical and phenomenological interpretation of the parametric estimates.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2 OBJETIVO DO TRABALHO	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1 FUNDAMENTOS DA HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂	5
2.1.1 Análise Termodinâmica.....	5
2.2 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂ E ASPECTOS CINÉTICO-MECANÍSTICOS	12
2.2.1 Catalisadores de Níquel	13
2.2.2 Catalisadores de Rutênio	21
2.2.3 Catalisadores de Ródio	26
2.3 ESTUDOS CINÉTICOS E ROTAS MECANÍSTICAS DA HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂	28
2.3.1 Mecanismos em Catalisadores de Níquel.....	28
2.3.2 Mecanismos em Catalisadores de Rutênio.....	36
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	47
3.2 CARACTERIZAÇÃO MATERIAL	47
3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)	47
3.2.2 Difratomia de Raios X (DRX)	47
3.2.3 Redução com H ₂ à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	48
3.2.4 Fisissorção de N ₂	49
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	49
3.2.6 Quimissorção de H ₂ e CO.....	50
3.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG-DSC).....	51

3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)	51
3.4 TESTES CATALÍTICOS	52
3.4.1 Unidade Reacional.....	52
3.4.2 Parâmetros Operacionais	54
3.4.3 Avaliação Cinética.....	55
3.4.4 Metodologia de Correção das Taxas Intrínsecas sob Efeitos de Desativação do Catalisador	59
3.5 MODELAGEM MECANÍSTICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	61
3.5.1 Teoria de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson no Desenvolvimento de Modelos Cinéticos	61
3.5.2 Função Objetivo.....	61
3.5.3 Avaliação da Qualidade do Ajuste	63
3.5.4 Matriz de Covariâncias Paramétricas e Qualidade dos Parâmetros.....	64
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1 CARACTERIZAÇÃO MATERIAL.....	66
4.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)	66
4.1.2 Difratomia de Raios X (DRX)	66
4.1.3 Redução com H ₂ à Temperatura Programada (TPR-H ₂)	67
4.1.4 Fisissorção de N ₂	68
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	70
4.1.6 Quimissorção de H ₂ e CO.....	74
4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG-DSC).....	77
4.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)	80
4.2.1 Medidas sob Fluxo de CO ₂ + He.....	80
4.2.2 Medidas sob Fluxo de CO ₂ + H ₂ + He	85
4.2.3 Análise Comparativa em Baixa e Alta Temperatura	88

4.3 TESTES CATALÍTICOS E AVALIAÇÃO CINÉTICA.....	92
4.3.1 Testes Cinéticos na Temperatura de 275°C	92
4.3.2 Testes Cinéticos na Temperatura de 300°C	100
4.3.3 Testes Cinéticos na Temperatura de 325°C	107
4.3.4 Testes Cinéticos na Temperatura de 350°C	114
4.4 MODELAGEM MECANÍSTICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS ..	121
4.4.1 Modelagem das Taxas Intrínsecas de Formação de Metano por Lei de Potências e Determinação da Energia Aparente de Ativação e Ordens Parciais Aparentes de Reação.....	121
4.4.2 Modelos Cinéticos Fenomenológicos para a Metanação do CO ₂	131
4.4.3 Aplicação do Modelo LHHW IA	138
4.4.4 Aplicação do Modelo LHHW IB	141
4.4.5 Aplicação do Modelo LHHW IIA.....	143
4.4.6 Aplicação do Modelo LHHW IIB	145
4.4.7 Aplicação do Modelos LHHW IIIA e IIIB	147
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	148
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS.....	151
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	152
CAPÍTULO 8 – APÊNDICES.....	165
APÊNDICE A - Teste de Detecção de Limitação no Transporte Externo	165
APÊNDICE B - Estabilização na Condição Padrão (Fluxo de 4% CO₂, 60% H₂, 36%N₂).....	166
APÊNDICE C - Taxas Intrínsecas de Formação de Água (TOFH₂O)	168
Temperatura: 275°C	169
Temperatura: 300°C	170
Temperatura: 325°C	171
Temperatura: 350°C	172

APÊNDICE D - Cromatogramas Típicos dos Componentes da Reação	173
Temperatura: 275°C	173
Temperatura: 300°C	175
Temperatura: 325°C	176
Temperatura: 350°C	177
APÊNDICE E - Tabelas das Taxas Intrínsecas e Pressões Parciais de H₂O, CH₄ e CO	180
APÊNDICE F – Desativação Relativa do Catalisador	188
APÊNDICE G - Derivação Matemática dos Modelos Cinéticos Fenomenológicos	189
Mecanismo I	189
Mecanismo II	193
Mecanismo III.....	197

LISTA DE FIGURAS

2. REVISÃO DA LITERATURA

- Figura 2.1:** Constantes de equilíbrio termodinâmico de reações possíveis num sistema com CO_x e H_2 (vide Tabela 1) em função da temperatura. Autoria de GAO et al. (2012).7
- Figura 2.2:** Efeito termodinâmico da pressão e temperatura sobre: a) conversão de CO_2 ; b) seletividade para o CH_4 ; c) rendimento de CH_4 . Autoria de GAO et al. (2012).8
- Figura 2.3:** Efeito da razão H_2/CO_2 sobre: (a) conversão de CO_2 ; (b) seletividade para CH_4 ; (c) rendimento de CH_4 ; (d) Carbono depositado. Autoria de GAO et al. (2012).8
- Figura 2.4:** Efeito termodinâmico da presença de vapor d'água na carga sobre: (a) conversão de CO_2 ; (b) seletividade para o CH_4 ; (c) rendimento de CH_4 . Autoria de GAO et al. (2012).9
- Figura 2.5:** Efeito da presença de CH_4 sobre: (a) conversão de CO ; (b) seletividade para CH_4 ; (c) rendimento de CH_4 ; (d) rendimento de carbono depositado. Autoria de GAO et al. (2012).10
- Figura 2.6:** Composições de equilíbrio na hidrogenação do CO_2 para $P_{\text{total}} = 1$ atm e razões H_2/CO_2 iguais a: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 3.5; (e) 4. Autoria de SU et al. (2016). ..11
- Figura 2.7:** Curva vulcano. Autoria de BOND (1987).12
- Figura 2.8:** Configurações eletrônicas do Ni, Rh e Ru, metais mais ativos na metanação do CO_2 . Fonte: Tabela periódica dinâmica. Disponível em: <https://www.ptable.com/?lang=pt>.13
- Figura 2.9:** Atividades de catalisadores de Ni suportados em redes de SiO_2 e Al_2O_3 em regime de estado estacionário e $\text{GHVS} = 50000$ ml/(g*h). Autoria de AZIZ et al (2014).15
- Figura 2.10:** Efeito do suporte e dispersão de Ni sobre o TON de metano e monóxido de carbono. Autoria de VANCE et al. (1983).16
- Figura 2.11:** Catalisadores estruturados de aço inoxidável recobertos com $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 (agente aderente). Autoria de DANACI et al. (2016).19
- Figura 2.12:** Atividade e seletividade de catalisadores $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/TiO_2 e Ni/MgO de mesmo teor de Ni na metanação no CO_2 . Autoria de TADA et al. (2012).20
- Figura 2.13:** Testes de TPSR avaliando o efeito do tamanho médio de partícula (teor de Ru) e temperatura sobre (a) conversão de CO_2 , (b) rendimento de CO e (c) rendimento de CH_4 . Autoria de KWAK et al. (2013).23

Figura 2.14: Efeito do metal sobre (a) conversão de CO ₂ ; (b) seletividade de catalisadores com 0,5% do metal suportado em TiO ₂ . Autoria de PANAGIOTOPOULOU (2017). ..24	24
Figura 2.15: Efeito direto do tamanho de partícula do catalisador sobre a taxa normalizada de metano. Autoria de PANAGIOTOPOULOU (2017).....25	25
Figura 2.16: Diagrama de energia potencial por DFT para mecanismos I, II e III em catalisadores de Ni. Autoria de REN <i>et al.</i> (2015).33	33
Figura 2.17: Estrutura dos estados iniciais, de transição e finais das rotas I e II e diagrama de potencial para formação do intermediário CO. Autoria de REN <i>et al.</i> (2015).33	33
Figura 2.18: Possível mecanismo da metanação do CO ₂ sobre Ni/MSM por meio de vacâncias de oxigênio (A) e ilustração do fenômeno de <i>spillover</i> (ou derramamento) de hidrogênio (B). Autorias de AZIZ <i>et al.</i> (2014) e YOUNAS <i>et al.</i> (2016).34	34
Figura 2.19: Mecanismo proposto por ASHOK <i>et al.</i> (2017).....35	35
Figura 2.20: Possíveis mecanismos da metanação do CO ₂ propostos por PAN <i>et al.</i> (2014) para catalisadores de 7%Ni/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂ e 7%Ni/ γ -Al ₂ O ₃36	36
Figura 2.21: Perfis de reação e energias de barreira para ativação do CO ₂ na rota mecanística que envolve: (A) sua adsorção dissociativa na presença de H ₂ ; (B) a formação de formiato na geração do intermediário CO. Autoria de SCHLEXER <i>et al.</i> (2017).38	38
Figura 2.22: Diagrama de potencial de mecanismos analisados por AVANESIAN <i>et al.</i> (2016) em Ru(0001). A rota em verde é termodinamicamente mais favorável.42	42
Figura 2.23: Testes de detecção de ausência de limitações nos fenômenos de transporte externo. (A) Dados de autoria de MIGUEL <i>et al.</i> (2018): T = 350°C, H ₂ /CO ₂ = 4, P = 1 atm. (B) Dados de autoria de FALBO <i>et al.</i> (2018): T = 310°C, P = 1 atm, H ₂ /CO ₂ = 4.44	44

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Figura 3.1: Fotos da unidade reacional e cromatógrafo (INT, 2018).....53	53
Figura 3.2: Interior da unidade reacional e reator (INT, 2018).....53	53

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 4.1: Difractogramas obtidos para: (A) sílica e (B) precursor 0,8%RuO ₂ /SiO ₂67	67
Figura 4.2: Perfil de TPR do precursor RuO ₂ /SiO ₂68	68
Figura 4.3: Isoterma de fisissorção de N ₂ a -196°C sobre SiO ₂69	69
Figura 4.4: Isoterma de fisissorção de N ₂ a -196°C sobre RuO ₂ /SiO ₂69	69
Figura 4.5: Micrografias obtidas por MET em modo transmissão. As partículas de Ru metálico estão contrastadas em tom escuro dos grânulos de sílica. Na imagem a direita,	

observa-se na maior partícula o alinhamento dos átomos de rutênio que constituem os planos cristalográficos da nanopartícula.	70
Figura 4.6: Micrografias de MET em modo varredura (STEM). As nanopartículas de Ru metálico estão contrastadas em tom mais claro que os grânulos de sílica.	71
Figura 4.7: Distribuição dimensional das partículas de Ru metálico suportadas em SiO ₂	72
Figura 4.8: Isotermas de quimissorção de CO sobre Ru/SiO ₂ a 35°C.	74
Figura 4.9: Isotermas de quimissorção de H ₂ sobre Ru/SiO ₂ a 35°C.	75
Figura 4.10: (A) Perfil de TGA precursor RuO ₂ /SiO ₂ submetido à análise termogravimétrica sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético (20% (v/v) de O ₂ ; 80% (v/v) de N ₂); (B) Curva de calorimetria diferencial de varredura da mesma amostra.	78
Figura 4.11: (A) Perfil de TGA catalisador usado (Ru/SiO ₂) avaliado na reação de hidrogenação do CO ₂ a 275°C por 74 h e submetido à TGA sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético. (B) Curva de calorimetria diferencial de varredura da mesma amostra.	79
Figura 4.12: Espectro de DRIFTS sob fluxo de CO ₂ + He.	80
Figura 4.13: Mapas de potencial eletrostático das moléculas de CO ₂ (esquerda) e bicarbonato (direita). Regiões azuis escuras possuem carga resultante positiva, enquanto as vermelhas escuras possuem carga resultante negativa. Autoria de ZHAO <i>et al.</i> (2015) e SHUSTERMAN e SHUSTERMAN (1997).	83
Figura 4.14: Espectro de DRIFTS sob fluxo de CO ₂ + H ₂ + He.	86
Figura 4.15: Comparação dos espectros de DRIFTS sob fluxo de CO ₂ + He e CO ₂ + H ₂ + He a 150°C.	88
Figura 4.16: Comparação dos espectros de DRIFTS sob fluxo de CO ₂ + He e CO ₂ + H ₂ + He a 350°C.	90
Figura 4.17: TOFs de CH ₄ a 275°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	92
Figura 4.18: TOFs de CH ₄ a 275°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	92
Figura 4.19: Conversões de CO ₂ a 275°C em condições isobáricas de H ₂	93
Figura 4.20: Conversões de CO ₂ a 275°C em condições isobáricas de CO ₂	93
Figura 4.21: Superfície de resposta para a TOFCH ₄ a 275°C. Ajuste com R = 0,981...95	95
Figura 4.22: TOFs de CO a 275°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	96

Figura 4.23: TOFs de CO a 275°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	96
Figura 4.24: Superfície de resposta para a TOFCO a 275°C. Ajuste com R = 0,552.	98
Figura 4.25: Seletividades a 275°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.....	99
Figura 4.26: TOFs de CH ₄ a 300°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	100
Figura 4.27: TOFs de CH ₄ a 300°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	100
Figura 4.28: TOFs de CO a 300°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	101
Figura 4.29: TOFs de CO a 300°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	101
Figura 4.30: Conversões de CO ₂ a 300°C em condições isobáricas de H ₂	102
Figura 4.31: Conversões de CO ₂ a 300°C em condições isobáricas de CO ₂	102
Figura 4.32: Superfície de resposta para a TOFCH ₄ a 300°C. Ajuste com R = 0,978.	104
Figura 4.33: Superfície de resposta para a TOFCO a 300°C. Ajuste com R = 0,936.	105
Figura 4.34: Seletividades a 300°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.....	106
Figura 4.35: TOFs de CH ₄ a 325°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	107
Figura 4.36: TOFs de CH ₄ a 325°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	107
Figura 4.37: TOFs de CO a 325°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	108
Figura 4.38: TOFs de CO a 325°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	108
Figura 4.39: Conversões de CO ₂ a 325°C em condições isobáricas de H ₂	109
Figura 4.40: Conversões de CO ₂ a 325°C em condições isobáricas de CO ₂	109
Figura 4.41: Superfície de resposta para a TOFCH ₄ a 325°C. Ajuste com R = 0,903.	111
Figura 4.42: Superfície de resposta para a TOFCO a 325°C. Ajuste com R = 0,952.	112
Figura 4.43: Seletividades a 325°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.....	113

Figura 4.44: TOFs de CH ₄ a 350°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	114
Figura 4.45: TOFs de CH ₄ a 350°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	114
Figura 4.46: TOFs de CH ₄ a 350°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	115
Figura 4.47: TOFs de CO a 350°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	115
Figura 4.48: Conversões de CO ₂ a 350°C em condições isobáricas de H ₂ .	116
Figura 4.49: Conversões de CO ₂ a 350°C em condições isobáricas de CO ₂ .	116
Figura 4.50: Superfície de resposta para a TOFCH ₄ a 350°C. Ajuste com R = 0,886.	118
Figura 4.51: Superfície de resposta para a TOFCO a 350°C. Ajuste com R = 0,966.	119
Figura 4.52: Seletividades a 350°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.	120
Figura 4.53: Plot de Arrhenius para a taxa intrínseca de formação de CH ₄ sobre o catalisador Ru/SiO ₂ nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C (548,15 K a 623,15 K).	122
Figura 4.54: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 275°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 275°C.	125
Figura 4.55: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 300°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 300°C.	126
Figura 4.56: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 325°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 325°C.	127
Figura 4.57: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 350°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 350°C.	128
Figura 4.58: Esquema das rotas mecanísticas propostas neste trabalho, pautadas nos dados experimentais de DRIFTS e testes cinéticos.	131
Figura 4.59: Esquema das rota mecanísticas bicarbonato-formiato, na qual o CO não é intermediário na formação de metano.	136

Figura 4.60: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IA e valores observados em cada temperatura explorada.	138
Figura 4.61: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IB e valores observados em cada temperatura explorada.	141
Figura 4.62: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IIA e valores observados em cada temperatura explorada.	143
Figura 4.63: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IIB e valores observados em cada temperatura explorada.	145

APÊNDICES

Figura A.1: Teste de detecção de limitação difusional externa após estabilização da conversão durante uma noite em cada condição.	165
Figura A.2: Evolução da conversão do CO ₂ ao longo dos testes catalíticos de estabilização na condição padrão.	166
Figura A.3: Evolução das frações molares dos componentes de entrada ao longo da estabilização do catalisador.	167
Figura A.4: Evolução das frações molares dos produtos durante a estabilização do catalisador a 275°C.	167
Figura A.5: TOFs de H ₂ O a 275°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	169
Figura A.6: TOFs de H ₂ O a 275°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	169
Figura A.7: TOFs de H ₂ O a 300°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	170
Figura A.8: TOFs de H ₂ O a 300°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	170
Figura A.9: TOFs de H ₂ O a 325°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	171
Figura A.10: TOFs de H ₂ O a 325°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	171
Figura A.11: TOFs de H ₂ O a 350°C em condições isobáricas de CO ₂ e estado estacionário.	172
Figura A.12: TOFs de H ₂ O a 350°C em condições isobáricas de H ₂ e estado estacionário.	172

Figura A.13.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 275°C.	173
Figura A.14: Região entre os tempos de retenção 0,6 e 1,4 min do cromatograma do canal 1 na condição experimental 6 a 275°C.	174
Figura A.15.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 300°C.	175
Figura A.16.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 325°C.	176
Figura A.17.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 350°C.	177
Figura A.18.A: Cromatograma do canal 1 na condição experimental 6 a 350°C.	178
Figura A.19: Evolução da desativação temporal do catalisador em cada temperatura.	188

LISTA DE TABELAS

2. REVISÃO DA LITERATURA

Tabela 2.1: Reações num sistema contendo CO _x e H ₂ . Adaptado de GAO <i>et al.</i> (2012).	6
Tabela 2.2: Mecanismo para a metanação do CO ₂ em 3%Ni/SiO ₂ proposto por WEATHERBEE e BARTHOLOMEW, 1982.....	29
Tabela 2.3: Mecanismo para a metanação do CO ₂ em NiAl(O) _x sugerido por KOSCHANY <i>et al.</i> (2016).	30
Tabela 2.4: Mecanismos I e II para a metanação do CO ₂ em Ni(111), estudados por REN <i>et al.</i> (2015), envolvendo o intermediário CO*.....	32
Tabela 2.5: Mecanismo III para a metanação do CO ₂ em Ni(111), estudado por REN <i>et al.</i> (2015), não envolvendo o intermediário CO*.....	32
Tabela 2.6: Mecanismo para a metanação do CO ₂ em Ru/TiO ₂ proposto por PRAIRIE <i>et al.</i> (1991).	37
Tabela 2.7: Mecanismo sugerido por AKAMARU <i>et al.</i> (2014) para catalisadores de Ru/TiO ₂	40
Tabela 2.8: Mecanismo I proposto por WANG <i>et al.</i> (2016) para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	41
Tabela 2.9: Mecanismo II proposto por WANG <i>et al.</i> (2016) para catalisadores de Ru/Al ₂ O ₃	41
Tabela 2.10: Condições operacionais trabalhadas por outros autores na coleta de dados cinéticos da reação de metanação do CO ₂	43
Tabela 2.11: Critérios de detecção de ausência de efeitos de limitação nos fenômenos de transporte em estudos cinéticos. Adaptado de MIGUEL <i>et al.</i> (2018).....	43
Tabela 2.12: Algumas equações de taxa propostas na literatura para a metanação do CO ₂	45

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 3.1: Condições experimentais de carga de reagentes na execução da DRIFTS.	52
Tabela 3.2: Relação entre a temperatura de reação, a massa de catalisador e o tempo espacial para fornecimento de conversões de CO ₂ inferiores a 15%.	54
Tabela 3.3: Planejamento experimental de determinação das taxas.....	56
Tabela 3.4: Esquema exemplificativo da condução dos testes cinéticos em ordem aleatória numa determinada temperatura fixa para a correção da desativação.....	59

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 4.1: Resultados da Fisissorção de N ₂ para o suporte e o precursor calcinado....	69
Tabela 4.2: Comparação entre tamanhos médios e dispersão de partículas de rutênio em catalisadores de diferentes trabalhos.	72
Tabela 4.3: Informações fornecidas pela quimissorção de H ₂ e CO no catalisador.....	74
Tabela 4.4: Bandas de absorção obtidas na DRIFTS sob fluxo de CO ₂ + He.....	81
Tabela 4.5: Dados da estimação de parâmetros para o modelo de lei de potências por meio da minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados.	122
Tabela 4.6: Matrizes de covariâncias paramétricas em cada temperatura.....	123
Tabela 4.7: Intervalos de confiança dos parâmetros para nível de confiança de 95%.	123
Tabela 4.8: Matrizes de correlações paramétricas em cada temperatura.	124
Tabela 4.9: Ordens parciais aparentes e energia aparente de ativação da metanação do CO ₂ , empregando expressões de taxa na forma de lei de potências.....	129
Tabela 4.10: Mecanismo I - Rota de dissociação do CO ₂ ; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	132
Tabela 4.11: Mecanismo II - Rota de bicarbonato-formiato-CO; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	134
Tabela 4.12: Mecanismo III - Rota de bicarbonato-formiato; CO* não é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	136
Tabela 4.13: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IA em todas as temperaturas.....	138
Tabela 4.14: Matriz de covariâncias paramétricas do modelo IA a 275°C.	139
Tabela 4.15: Intervalos de confiância dos parâmetros do modelo IA a 275°C para nível de confiança de 95%.....	140
Tabela 4.16: Matriz de correlações paramétricas do modelo IA a 275°C.	140
Tabela 4.17: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IB em todas as temperaturas.....	141
Tabela 4.18: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IIA em todas as temperaturas.....	143
Tabela 4.19: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IIB em todas as temperaturas.....	145
Tabela 4.20: Matriz de covariâncias paramétricas do modelo IIB a 275°C.....	146
Tabela 4.21: Intervalos de confiância dos parâmetros do modelo IIB a 275°C para nível de confiança de 95%.....	146

Tabela 4.22: Matriz de correlações paramétricas do modelo IIB a 275°C.....	146
--	-----

APÊNDICES

Tabela A.1: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 275°C.....	180
Tabela A.2: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 275°C.....	181
Tabela A.3: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 300°C.....	182
Tabela A.4: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 300°C.....	183
Tabela A.5: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 325°C.....	184
Tabela A.6: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 325°C.....	185
Tabela A.7: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 350°C.....	186
Tabela A.8: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 350°C.....	187
Tabela A.9: Mecanismo I - Rota de dissociação do CO ₂ ; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	189
Tabela A.10: Mecanismo II - Rota de bicarbonato-formiato-CO; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	193
Tabela A.11: Mecanismo III - Rota de bicarbonato-formiato; CO* não é intermediário reativo direto na formação de CH ₄	197

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

A modernização e otimização dos processos que visam o bem-estar das pessoas ou usufruto econômico, sejam eles de natureza social ou tecnológica, apresentam-se como uma série de desafios a serem solucionados. Em especial, os processos químicos industriais se deparam com diferentes situações que demandam o desenvolvimento e aprimoramento de novas tecnologias, além recursos humanos, materiais e financeiros. Sendo uma área diretamente ligada à atividade industrial, a catálise heterogênea tem buscado contribuir no desenvolvimento de tecnologias que possam auxiliar na construção de um mundo mais sustentável, acompanhando e preocupando-se com as atuais questões ambientais e energéticas que, não somente têm sido difundidas pelos meios de informação comuns e científicos, mas realmente experimentadas numa escala global.

Atualmente, os processos catalíticos industriais devem atender às exigências ambientais, como resultado do reconhecimento do impacto que suas atividades causam ao meio-ambiente e, em primeira análise, à manutenção da vida no planeta. Em especial, tais exigências dizem respeito às reduções das emissões atmosféricas de CO_x , NO_x e SO_x . Além disso, muito tem se pesquisado acerca de fontes alternativas de carbono/energia junto ao petróleo e carvão. Dentre elas, está o gás natural (GN) que, apesar de não-renovável, é relativamente abundante e tem um espaço consolidado no cenário energético global. Por outro lado, a biomassa, o biogás e alguns tipos de resíduos (co-produtos de processamento, exemplo: glicerina) adquiriram importância central no desenvolvimento de tecnologias renováveis e limpas, salientando-se a produção de hidrogênio e gás de síntese por reforma a vapor, gaseificação da biomassa, a produção de biodiesel, etanol e outros álcoois combustíveis por catálise enzimática e heterogênea, entre outras.

O dióxido de carbono propriamente dito tem sido objeto de estudo científico por ser um gás causador de efeito estufa. Enquanto a diminuição da emissão desse gás é recomendada, seja na indústria química ou pelos escapamentos de veículos de transporte, muitos pesquisadores científicos veem nele a possibilidade de transformação em compostos químicos de interesse industrial de maior valor agregado. Existem reportados na literatura diversos trabalhos nos quais o CO_2 é cataliticamente, fotocataliticamente e eletrocataliticamente convertido a outros compostos de maior valor agregado, entre eles

o metanol, etanol e hidrocarbonetos (KUSAMA *et al.*, 1996; LIU *et al.*, 2009; YUAN e XU, 2015; HU *et al.*, 2013; RAZZAQ *et al.*, 2017; SAEIDI *et al.*, 2014; JADHAV *et al.*, 2014; BAHRUJI *et al.*, 2016).

Neste contexto de sofisticação das tecnologias catalíticas, o gás natural e o biogás possuem importância especial para este trabalho. Ambos são majoritariamente constituídos de metano, o qual é um *commodity* combustível altamente eficiente e versátil, empregado na geração de energia elétrica e chamas, utilidades estas com alta e crescente demanda pelos setores industrial, comercial e residencial. Em virtude disso, os potenciais energéticos do GN e do biogás já são conhecidos de longa data e há diversos estudos que objetivam aumentar a eficiência de seus processamento e aplicabilidade. Uma delas reside na efetiva retirada dos contaminantes que possam estar presentes. O dióxido de carbono é um dos compostos indesejáveis, o qual, após ser retirado e neutralizado em torres de absorção com aminas, é normalmente descartado ao ambiente pela maioria das UPGN (unidades de processamento de gás natural) (KUNERT *et al.*, 2007; ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, OFFICE OF OIL AND GAS, 2006).

Entretanto, para unidades que fazem o tratamento de gás natural (ou biogás) com maiores concentrações de CO₂, como aquele proveniente do pré-sal (ALMEIDA, 2017), a retirada do CO₂ pode ser uma etapa relativamente onerosa e sua emissão em grandes quantidades gera inconvenientes impactos ambientais. Informações do Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (IBP), juntamente com a Pré-Sal Petróleo S.A. (PPSA), apontam a separação eficiente do CO₂ e H₂S como um desafio no aproveitamento do gás natural, ao mesmo tempo que também indica o grande potencial econômico relacionado ao CO₂ por métodos de EOR (Enhanced Oil Recovery) (PRÉ SAL PETRÓLEO, S.A., 2016).

No caso do CO₂ presente no gás natural ou biogás, vislumbra-se como potencialmente interessante sua conversão (hidrogenação) a metano, o qual é o constituinte responsável pelos seus valores energéticos. A hidrogenação do CO₂ surge como uma boa opção de aplicação tecnológica ao dióxido de carbono, não somente para complementar o potencial energético do gás natural convencional ou do biogás com a produção de metano ou outros hidrocarbonetos sintéticos, mas também para valorizar e estimular o desenvolvimento de tecnologias para a captura, separação e utilização do CO₂ como unidade básica de síntese química, bem como proporcionar uma alternativa de

geração e armazenamento de energia renovável em diversos processos industriais que intrinsecamente emitem CO₂.

A hidrogenação do dióxido de carbono a metano é conhecida desde Sabatier (1902) e inclusive leva seu nome, mas foi nas décadas de 70, 80 e 90 que passou a ser investigada com maior interesse, devido à crise do petróleo e à preocupação ambiental. Sabe-se que é uma reação termodinamicamente viável em baixas temperaturas ($\Delta G_{298\text{ K}} = -114\text{ kJ/mol}$), contudo envolve a transferência de 8 elétrons e possui resistências cinéticas, assim o uso de um catalisador é imprescindível (WANG *et al.*, 2011). O níquel suportado é o mais estudado, por ser barato e razoavelmente ativo e seletivo, porém os metais nobres rutênio e ródio são os mais ativos conhecidos. Atualmente, esforços têm sido direcionados para a clarificação do mecanismo da reação e formulação de melhores catalisadores, assim como para o projeto de novos reatores.

Apesar de promissora, a metanação do CO₂ se depara com uma série de desafios científicos e tecnológicos. Quanto aos catalisadores, AZIZ e colaboradores (2015) destacam que as pesquisas devem se direcionar a entender melhor a interação entre suporte, promotores e fase(s) ativa(s). Também sugerem a otimização das condições de síntese, de forma a melhorar a atividade e estabilidade dos catalisadores de níquel, que seriam os mais economicamente viáveis para operação num processo industrial. O entendimento fundamental do mecanismo da reação a nível molecular também precisa ser consolidado, elucidando o papel de cada componente do catalisador (metal e suporte), a influência e sensibilidade aos sítios básicos, de aspectos texturais e do tamanho de partícula metálica. Estimula-se também a condução de estudos cinéticos em condições mais eficientes e praticáveis no ponto de vista da realidade industrial, sob maiores pressões e concentrações de CO₂ e H₂.

Por outro lado, deve-se garantir a oferta de gás hidrogênio e avançar no aprimoramento das tecnologias que visam sua obtenção. O H₂ tem sido obtido industrialmente em reações de reforma catalítica à vapor ou seca de hidrocarbonetos, porém a metanação será melhor validada se o hidrogênio passar a ser gerado majoritariamente a partir de processos renováveis, como eletrólise da água, gaseificação de biomassa, reforma de bioálcoois e resíduos processuais como a glicerina. Novos processos de decomposição da molécula de água em H₂ e O₂, como fotoeletrólise, biofotólise e radiólise, também já estão sendo investigados.

Outro grande desafio é o projeto de reatores adequados para grandes escalas com devido controle de temperatura da reação. A reação é bastante exotérmica e o calor liberado acelera a sinterização do catalisador. Ademais, a conversão de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura e aumenta com o aumento da pressão, portanto, a reação deve ser idealmente conduzida em baixas temperaturas e altas pressões (GAO *et al.*, 2012)

A implementação de um processo de metanação em maior escala ainda precisa de investimento corporativo e técnico. Uma unidade de metanação alimentada com H₂ e CO₂ proveniente de fontes renováveis é incluída no conceito *Power-to-Gas* (PtG), o qual é apenas um modelo. Contudo, existem alguns empreendimentos na Alemanha que demonstram a possibilidade de geração de gás natural sintético (SNG) por metanação de CO₂ em plantas-piloto do tipo *Power-to-Methane*. Uma delas, da empresa Etogas e localizada em Wertle, possui capacidade energética de 6,3 MW e fornece metano para a Audi. Uma vantagem é que a distribuição de SNG poderia ser feita na malha de dutos já construída para o gás natural convencional, a qual deve se expandir nas próximas décadas (FRONTERA *et al.*, 2017).

1.2 OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo geral desse trabalho é investigar a cinética da hidrogenação/metanação do CO₂ no catalisador Ru/SiO₂ por meio da obtenção de dados experimentais de taxa intrínseca de formação de metano, monóxido de carbono e água em diferentes temperaturas, abordando e avaliando possíveis mecanismos e modelos matemáticos microcinéticos que, com sucesso, sejam fenomenológica, experimental e estatisticamente consistentes e representativos dos dados de taxa intrínseca de metano na faixa experimental explorada.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA

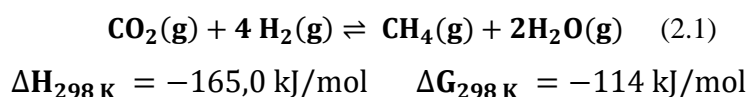
2.1 FUNDAMENTOS DA HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂

Na literatura, grande parte das informações sobre tecnologias de conversão química do CO₂ são relacionadas à obtenção de dois compostos principais: o metano e o metanol. Ambos são produtos simples e de alto valor agregado, gerados em reações de hidrogenação do CO₂ sobre catalisadores heterogêneos. Há reportados também processos de síntese de hidrocarbonetos maiores, via reações de Fisher-Tropsch, já bem estabelecidas para conversão de CO presente no gás de síntese (DAVIS, 2001). A seletividade para cada produto depende do tipo de catalisador e das condições empregadas (temperatura, razão H₂/CO₂).

Os catalisadores são constituídos por metais suportados, uma vez que propriedades metálicas (adsorvidade, condutividade, eletrofilidade) favorecem as interações eletrônicas em reações de hidrogenação (BOND, 1987). Tipicamente, catalisadores suportados à base Ni ou metais nobres como Ru, Rh, Pt são mais seletivos à produção de metano, enquanto que catalisadores possuindo Pd, Zn e Cu levam ao metanol (FRONTERA *et al.*, 2017; JADHAV *et al.*, 2014) Já as reações de Fisher-Tropsch são amplamente realizadas em catalisadores de Co e Fe (SAEIDI *et al.*, 2014). Esta dissertação aborda especificamente a reação de hidrogenação do CO₂ para a produção de CH₄, também denominada “metanação do CO₂”.

2.1.1 Análise Termodinâmica

A metanação do CO₂ é uma reação de hidrogenação exotérmica (Equação 2.1), reversível e termodinamicamente factível em condições ambientes. Em condições catalíticas, é tipicamente conduzida em temperaturas < 400°C (AZIZ *et al.*, 2015).



Em termos experimentais e mecanísticos, verifica-se que a metanação do CO₂ é precedida pela reação reversa de deslocamento gás-água (RWGSR) (do Inglês, *reverse water-gas shift reaction*), a qual é mostrada pela Equação 2.2. Entende-se que a formação

de CO é resultado de etapas elementares de ativação e redução parcial do CO₂ sobre os sítios catalíticos. A transformação mecanística do CO₂ será vista nas seções seguintes.



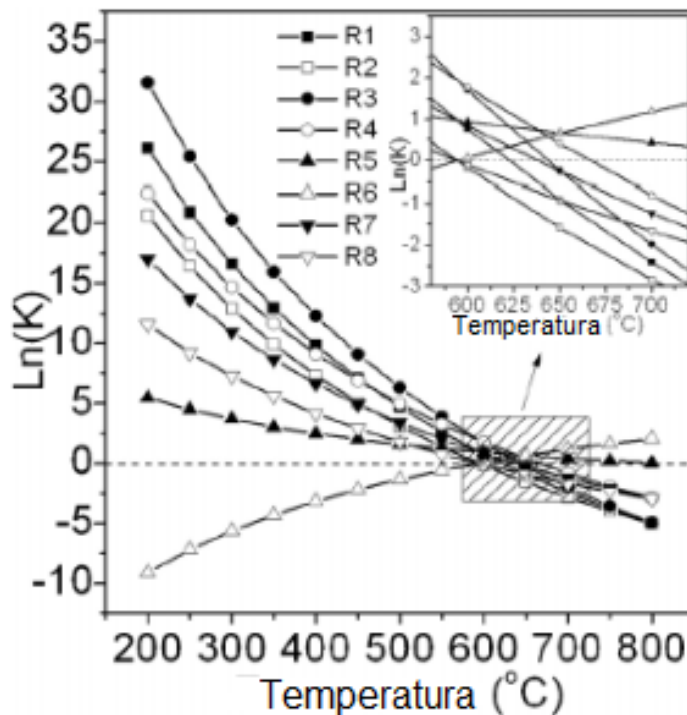
$$\Delta H_{298\text{K}} = +41,2 \text{ kJ/mol}$$

Na realidade, GAO e colaboradores (2012) mostram em um estudo termodinâmico que, dependendo da temperatura, uma variedade de reações pode ocorrer num meio reacional rico em hidrogênio e óxidos de carbono. As principais são evidenciadas na Tabela 2.1. Eles determinaram as constantes de equilíbrio em função da temperatura, as quais são graficamente mostradas pela Figura 2.1. Os autores aplicaram um método de minimização da energia de Gibbs do sistema e as constantes foram calculadas conforme a equação de van't Hoff (Equação 2.3). GHAIB *et al.* (2016) mostram que, assumida a hipótese de gases ideais, a constante de equilíbrio para a metanação pode ser escrita de acordo com a expressão geral dada pela Equação 2.4 (“y_i” corresponde à fração molar gasosa de i, P° à pressão padrão e P à pressão do sistema). Com exceção da RWGSR e de craqueamento térmico do metano, as outras reações são exotérmicas, logo, são suprimidas com o aumento da temperatura.

Tabela 2.1: Reações num sistema contendo CO_x e H₂. Adaptado de GAO *et al.* (2012).

Reação	Equação	$\Delta H_{298\text{K}}$	Descrição
R1	$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1	Metanação do CO
R2	$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165,0	Metanação do CO ₂
R3	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3	Reforma inversa do CH ₄
R4	$2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4	Reação de Boudouard
R5	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,2	Deslocamento gás-água
R5'	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,2	Reversa desloc. gás-água
R6	$\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2$	74,8	Craqueamento do metano
R7	$\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3	Redução do CO
R8	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-90,1	Redução do CO ₂
R9	$n \text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$	-	Fisher-Tropsch
R10	$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_x + n \text{H}_2\text{O}$	-	Fisher-Tropsch

Observa-se que para baixas temperaturas (< 400°C), a reação global de metanação (R2) é praticamente um processo irreversível; o aumento da temperatura gera irreversibilidade. Porém, a conversão total do CO₂ é dificultada pelas reações R3, R4 e R5, as quais têm esse gás como produto. Numa interpretação termodinâmica, a deposição de carbono advém principalmente da reação de Boudouard (R4), uma vez que sua $K_{\text{equilíbrio}}$ é bem maior que aquelas das reações R6, R7 e R8.



$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R}{RT^2} \quad (2.3)$$

$$K = \frac{y_{\text{CH}_4} * y_{\text{H}_2\text{O}}^2 \left(\frac{P^\circ}{P}\right)^2}{y_{\text{CO}_2} * y_{\text{H}_2}^4} \quad (2.4)$$

Figura 2.1: Constantes de equilíbrio termodinâmico de reações possíveis num sistema com CO_x e H₂ (vide Tabela 1) em função da temperatura. Autoria de GAO *et al.* (2012).

GAO *et al.* (2012) ainda analisaram os efeitos da pressão e temperatura, razão de alimentação H₂/CO₂ e presença de vapor d'água sobre a conversão de CO₂, seletividade ao CH₄ e rendimento de CH₄. Para a razão de alimentação estequiométrica com relação à reação de metanação, vê-se na Figura 2.2 que tanto a conversão do CO₂, como a seletividade para o CH₄ e seu rendimento aumentam para maiores pressões e diminuem para maiores temperaturas. Isso porque, além de ser exotérmica, a metanação reduz o volume total gasoso do sistema. Logo, pelo princípio de Le Chatelier, tem seu equilíbrio deslocado para os produtos com o aumento da pressão.

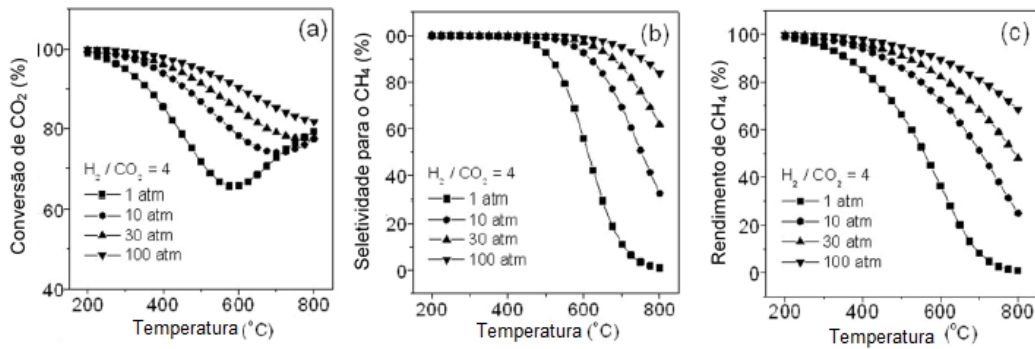


Figura 2.2: Efeito termodinâmico da pressão e temperatura sobre: a) conversão de CO_2 ; b) seletividade para o CH_4 ; c) rendimento de CH_4 . Autoria de GAO *et al.* (2012).

A Figura 2.3 traz os resultados de GAO *et al.* (2012) para o efeito da razão de alimentação H_2/CO_2 sobre os mesmos parâmetros anteriores, adicionado também o efeito sobre o rendimento de carbono depositado. Altas razões levaram à maiores conversões de CO_2 e seletividade à metanação em baixa pressão total (1 atm) e alta pressão total (30 atm). Da mesma forma, o rendimento de metano é naturalmente maior para altas razões H_2/CO_2 . Por outro lado, a deposição de carbono é diminuída para altas razões H_2/CO_2 . Assim, a fim de se maximizar o rendimento da reação, é apropriado empregar razões que sejam iguais ou superiores à razão estequiométrica ($\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4$).

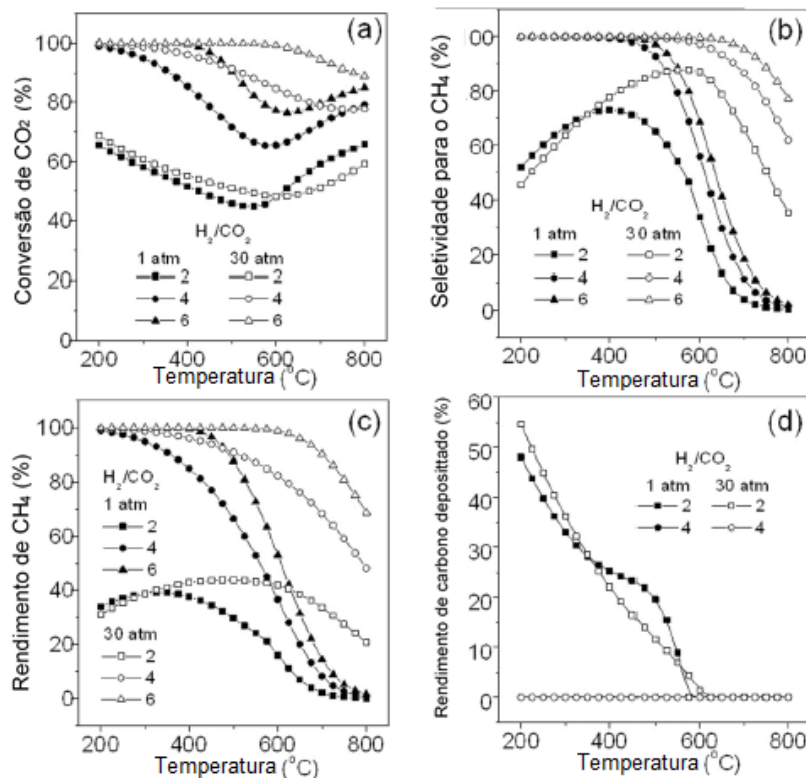


Figura 2.3: Efeito da razão H_2/CO_2 sobre: (a) conversão de CO_2 ; (b) seletividade para CH_4 ; (c) rendimento de CH_4 ; (d) Carbono depositado. Autoria de GAO *et al.* (2012).

Por fim, os autores avaliaram a influência da presença de água na alimentação de um reator de metanação. Eles argumentam que o vapor d'água tem capacidade de evitar a formação de coque em processos industriais e os resultados mostraram que realmente não há ou há pouca deposição do mesmo. Contudo, o vapor d'água também inibe a produção de metano, pois a H_2O como produto da metanação, assim irá deslocar o equilíbrio na direção dos reagentes (princípio de Le Chatelier). De fato, nas condições de presença de H_2O na alimentação, há depreciação da X_{CO_2} , do rendimento e seletividade à metanação (Figura 2.4).

Um outro composto alimentado que teria relevante influência no sistema é o próprio metano. O biogás e o gás natural, por exemplo, poderiam ser alimentados de forma bruta num sistema em larga escala e é esperado que o metano já presente na corrente de alimentação reduza o rendimento da reação. Apesar ter avaliado apenas para a metanação do CO , GAO *et al.* viram que, em baixas temperaturas, o aumento da concentração de metano adicional na carga causa pequenas variações na conversão do CO , seletividade e rendimento de metano, o qual ainda é alto para baixas temperaturas e altas pressões, mesmo a altas proporções de CH_4 ($H_2/CO_2/CH_4 = 3/1/5$) (Figura 2.5). Entretanto, acima de $400^\circ C$, a deposição de carbono aumenta significativamente para altas proporções de CH_4 , em virtude de seu craqueamento. Portanto, não seria recomendada uma grande razão de reciclo com altas proporções de CH_4 .

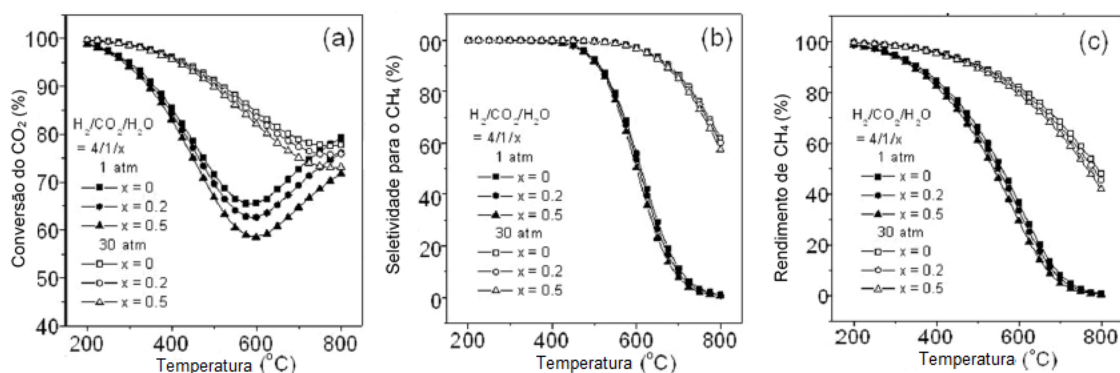


Figura 2.4: Efeito termodinâmico da presença de vapor d'água na carga sobre: (a) conversão de CO_2 ; (b) seletividade para o CH_4 ; (c) rendimento de CH_4 . Autoria de GAO *et al.* (2012).

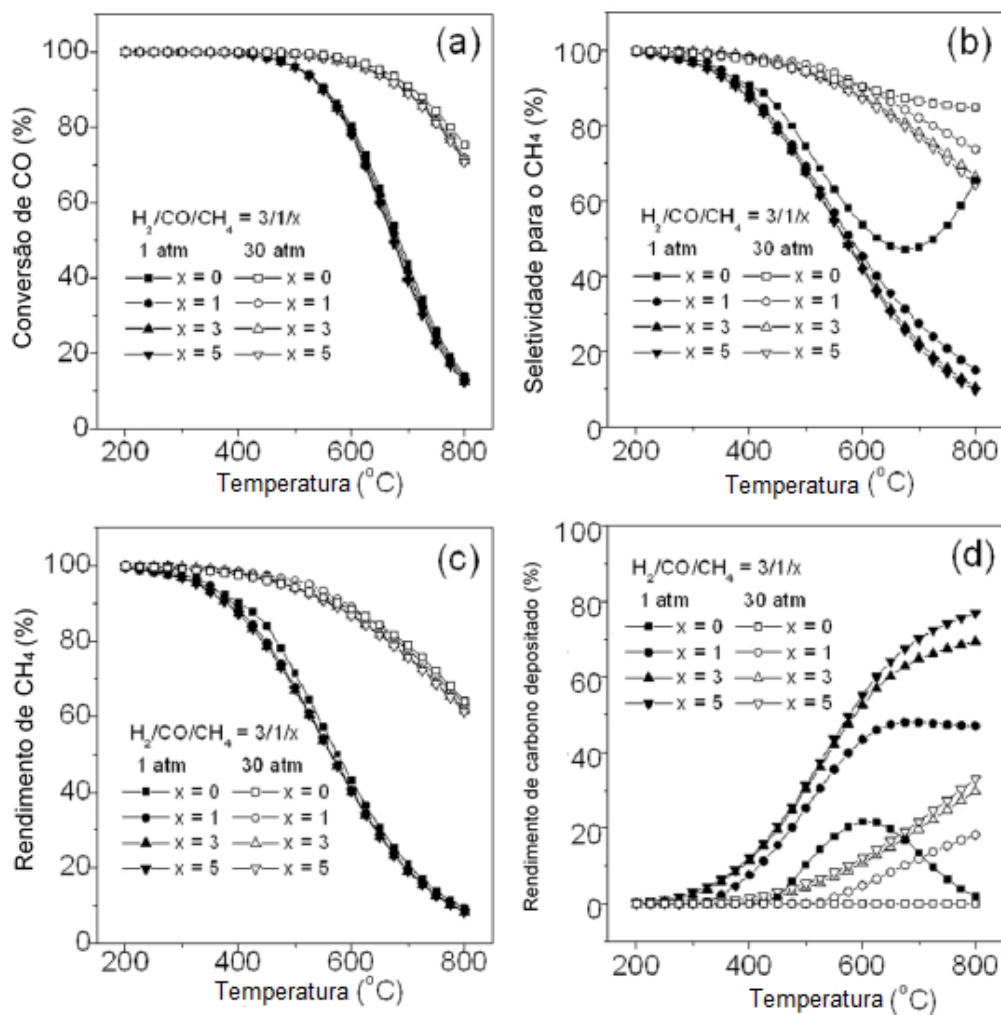


Figura 2.5: Efeito da presença de CH₄ sobre: (a) conversão de CO; (b) seletividade para CH₄; (c) rendimento de CH₄; (d) rendimento de carbono depositado. Autoria de GAO *et al.* (2012).

Em um artigo de revisão, SU *et al.* (2016) também avaliaram sistematicamente aspectos termodinâmicos da hidrogenação do CO₂ por um modelo de reator de Gibbs, iniciando com as espécies CO₂ e H₂ e permitindo a formação de quatro outras: CH₄, CO, H₂O e C. Considerando as reações de metanação do CO₂ e reversa de deslocamento gás-água, eles obtiveram perfis das frações molares de equilíbrio de cada componente na corrente de saída em função da temperatura e razão H₂/CO₂ numa pressão total de 1 atm. As curvas são mostradas pela Figura 2.6. Outras espécies presentes em concentrações traço foram desprezadas. Eles concluíram que, à medida que a temperatura aumenta, a formação de CO pela reação RWGS predomina como produto. Em concordância com GAO *et al.* (2012), eles observaram que aumentar a razão H₂/CO₂ tem efeito positivo no rendimento de metano.

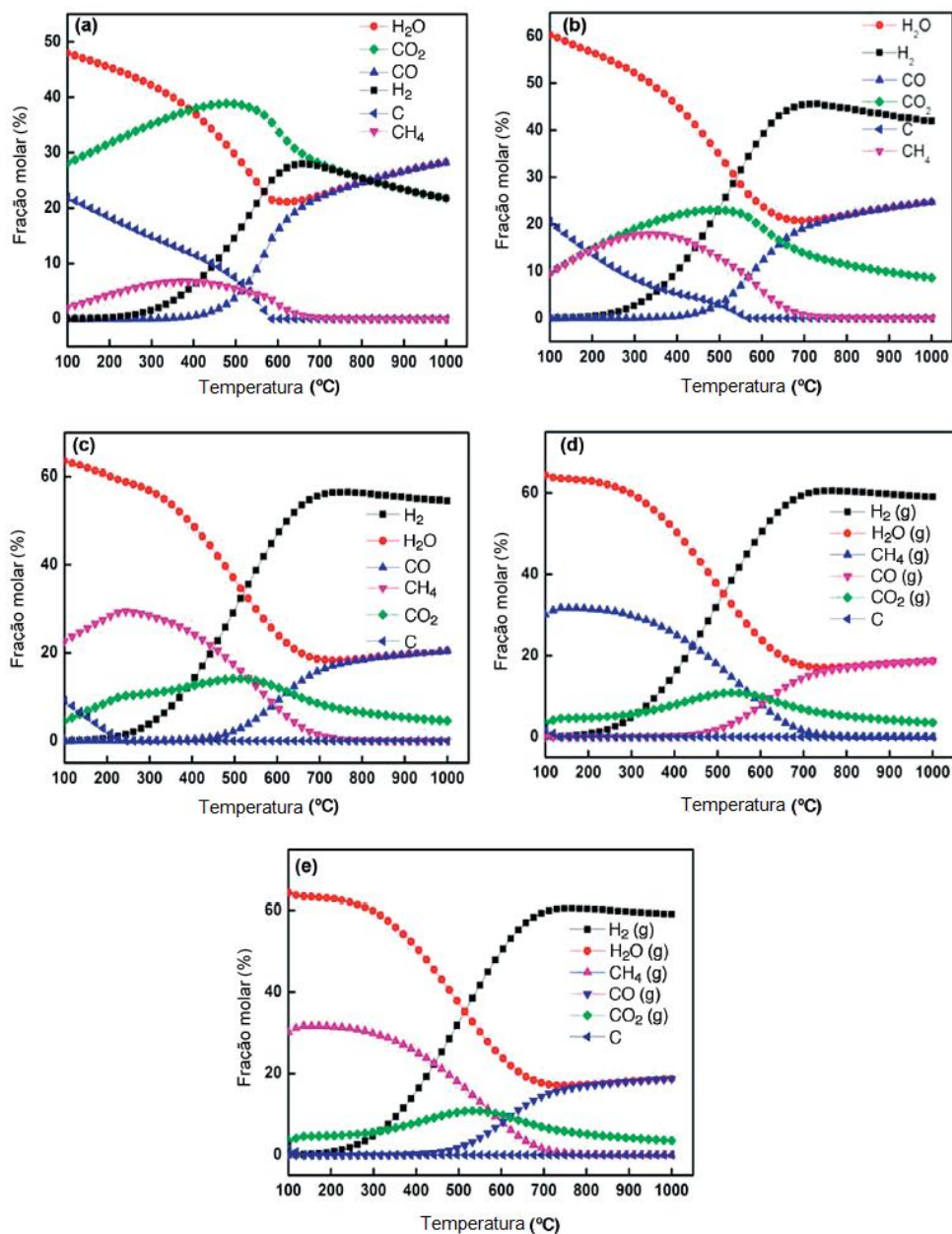


Figura 2.6: Composições de equilíbrio na hidrogenação do CO_2 para $P_{\text{total}} = 1$ atm e razões H_2/CO_2 iguais a: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 3.5; (e) 4. Autoria de SU *et al.* (2016).

SU *et al.* (2016) comentam que uma maior produção de metano será conseguida trabalhando-se com catalisadores que evitem as rotas reacionais de formação do CO e de coque, num regime operacional ótimo de reação que seja o mais distante possível do equilíbrio termodinâmico. Cinética e mecanisticamente, o catalisador deve ser capaz de acelerar a taxa de formação de metano, o que trata-se de desafio em menores temperaturas, uma vez que a performance catalítica normamente é mais alta para altas temperaturas. Impor grandes barreiras energéticas para a formação de produtos indesejados seria outra estratégia (SU *et al.*, 2016).

2.2 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂ E ASPECTOS CINÉTICO-MECANÍSTICOS

Os catalisadores mais comumente empregados na metanação do dióxido de carbono são aqueles constituídos por partículas dos metais Ni, Ru e Rh, suportadas em óxidos como Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, CeO₂ e ZrO₂, os quais são detentores de elevada área específica e porosidade (WANG e GONG, 2011). Tipicamente, esses catalisadores são preparados pela técnica de impregnação e a dispersão adequada do metal é uma propriedade fundamental para obtenção de atividade na reação. Os metais que atuam como boas fases ativas nas reações de hidrogenação obedecem o princípio de Sabatier, o qual diz que um catalisador heterogêneo deve ser capaz de interagir moderadamente com espécies reagentes e intermediárias, de forma a permitir a progressão da reação.

O princípio pode ser interpretado para metais de acordo com a força de adsorção das espécies reagentes (BOND, 1987). Um metal com orbital d de valência com baixa densidade eletrônica é eletrofílico ou um ácido de Lewis (tem tendência de preencher seu orbital d) e adsorve fortemente espécies gasosas, dificultando processos de dessorção. Já um metal com orbital d de valência mais preenchido é menos ávido por elétrons e interage mais fracamente com outras espécies. Em tais situações, a taxa de uma possível reação seria baixa. O princípio de Sabatier é graficamente representado pela curva vulcano (Figura 2.7). Os metais ativos possuem orbitais d de valência parcialmente preenchidos.

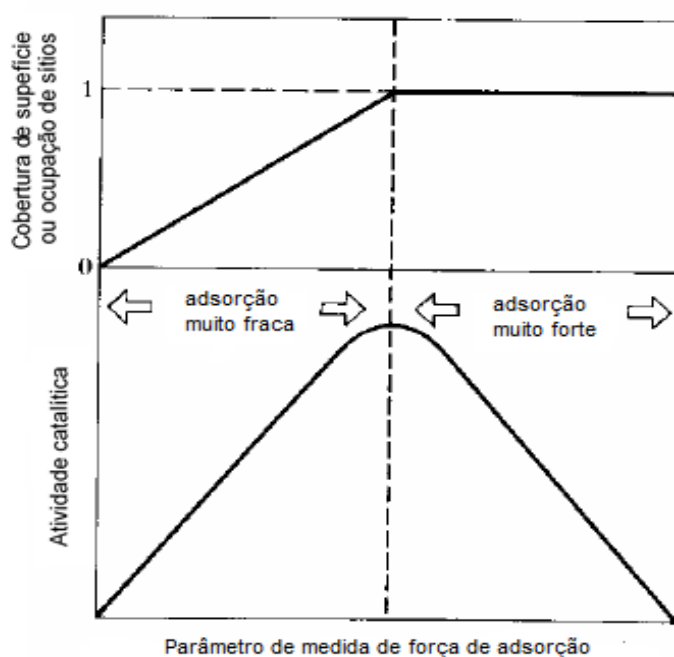


Figura 2.7: Curva vulcano. Autoria de BOND (1987).

Analisando trabalhos prévios na literatura, YOUNAS *et al.* (2016) fizeram um ranking de metais em ordem crescente de atividade, como segue: Ru > Rh > Ni > Fe > Co > Os > Pt > Ir > Mo > Pd > Pt > Au. Um ranking em ordem crescente para a seletividade também é relatado: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo > Ag > Au. Há controvérsias, pois, como citado no início da Seção 2.1, estudos reportam que o Ru, Rh e Ni são também os mais seletivos para metanação do CO₂. RONSCH *et al.* (2016) reporta rankings parecidos em sua revisão. Nas seções seguintes, serão revistos alguns trabalhos na literatura que destacam propriedades e desempenhos de catalisadores de Ni e Ru e alguns aspectos mecanísticos da reação de metanação do CO₂ em cada um deles.

2.2.1 Catalisadores de Níquel

O níquel é extensivamente estudado na hidrogenação do CO₂ a metano, pois é um metal economicamente acessível para possível implementação em escala industrial e apresenta elevada atividade e seletividade, similares às dos metais nobres Ru e Rh. Na catálise heterogênea, há uma tendência de desenvolvimento de materiais ativos compostos por elementos naturalmente abundantes e baratos, uma vez que os metais nobres, apesar de serem conhecidamente excelentes elementos catalisadores de reações de hidrogenação, são raros e caros. Afortunadamente, o níquel tem fácil acesso a outros estados de oxidação e estrutura cubica de face centrada (FCC), que é a mesma da maioria dos metais nobres. Adicionalmente, seu orbital d externo tem preenchimento eletrônico similar aqueles do Ru e Rh (ver Figura 2.8). Estas características tornam o Ni um elemento altamente ativo para a metanação, quimissorvendo as espécies H₂ e CO₂.

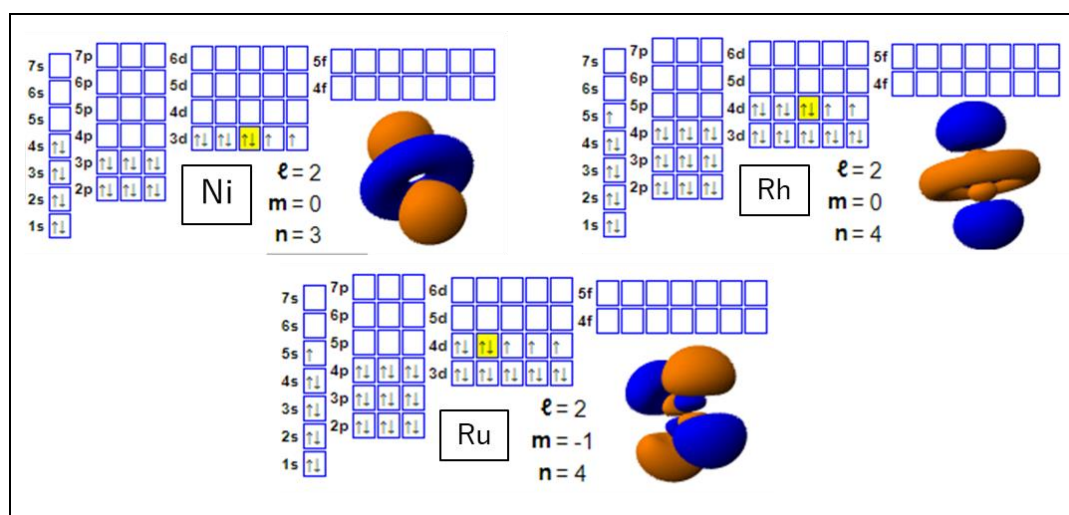


Figura 2.8: Configurações eletrônicas do Ni, Rh e Ru, metais mais ativos na metanação do CO₂. Fonte: Tabela periódica dinâmica. Disponível em: <https://www.ptable.com/?lang=pt>

Entretanto, enquanto os metais nobres (Ru, Rh) são ativos e estáveis em baixas temperaturas (200 a 500°C), o Ni sofre um processo de desativação por fortes interações com espécies CO adsorvidas nessas condições, além de sinterizar-se e oxidar-se facilmente em temperaturas maiores (GHAIB *et al.*, 2016) Por isso, muitos estudos têm tentado conferir estabilidade térmica e química ao catalisador de níquel através da inserção de um segundo metal promotor, tais como Mo, Fe, Zr, Ce, Co, Cu, La, Y e Mg e metais nobres (AZIZ *et al.*, 2015; RONSCH *et al.*, 2016).

Um dos estudos iniciais da metanação do CO₂ sobre catalisadores de Ni foi feito por WEATHERBEE e BARTHOLOMEW em 1981. Por meio de impregnação com excesso de solução de nitrato, eles prepararam um catalisador de Ni/SiO₂, com um teor de Ni relativamente baixo, 3%. Sob condições de regime cinético (transferências de massa e calor não-limitantes), este catalisador, com dispersão determinada por quimissorção de H₂ igual a 39% , área BET igual a 192 m²/g e raio de poro médio de 6 nm, forneceu *turnover numbers* (TON - número de moléculas produzidas ou consumidas por sítio ativo por segundo) para o metano iguais a 580, 2100 e 5000 nas temperaturas de 500 K, 525 K e 550 K, respectivamente. A pressão foi mantida em 140 kPa. O rendimento de metano variou entre 70 e 77%, sendo o CO o principal subproduto, cuja fração aumentava com o aumento da temperatura (9%, 15% e 25%, na ordem de temperatura citada acima). Foram detectadas pequenas quantidades de hidrocarbonetos com mais de 2 átomos de carbono formados por acoplamentos de espécies CH_x adsorvidas.

WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1981) também determinaram a energia de ativação da reação nesse catalisador por meio de um ajuste linear dos dados de TON e inverso temperatura pelo método dos mínimos quadrados e obtiveram 80 kJ/mol. Um dado relevante conseguido no trabalho se refere ao fato de que, a altas temperaturas, a taxa específica de metanação do CO é sempre maior que a do CO₂. Em condições isotérmicas, o *turnover number* de produção de CH₄ é independente da velocidade espacial, já os de produção de CO e consumo de CO₂ aumentam com o aumento da velocidade espacial. Isso sugeria que a produção de CO é aparentemente determinada por um fenômeno de equilíbrio, enquanto a produção de CH₄ é cineticamente controlada. O equilíbrio mencionado seria o da dessorção de espécies CO adsorvidas e originadas da adsorção dissociativa do CO₂.

AZIZ *et al.* (2014) estudaram a metanação do CO₂ em catalisadores com 5% de Ni suportado em nanopartículas de sílica mesoestruturadas (MSN) sob diferentes temperaturas, variando de 423 a 723 K. Outros suportes também foram testados: MCM-

41; SiO₂, zeólita HY e γ -Al₂O₃. O tamanho de cristalito diminuiu, de 19,8 a 9,9 nm, quando suportes mais porosos, isto é, com maior área específica, foram utilizados. Suportes com estrutura mais porosa (porosidade: MSN > MCM-41 > SiO₂ > HY) levam à deposição de partículas menores de Ni. A dispersão variou de 11,9% para Ni/MSN a 6,3% para Ni/ γ -Al₂O₃. Para o catalisador de Ni/MSN, isotermas de adsorção-dessorção de N₂ revelaram ser do tipo IV, com histerese do tipo H1, características de materiais mesoporosos com poros cilíndricos uniformes. Os outros materiais também apresentaram isotermas do tipo IV. O suporte de MSN apresentou maior área específica (1051 m²/g), porém a inserção do Ni resultou na diminuição da área para 879 m²/g, devido à substituição isomórfica de átomos de Ni na rede de sílica, cujas paredes se contraíram e poros expandiram.

Espectros de IR de adsorção de pirrol e testes de performance catalítica mostraram que o catalisador Ni/MSN teve maior atividade que os outros em todas as temperaturas (Figura 2.9), por causa da existência de porosidade intra e interpartícula, que facilitou o transporte de moléculas de reagentes e produtos e aumentou a dispersão de partículas de Ni. A alta basicidade ainda favoreceu a adsorção de CO₂ sobre o catalisador por interações ácido-base, (AZIZ *et al.*, 2014). Defeitos e vacâncias de oxigênio também pareceram contribuir na atividade. O catalisador demonstrou ser estável, seletivo à metanação (99,9%) e sofrer desativação desprezível.

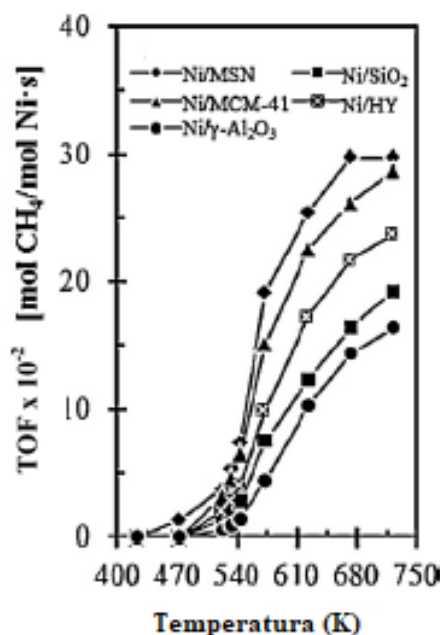


Figura 2.9: Atividades de catalisadores de Ni suportados em redes de SiO₂ e Al₂O₃ em regime de estado estacionário e GHVS = 50000 ml/(g*h). Autoria de AZIZ *et al* (2014).

A alumina e titânia têm sido usualmente empregadas como suporte de partículas de Ni. VANCE *et al.* (1983) determinaram TONs a 500, 525 e 550 K para catalisadores de Ni (não suportado), Ni/SiO₂ (dispersão = 39% e 16%), Ni/Al₂O₃ (dispersão = 9,9%) e Ni/TiO₂ (dispersão = 7,5%) e viram que a atividade e seletividade à metanação eram maiores na ordem Ni < Ni/SiO₂ < Ni/Al₂O₃ < Ni/TiO₂ (Figura 2.10). Portanto, suas evidências mostraram que partículas maiores (devido à menor dispersão) exibiram melhor desempenho para a hidrogenação.

Interações metal-suporte (maiores nos catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Ni/TiO₂) também tiveram efeito benéfico no desempenho catalítico para a metanação, fazendo com houvesse uma tendência de formação de espécies CO linearmente adsorvidas ou como subcarbonilas (duas ou mais moléculas de CO por átomo metálico superficial). As interações metal-suporte ocorrem por transferências eletrônicas estabelecidas entre o metal e o suporte (atraves de deslocamento da nuvem eletrônica) ou ainda por recobrimentos da partícula ativa por uma camada de suporte reduzido.

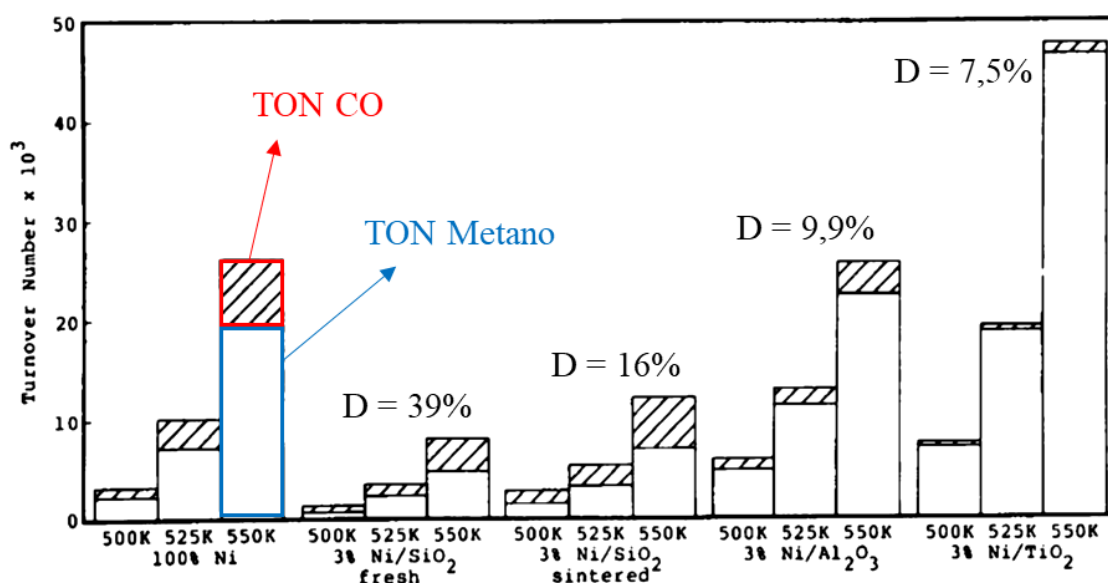


Figura 2.10: Efeito do suporte e dispersão de Ni sobre o TON de metano e monóxido de carbono. Autoria de VANCE *et al.* (1983).

Por outro lado, estudos de TPR-H₂ feitos por LE *et al.* (2017) forneceram resultados opostos aos de VANCE *et al.* (1983). Eles mostraram que partículas de NiO depositadas sobre a γ -Al₂O₃ durante a preparação interagem muito fortemente com a rede da alumina, dificultando sua redução a níquel metálico (ativação ineficiente). Dentre catalisadores com diferentes suportes (CeO₂, SiO₂, TiO₂, ZrO₂), o catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ exibiu o menor desempenho, provavelmente devido à redução incompleta do NiO e ao

efeito MSI (*strong metal-support interaction*). Suplementarmente, a energia de ativação da reação foi consideravelmente superior sobre o Ni/ γ -Al₂O₃ (153 kJ/mol). MOROYAMA *et al.* (2016) também observou comportamento catalítico inferior do Ni/Al₂O₃ se comparado a outros catalisadores de Ni com outros suportes e forneceu explicação similar. Nota-se assim que interações metal-suporte não podem ser muito intensas a ponto de inibir a ativação da fase metálica e a adsorção/ativação das espécies gasosas durante a reação. Deve haver uma condição catalítica ótima no que concerne a extensão da influência desses fenômenos.

MOROYAMA *et al.* (2016) conduziram experimentos de DRIFTS e observaram, após passagem de CO₂, bandas relativas à espécie CO adsorvida linearmente e em ponte sobre átomos de Ni. Carbonatos também foram verificados sobre o suporte Al₂O₃. Com a passagem de H₂, os carbonatos desapareceram, os picos relativos ao CO adsorvido tornaram-se mais proeminentes e surgiram picos referentes a espécie formiato adsorvidas na alumina, indicando a hidrogenação dos carbonatos. Concluíram ainda que sítios básicos moderados têm papel positivo na atividade.

O trabalho de GABARINO *et al.* (2014) com catalisadores de Ni/Al₂O₃ revelou que partículas de Ni com diâmetro entre 10 e 100 nm e geometria cúbica são altamente seletivas à metanação. Diferentemente de outros autores, GABARINO *et al.* (2014) afirmam que partículas maiores seriam mais seletivas à produção de CO. Logo, a reação de fato aparenta ser sensível à estrutura em tais catalisadores. Foi sugerido que os sítios catalíticos responsáveis pela metanação do CO₂ e CO estariam localizados sobrequinas e/ou bordas das nanopartículas e/ou sobre a interface Ni-alumina. Os autores, em consonância com outros trabalhos na literatura, acreditam que a reação se dê via algum mecanismo que envolva a espécie adsorvida intermediária CO, originada da dissociação do CO₂ (GABARINO *et al.*, 2014; MOROYAMA *et al.*, 2016).

Catalisadores de níquel são muito estudados quanto à sua promoção por outros metais. MIHET *et al.* (2016) prepararam catalisadores de Ni(10 wt.%) - M(0,5 wt%)/ γ -Al₂O₃, (onde M = Pt, Pd, e Rh) por co-precipitação. Eles mostraram que a promoção pelos metais nobres resultou em melhores níveis de redutibilidade de partículas de NiO (Ni-Rh > Ni-Pt > Ni-Pd), melhores dispersões e capacidade de quimissorção de H₂ e CO₂. A performance catalítica, avaliada em função da conversão do CO₂ e seletividade à metanação, aumentou para os catalisadores promovidos pela platina e paládio, porém curiosamente diminuiu para o catalisador promovido pelo ródio. LIU *et al.* (2012)

constatou que a adição de CeO_2 ao catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alterou as interações do Ni com a Al_2O_3 , aumentando a redutibilidade e atividade do mesmo. RAY *et al.* (2017) verificaram que a substituição do Ni por Fe ou Cu em catalisadores suportados em Al_2O_3 levou a partículas menores, distribuição de tamanho mais uniforme e formação de ligas. O catalisador 11.25%Ni-3.75%Fe/ Al_2O_3 teve melhor atividade se comparado ao 15%Ni/ Al_2O_3 , porém o 11.25%Ni-3.75%Cu/ Al_2O_3 demonstrou menor atividade relativa. Cálculos de teoria de densidade funcional (DFT) mostram que a inserção de Fe e Cu ocasiona alterações nas propriedades eletrônicas do material.

Novos tipos de catalisadores de níquel e alumínio têm sido testados. Um óxido misto na proporção de 5Ni:1Al foi preparado por ABELLÓ *et al.* (2013) pelo método de co-precipitação. Por essa técnica, eles afirmam ser possível obter óxidos multimetálicos com alto teor de metal e grande área específica. Após ativação com H_2 , o catalisador tornou-se constituído por partículas bem pequenas de Ni (6 nm), dispersas sobre uma matriz de $\text{Ni}(\text{Al})\text{O}_x$. Apesar do alto teor de Ni, o qual chegou até 70% em massa e era inicialmente esperado ser contraprodutivo devido à baixa dispersão e sinterização, o catalisador exibiu alta conversão do CO_2 e seletividade à metanação próxima de 100%.

Abordando um estudo de cunho mais macroscópico, DANACI *et al.* (2016) avaliaram o desempenho catalítico e influência termofluidodinâmica de estruturas conformacionais de aço inoxidável macroporosas recobertas com $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ver Figura 2.11) na metanação do CO_2 . Sílica foi empregada como agente aderente. Em reatores estruturados, placas, folhas, feltros, monolitos e espumas são usados como suportes macroestruturados. Comparado ao catalisador típico em pó compactado em leito, os catalisadores estruturados conseguem fornecer maiores conversões de CO_2 em temperaturas superiores a 340°C . Em temperaturas inferiores, somente algumas estruturas com configurações específicas têm desempenho relativo maior. A seletividade à metanação foi satisfatória, ficando em torno de 95-99%. Eles sugerem que essas estruturas melhoram as propriedades de transferência de calor do sistema, levando a melhor estabilidade, distribuição uniforme de temperatura, menor degradação e menores efeitos de desativação por sinterização em pontos quentes.

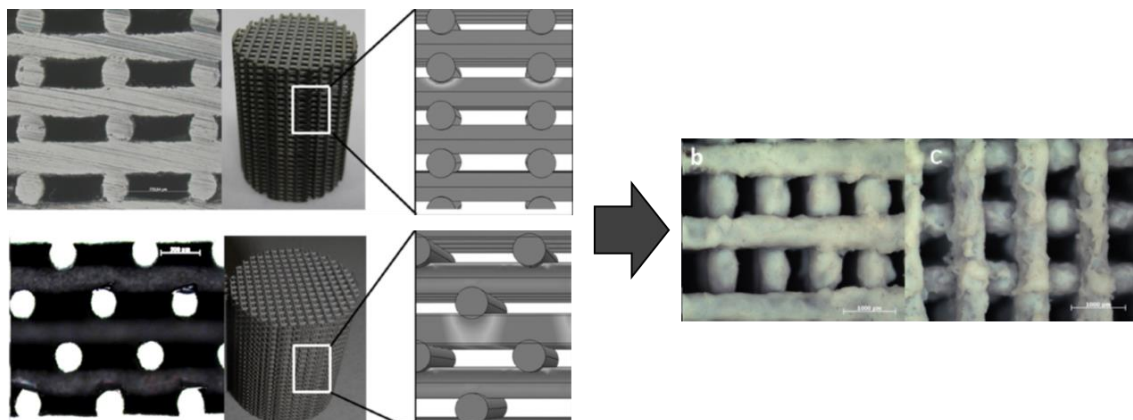


Figura 2.11: Catalisadores estruturados de aço inoxidável recobertos com Ni/Al₂O₃ e SiO₂ (agente aderente). Autoria de DANACI *et al.* (2016).

Há trabalhos que exploraram a zircônia como suporte para partículas de Ni em catalisadores para a metanação do CO₂. Muitos deles, alguns já citados anteriormente nesta seção, analisaram alterações e parâmetros de resposta do sistema catalítico em função do efeito de mudança do suporte. KRAMER *et al.* (2009) comentam que a região de interface entre o Ni e a ZrO₂ é muito relevante na contribuição de sítios ativos. WANG *et al.* (2010) concluíram em seu trabalho que o Zr promove melhor dispersão do Ni. Além disso, a estrutura cristalina da zircônia aparentemente é um parâmetro importante na reação (WANG *et al.*, 2011). SILVA *et al.* (2012) explicam em seu trabalho que a ZrO₂ possui sítios ativos para a reação, sendo capaz de adsorver CO₂. Para fins de comparação, os autores mostraram que Ni/ZrO₂ tem desempenho superior ao catalisador Ni/SiO₂, porém não causa ganhos significativos, pois acreditavam eles que a etapa mais lenta na formação de metano não ocorre sobre o suporte e sim sobre as partículas metálicas.

Catalisadores cujo suporte é a céria são relatados como sendo um dos mais ativos dentre os catalisadores de níquel. ZHOU *et al.* (2016) verificaram que o precursor NiO/CeO₂ pode ser efetivamente reduzido acima de 380°C e que a céria adsorve CO₂ formando carbonatos, os quais são benéficos na ativação de moléculas de CO₂ e promoção da metanação. TADA *et al.* (2012) realizaram testes catalíticos e viu que o catalisador 10%Ni/CeO₂ exibia maior atividade e seletividade na reação em comparação a catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃, Ni/TiO₂ e Ni/MgO com mesmo teor de níquel, de acordo com a Figura 2.12.

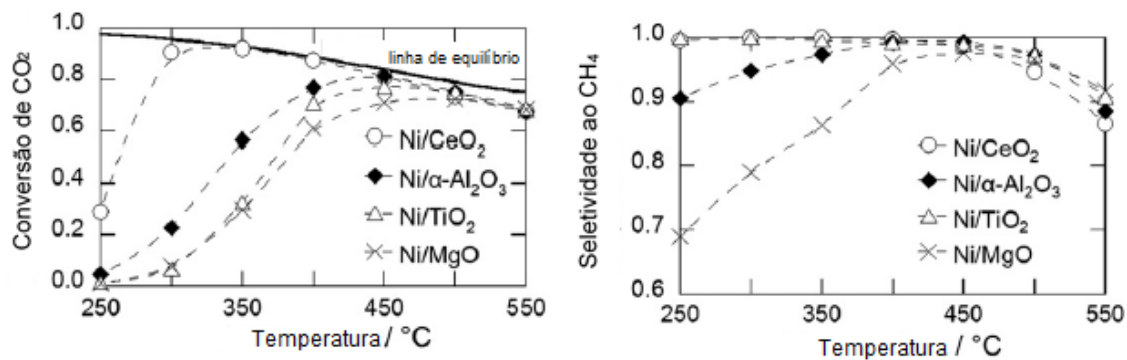


Figura 2.12: Atividade e seletividade de catalisadores Ni/ α -Al₂O₃, Ni/TiO₂ e Ni/MgO de mesmo teor de Ni na metanação no CO₂. Autoria de TADA *et al.* (2012).

ASHOK *et al.* (2017) analisaram influência do método de preparação de catalisadores de Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂. Eles observaram que o catalisador preparado pelo método de evaporação de amônia tinha melhor atividade que outros preparados pelos métodos de impregnação ao ponto úmido e deposição-precipitação com amônia e uréia. Com o auxílio de técnicas como TPR-H₂ e XPS, eles explicam que o catalisador oriundo do método de evaporação de amônia era ativado em baixas temperaturas e que algumas espécies de Ni foram incorporadas à céria, levando ao desequilíbrio de cargas e distorção de rede. Assim, vacâncias de oxigênio foram geradas, as quais permitiram mais facilmente a adsorção de espécies oxigenadas. De fato, espectros de DRIFTS apontaram a existência de grandes quantidades de carbonatos mono e bidentados adsorvidos sobre o suporte, os quais supostamente são decompostos em espécies formiato, que por sua vez eram possivelmente hidrogenados até metano e água. Os autores propuseram um mecanismo que é comentado na equação seguinte.

Em seu trabalho, ZHOU *et al.* (2016) verificaram que a estrutura do catalisador de Ni/TiO₂ tem influência sobre metanação do CO₂. Catalisadores com partículas de Ni tendo o plano (111) como face mais abundante exibem maior atividade que aqueles com partículas de Ni com múltiplas faces randômicas. Mecanicamente, acredita-se que sobre catalisador de Ni(111), o mecanismo se dê via intermediário CO, enquanto que, naquele com múltiplos planos metálicos, a reação siga a rota mecanística que envolve a espécie formiato, na qual as partículas níquel apenas adsorvem dissociativamente o hidrogênio. É vasta a literatura acerca de catalisadores de níquel voltados para a hidrogenação do CO₂ e CO. Registra-se aqui que informações adicionais e mais detalhadas sobre catalisadores de níquel suportados em outros materiais (lantânio, zeólitas, carbetos e carbono) podem ser consultadas nos trabalhos de SONG *et al.* (2010),

KESAVAN *et al.* (2017), GRAÇA *et al.* (2014), RODRIGUEZ *et al.* (2013) e GUERRERO-RUIZ *et al.* (1985).

2.2.2 Catalisadores de Rutênio

O rutênio é considerado um metais mais ativos e seletivos na hidrogenação do CO₂ para produção de metano. Além disso, sofre pouca desativação sob condições reacionais típicas. Entretanto, por ser um material caro, não é normalmente considerado para um processo industrial (RONSCH *et al.*, 2016; FRONTERA *et al.*, 2017; AZIZ *et al.*, 2015). Contudo, o rutênio é bastante apropriado para estudos cinéticos e mecanísticos fundamentais já que aspectos mecanísticos são similares para catalisadores diferentes. Por isso, é utilizado neste trabalho. Pelos mesmos motivos, foi também escolhido por ALMEIDA (2017) em seu trabalho.

SOLYMOSSI e ERDOHELYI avaliaram em 1980 a atividade catalítica de metais nobres, incluindo o rutênio, suportados em Al₂O₃. Tendo baixa dispersão (3,6%), o Ru apresentava taxas específicas maiores que o Rh, Pt, Ir e Pd, decrescendo nesta ordem. WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1984) verificaram que, para razão estequiométrica de reagentes (80% H₂ e 20% CO₂) e temperaturas na faixa 456-550 K, um catalisador de 0,5wt%Ru/SiO₂ fornecia TOF_{CH₄} menores que um catalisador 15wt%Co/SiO₂, porém era mais ativo que um 15wt%Fe/SiO₂. O Ru apresentou maiores seletividades à metanação nas duas situações.

Os autores perceberam também que mudanças de pressão total (1 e 11 atm foram testadas) levam a mudanças nas energias de ativação, comentando que isso se deve em parte à alterações na etapa limitante da reação. As energias de ativação obtidas para a produção de metano foram 72 kJ/mol (pressão total = 1 atm) e 103 kJ/mol (pressão total = 11 atm) para o catalisador 0,5wt%Ru/SiO₂, com reator alimentado com 80% H₂ e 20% CO₂. Observações de PEBBLE *et al.* (1983), relatadas também no trabalho de WEATHERBEE e BARTHOLOMEW, supõem que dissociação do CO₂ seja a etapa limitante em baixas pressões de CO₂, enquanto em altas pressões de CO₂ seja a hidrogenação de alguma espécie carbonácea (C*, CH*, CH₂* ou CH₃*).

WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1984) mostram ainda que a reação tem pouca dependência cinética da pressão total, indicando que tanto o CO₂ como o H₂ são adsorvidos fortemente sobre a superfície das partículas metálicas. É ressaltado ainda que é esperado que catalisadores de Ru suportados em SiO₂ apresentassem atividades menores

que aqueles suportados em alumina, em referência às conclusões feitas por SOLYMOSI *et al.* (1981) e VANCE e BARTHOLOMEW (1983) para catalisadores de Rh e Ni.

GABARINO *et al.* (2016), trabalhando com um catalisador 3wt%Ru/Al₂O₃ e empregando um modelo de lei de potência, determinaram uma ordem parcial aparente de reação respectiva ao CO₂ essencialmente igual 0. Com relação ao H₂, a ordem parcial foi de 0,38. A energia de ativação foi estimada na faixa de 60-75 kJ/mol. Estudos com o IR foram realizados em temperatura ambiente e mostraram a presença de espécies CO₂ linearmente adsorvidas e espécies bicarbonato associadas ao suporte. A 523 K, foram observadas bandas associadas ao formiato sobre o a alumina, os quais então não devem interagir com o rutênio. Pequenas bandas associadas a espécie CO adsorvida foram observadas. Com os experimentos com o IR, os autores verificaram que o CH₄ é formado em temperaturas menores que o CO, sugerindo que este último não poderia ser um intermediário na metanação, a qual deve seguir um mecanismo via bicarbonato-formiato.

Um outro aspecto interessante da hidrogenação do CO₂ em Ru/Al₂O₃, avaliado por KWAK *et al.* 2013, diz respeito à dependência da seletividade de produto ao tamanho de partícula metálica. KWAK *et al.* (2013) viram que a produção de CO era maior em maiores temperaturas e quando a dispersão era elevada (pequenas partículas obtidas com inserção de baixo teor de metal), enquanto a produção de CH₄ era favorecida em menores temperaturas e quando partículas metálicas com dimensões mínimas (> 5 nm) eram formadas (obtidas com maiores teores de metal, ver Figura 2.13). Catalisadores com partículas maiores forneciam maiores taxas de metano em menores temperaturas provavelmente devido à adsorvidade ótima de sítios de terraço, os quais são proporcionalmente mais presentes em partículas metálicas de maiores dimensões. Os autores viram também que os catalisadores com baixos teores de Ru (elevada dispersão) eram instáveis em condições reacionais e sinterizavam.

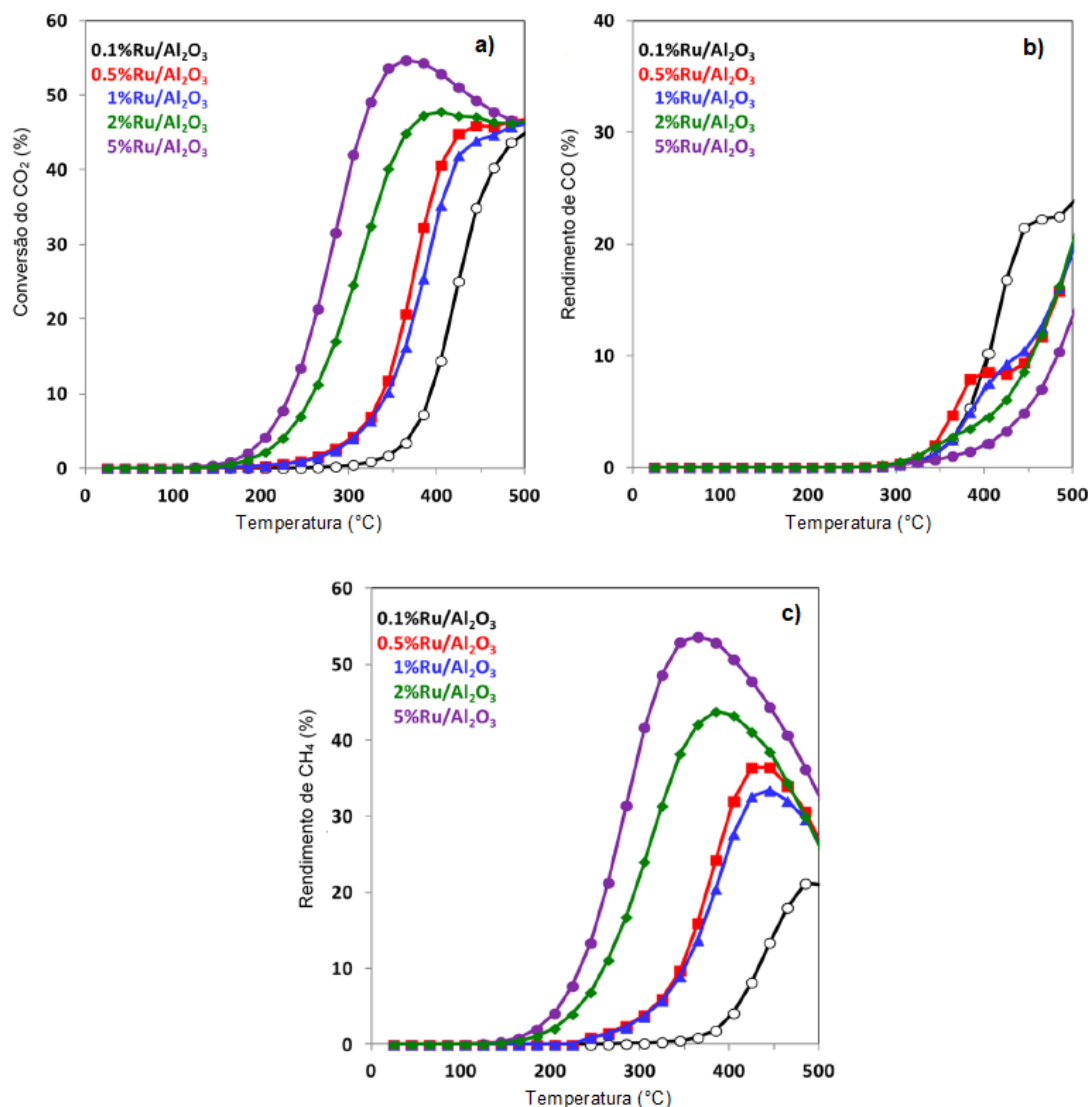


Figura 2.13: Testes de TPSR avaliando o efeito do tamanho médio de partícula (teor de Ru) e temperatura sobre (a) conversão de CO₂, (b) rendimento de CO e (c) rendimento de CH₄. Autoria de KWAK *et al.* (2013).

É sabido que as reações de hidrogenação de compostos CO_x são sensíveis à estrutura de catalisadores de Ru e que seu estado eletrônico (densidade de carga) num determinado suporte varia com o tamanho de partícula. Investigações cinéticas feitas no mesmo trabalho sugeriam que átomos individuais ou pequenos agregados tinham sítios que favoreciam a produção de CO (átomos de baixa coordenação/alta energia superficial: quinas, arestas, degraus e interface), possivelmente porque eles têm baixa funcionalidade para adsorção e ativação do hidrogênio, capacidade já adquirida em partículas maiores que levam a formação de metano. Uma outra evidência cinética experimental interessante obtida por KWAK *et al.* (2013) mostra que a energia de ativação para formação de CO (~82 kJ/mol) foi maior que a de formação do CH₄ (~62 kJ/mol). Se fosse feita a

consideração de que o CO era um intermediário na metanação, a energia de ativação relativa à sua formação deveria ser menor ou igual àquela do metano. Assim, os autores acreditam, em consonância com outros, que o CO não deve ser um intermediário na metanação do CO₂ e que o suporte tem papel crítico: CO e CH₄ são gerados por mecanismos diferentes e/ou sobre sítios diferentes.

Em um trabalho recente interessante, PANAGIOTOPOULOU (2017) avaliou catalisadores de metais nobres (Ru, Rh, Pd e Pt) suportados em TiO₂ e Al₂O₃. Quanto ao efeito da fase ativa, eles observaram que os catalisadores (com mesmo teor metálico de 0,5% em massa) apresentaram diferentes dispersões (47% para Pt/TiO₂; 22% para Pd/TiO₂; 99% para Rh/TiO₂ e 46% para Ru/TiO₂) e, como consequência, diferentes atividades. O catalisador 0,5%Rh/TiO₂ forneceu maiores conversões e seletividades, seguido do Ru/TiO₂. Como mostra a Figura 2.14, a platina e o paládio foram bem menos ativos e quase que seletivos somente à produção de CO a 350°C via reação reversa de deslocamento gás-água.

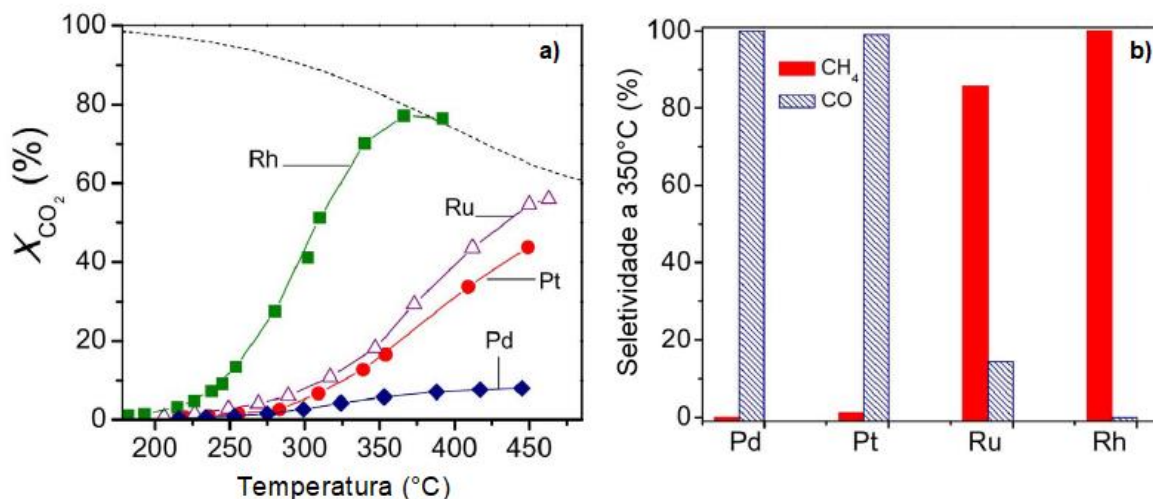


Figura 2.14: Efeito do metal sobre (a) conversão de CO₂; (b) seletividade de catalisadores com 0,5% do metal suportado em TiO₂. Autoria de PANAGIOTOPOULOU (2017).

PANAGIOTOPOULOU (2017) também verificou que os acréscimos no teor de Ru suportado em titânia (0,1 a 5,0%) e, conseqüentemente, acréscimos no tamanho do cristalito de Ru (0,9 a 4,2 nm) favoreciam a metanação e deslocavam a curva de conversão do CO₂ para menores temperaturas. Contudo, para cristalitos maiores que 4,2 nm (5 wt%), a TOF começava a decrescer. De acordo com a teoria descrita no trabalho, o autor acredita que, diferentemente de KWAK *et al.* (2013), a metanação se dá via intermediário CO advindo da reação reversa de deslocamento gás-água, sobre a qual há evidências de que sítios na região interfacial entre as partículas de Ru e o suporte de TiO₂ são participativos.

Sabe-se que o comprimento da região interfacial decresce com o aumento do tamanho de partícula, por isso o autor realizou uma normalização da TOF com o comprimento interfacial. Os resultados mostraram que, de fato, a taxa intrínseca de metano normalizada aumenta com o aumento do tamanho de cristalito até aproximadamente 4,2 nm para Ru/TiO₂ e 14 nm para Ru/Al₂O₃, devido ao aumento da população de sítios ativos metálicos de terraço disponíveis (Figura 2.15). A seletividade à metanação também pareceu aumentar com o tamanho de cristalito em ambos os tipos de catalisadores de rutênio.

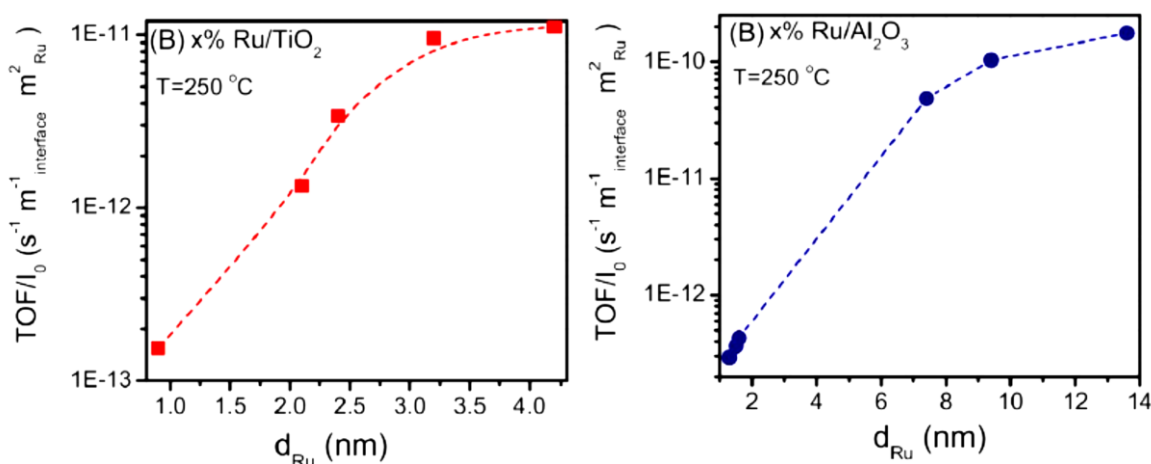


Figura 2.15: Efeito direto do tamanho de partícula do catalisador sobre a taxa normalizada de metano. Autoria de PANAGIOTOPOULOU (2017).

Por fim, estudos de DRIFTS com mistura de 1% CO₂ e 4% H₂ conduzidos por PANAGIOTOPOULOU (2017) em catalisadores de 0,05%Ru/TiO₂ e 5%Ru/TiO₂ revelaram que, a baixas temperaturas (25 - 150°C) há bandas predominantes relativas a espécies formiato e bicarbonato adsorvidas sobre o suporte. O aumento de temperatura leva ao desaparecimento das mesmas e surgimento de bandas referentes à espécies de CO ligadas ao rutênio, argumentando que aquelas linearmente adsorvidas seriam reativas e estariam diretamente ligadas à formação de CH₄. Outras espécies de CO seriam inativas.

Dentre diversos trabalhos com o rutênio suportado, muitos investigaram sua atuação como fase co-ativa ou dopante. SHARMA *et al.* (2011) realizaram estudos da metanação do CO₂ catalisada por céria dopada com Ni, Co, Pd e Ru e viram que o catalisador Ce_{0,95}Ru_{0,05}O₂ tinha desempenho bem superior: produzia metano a 270°C e atingia máximo rendimento a 480°C, com 55% de conversão do CO₂ e 99% de seletividade à metanação. Os catalisadores de céria dopada com Ni, Co e Pd, por outro lado, não foram seletivos à metanação.

2.2.3 Catalisadores de Ródio

Como mencionado no início da sub-seção anterior, SOLYMOSI e colaboradores foram alguns dos pioneiros em estudos da metanação do CO₂ em catalisadores de metais nobres suportado, especialmente o ródio. Em 1980, eles realizaram medições espectroscópicas e observaram que, sob condições reacionais, havia formiato e CO adsorvidos e que o Rh é um metal multivalente. Cada átomo de Rh superficial seria capaz de adsorver simultaneamente uma carbonila e até duas espécies de hidrogênio ativado. Num trabalho de 1981, eles relatam o preparo de catalisadores de ródio com 1 e 5 wt% suportado em Al₂O₃, TiO₂ e SiO₂ e avaliação posterior de suas performances. Foi demonstrado que o suporte tem efeito drástico na atividade do catalisador, sendo o Rh/TiO₂ o mais efetivo, seguido do Rh/Al₂O₃ e Rh/SiO₂. Eles explicaram que, entre o metal e o suporte, ocorrem interações eletrônicas em diferentes extensões que influenciam a ligação e reatividade de espécies adsorvidas. Como a TiO₂ é semicondutor tipo n, interações mais fortes que as existentes na sílica ou alumina são esperadas, bem como um efeito SMSI mais intenso. A seletividade à metanação foi alta (~99%) nos catalisadores suportados em Al₂O₃ e TiO₂. A energia de ativação variou entre 67 kJ/mol e 79 kJ/mol.

Ainda no trabalho de 1981, SOLYMOSI e colaboradores novamente tiveram evidências espectroscópicas da multivalência adsorviva do Rh, bem como da presença de formiato e CO. Eles sugeriram que o dióxido de carbono pode se dissociar e gerar a espécie intermediária CO adsorvida sobre o ródio, a qual também pode advir da decomposição do formiato. Houve evidências de que carbono atômico é formado, o qual é rapidamente hidrogenado a metano. Logo, os autores acreditavam que o CO também se dissociava e essa dissociação era facilitada nos complexos de ródio multivalente, onde ocorre doação- π do ródio para um orbital π antiligante do CO, enfraquecendo a ligação C-O e facilitando a dissociação dessa espécie.

MARTIN *et al.* (2017) estudaram a atividade de catalisadores com 3% de Rh, Pd e Ni suportados em sílica, alumina e céria e verificaram que as mais altas conversões foram obtidas para os catalisadores de Rh suportado em alumina e céria nessa ordem. Eles também realizaram estudos de DRIFTS *in situ* e constaram que o suporte tem grande influência no mecanismo. Tratando-se de Rh/Al₂O₃, surgem carbonilas adsorvidas linearmente e em ponte em sítios no ródio, as quais não aparecem sob fluxo apenas de CO₂, indicando que a dissociação direta do CO₂ ocorre e que deve ser promovida pelo hidrogênio. Em contraste, no catalisador Rh/CeO₂, a formação de espécies CO adsorvidas

no suporte e/ou interface metal-suporte é acompanhada pelo aparecimento concomitante de espécies formiato/carbonato, mostrando que as últimas possivelmente se decompõem e resultam na geração de espécies CO adsorvidas sobre o Rh. Em catalisadores cujo suporte é inerte, o mecanismo não deve incluir intermediários formiato/carbonato.

Em vista da possível competição que existe pelos sítios nos átomos de Rh entre a adsorção (ativação) do H₂ e do CO₂, SWALUS *et al.* (2012) criaram um catalisador híbrido a partir da mistura mecânica de um catalisador de ródio conhecidamente ativo na metanação (1%Rh/ γ -Al₂O₃) e outro capaz de ativar hidrogênio (1%Ni/carvão ativado). O catalisador resultante teve seletividade de 100% para a metanação, com produtividade 4 vezes maior que o catalisador individual puro 1%Rh/ γ -Al₂O₃. Uma vez que não foi detectada produção de metano no catalisador tradicional de Ni/carvão ativado, observou-se, portanto, significativos efeitos sinérgicos entre os dois componentes catalíticos. A sinergia foi explicada como uma cooperação entre partículas metálicas aderidas e em bom contato, sem qualquer modificação química. Acredita-se que átomos de hidrogênio migram ou são transferidos do Ni (centro de ativação de hidrogênio) para o Rh (centro de ativação de CO₂, onde geram-se carbonilas adsorvidas), por mecanismos de *spillover*, já discutidos em diversos trabalhos.

KARELOVIC e RUIZ (2013) fizeram um estudo cinético-mecânico em um catalisador de Rh/TiO₂ e concluíram que partículas metálicas pequenas tinham proporcionalmente menos sítios de ativação de H₂, por isso a taxa de produção de metano aumentava com o aumento do diâmetro médio das partículas de ródio até aproximadamente 7 nm. Diâmetros maiores não resultavam em aumentos apreciáveis na taxa. A energia de ativação foi menor em catalisadores com partículas maiores que 7 nm (~71 kJ/mol). Ainda segundo KARELOVIC e RUIZ (2013), a metanação teria ordem parcial igual a zero em relação ao CO₂ em catalisadores com grandes partículas metálicas. Por DRIFTS, eles constataram a presença de carbonilas múltiplas ligadas a cada átomo superficial de Rh, corroborando os estudos de SOLYMOSI *et al.* Eles propuseram que o mecanismo inicia pela dissociação do CO₂ em CO* e O*. Em seguida, o CO* interage com hidrogênio ativado H* gerando o intermediário H₂CO*, o qual se dissocia em CH* e OH*. A espécie CH* é posteriormente hidrogenada até metano, enquanto a HO* é hidrogenada a H₂O. A etapa cineticamente determinante (ou mais lenta) de todo mecanismo seria a dissociação da espécie H₂CO*. O melhor modelo cinético desenvolvido por eles é mostrado na Tabela 2.12.

2.3 ESTUDOS CINÉTICOS E ROTAS MECANÍSTICAS DA HIDROGENAÇÃO/METANAÇÃO DO CO₂

Nesta seção, serão abordados resumidamente alguns estudos cinéticos e rotas mecanísticas propostas em trabalhos encontrados na literatura acerca da metanação do CO₂. RONSCH *et al.* (2016) menciona que, devido a falta de processos industriais reais em larga escala, dados cinéticos (i.e, equações de taxa) para a metanação do CO₂ são relativamente escassos. Cita-se aqui, como referência inicial, o trabalho de ALMEIDA (2017), cuja dissertação traz uma coleção de dados e equações de taxas relativas à produção de CH₄ e CO, reunidos através de uma extensa revisão bibliográfica.

2.3.1 Mecanismos em Catalisadores de Níquel

Estão divulgadas na literatura algumas rotas cinético-mecanísticas que contemplam a possibilidade de ocorrência de ambas as reações de metanação e reversa de deslocamento gás-água. Todas elas envolvem a quimissorção inicial do H₂ e CO₂, eventualmente seguida das quebras das ligações C-O sobre os sítios catalíticos e hidrogenação das espécies de carbono e oxigênio adsorvidas. Baseando-se na cinética de Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson (LHHW), WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982) sugeriram uma sequência clássica de etapas elementares que levaria a formação de metano em catalisadores de 3%Ni/SiO₂, iniciando pela dissociação direta do CO₂ e CO adsorvidos, com geração de intermediários atômicos C* e O* (* indica espécie adsorvida), como mostra a Tabela 2.2.

Os autores derivaram expressões para a taxa de formação de metano, fazendo diferentes hipóteses sobre qual seria a etapa determinante e os intermediários superficiais reativos mais abundantes (MASI – *most abundant surface intermediates*) que ocupariam os sítios. Comentam também que a metanação do CO₂ e CO possuiriam a mesma etapa limitante (mais lenta), a qual seria a dissociação do CO adsorvido (etapa 4, Tabela 2.2). Isso implicaria em dizer que a hidrogenação do CO e CO₂ teriam as mesmas taxas sob as mesmas condições. A geração de CO a partir de CO₂ seria explicada pela etapa 3 da Tabela 2.2, a qual corresponde a dessorção da espécie CO*.

Tabela 2.2: Mecanismo para a metanação do CO₂ sobre 3%Ni/SiO₂ proposto por WEATHERBEE e BARTHOLOMEW, 1982.

Etapa	Reação	Etapa	Reação
1	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 * \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2\text{H}^*$	7	$\text{CH}_2^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} \text{CH}_3^* + *$
2	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 * \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{CO}^* + \text{O}^*$	8	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8} \text{CH}_4^* + *$
3	$\text{CO}^* \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{CO}(\text{g}) + *$	9	$\text{CH}_4^* \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} \text{CH}_4(\text{g}) + *$
4	$\text{CO}^* + * \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{C}^* + \text{O}^*$	10	$\text{O}^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-10}]{k_{10}} \text{HO}^* + *$
5	$\text{C}^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} \text{CH}^* + *$	11	$\text{HO}^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-11}]{k_{11}} \text{H}_2\text{O}^* + *$
6	$\text{CH}^* + \text{H}^* \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} \text{CH}_2^* + *$	12	$\text{H}_2\text{O}^* \xrightleftharpoons[k_{-12}]{k_{12}} \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + *$

* indica unidade de sítio catalítico superficial.

WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982) obtiveram uma expressão de taxa que foi estatística e fisicamente consistente com os dados experimentais, a qual é mostrada na Tabela 2.12. Para isso, eles consideraram que as etapas 1, 2, 3 e 10 estão em quasi-equilíbrio e que os MASI são as espécies O* e CO*. A Tabela 2.12 se encontra no final dessa seção e reúne expressões de taxa propostas por diversos autores para a metanação do CO₂. As combinações das constantes de equilíbrio e cinéticas foram estimadas pelo método dos mínimos quadrados para as temperaturas de 500, 525, 550, 575 e 600 K. A taxa experimental de formação de metano foi dependente das pressões parciais de H₂ e de CO₂ quando estas eram baixas, mas tendia a independência quando as pressões parciais dos reagentes eram aumentadas. Eles também viram que o CO era um inibidor da taxa de formação de metano.

Performando experimentos num sistema em batelada, LIM *et al.* (2016) realizaram uma modelagem cinética do sistema com catalisadores de 12wt%Ni/Al₂O₃ e, baseados no mecanismo proposto por WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982), obtiveram um modelo de taxa (vide Tabela 2.12) que considerava a dissociação da espécie CO* como etapa cineticamente relevante como e as espécies CO*, O e H₂O* como mais abundantes. Experimentalmente, eles viram que, sob condições de baixas pressões parciais, a taxa aumentava e em condições de altas pressões a taxa se tornava

independente da pressão parcial dos reagentes. Esse efeito decorre do preenchimento completo dos sítios catalíticos com espécies em equilíbrio superficial.

Apesar de experimentos com DRIFTS apontarem a existência de espécies não consideradas pelo modelo mecanístico, como carbonatos e formiatos, ele foi satisfatório numa faixa relativamente ampla de pressões parciais (pressão H₂: 0- 14 bar; pressão CO₂: 0 – 3 bar), predizendo inclusive o efeito inibitório da presença de água. Nenhum termo relativo a pressão parcial de CO foi considerado, pois não foi detectada produção significativa desse gás. Os autores entenderam que as espécies formiato e carbonato não participariam no mecanismo de formação de CH₄, pois suas bandas de DRIFTS persistiam mesmo após um longo tempo em contato com H₂. Todavia, eles sugeriram que continuassem a ser explorados e desenvolvidos novos estudos cinéticos e equações de taxa mais abrangentes e mecanisticamente consistentes.

KOSCHANY *et al.* (2016) desenvolveram uma equação de taxa (ver Tabela 2.12) aplicando os conceitos da cinética de LHHW para catalisadores coprecipitados de NiAl(O)_x. O mecanismo, formulado em analogia com o mecanismo de metanação do CO assistida por hidrogênio e assumido como mais provável pautados em resultados e comparações estatísticas anteriores, é mostrado na Tabela 2.3. A etapa mais lenta foi tomada como sendo a formação da espécie formil (HCO*) e os MASI como sendo as espécies H*, CO* e OH*. A expressão teve bom acordo com dados experimentais.

Tabela 2.3: Mecanismo para a metanação do CO₂ sobre NiAl(O)_x sugerido por KOSCHANY *et al.* (2016).

Etapa	Reação
1	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2 * \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{O}^*$
2	$\text{H}_2(\text{g}) + 2 * \rightleftharpoons 2\text{H}^*$
3	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + *$
4	$\text{HCO}^* + * \rightleftharpoons \text{CH}^* + \text{O}^*$
5	$\text{CH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + *$
6	$\text{CH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + *$
7	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4^* + *$
8	$\text{CH}_4^* \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + *$
9	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + *$
10	$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^* + *$
11	$\text{H}_2\text{O}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + *$

WU *et al.* (2015) avaliaram a influência do tamanho de partícula metálica em catalisadores de Ni/SiO₂ na seletividade e na rota de reação. Inicialmente, eles observaram um catalisador detentor de maiores nanopartículas (teor de Ni = 10% m/m; D_p = 9 nm) eram mais seletivas à metanação e menores à RWGSR. Numa faixa de pressões parciais entre 0,21 kPa e 0,24 kPa, expressões de taxa na forma de lei de potências ($r_{\text{CH}_4} = k P_{\text{H}_2}^x P_{\text{CO}_2}^y$) exibiram ordens totalmente diferentes para os catalisadores de teores metálicos diferentes. Para 0,5%Ni/SiO₂, x e y foram iguais a 0,3 e 0,5, respectivamente. Isso implicaria ordens parciais aproximadamente iguais a 0,5 para ambos os reagentes. Já para o catalisador 10 %Ni/SiO₂, x e y foram iguais a 1,1 e 0,06, respectivamente, indicando ordem parcial igual a 1 para o H₂ e 0 para o CO₂ (experimentalmente independente). Logo, há grande diferença no mecanismo da reação nesses catalisadores. Os autores concluíram que, em partículas pequenas, o CO* deve ser um intermediário na formação de metano num mecanismo de etapas consecutivas ou em série (CO₂ → CO → CH₄), enquanto que, em partículas maiores, ocorra um mecanismo misto de etapas paralelas e em série .

WU *et al.* (2015) afirmam ainda que a formação da espécie HCOO* é chave em ambos os catalisadores. Em partículas pequenas de Ni, com pouco hidrogênio adsorvido, a espécie HCOO* tende a se decompor e formar CO*, que se desorve devido a baixa cobertura por hidrogênio ativado. Já em partículas maiores de Ni, onde é possível haver uma grande população de hidrogênio ativado e mais sítios de adsorção de CO₂, é possível que ocorra uma hidrogenação completa do intermediário HCOO* até metano. Esta justificativa explicaria a possibilidade de ocorrências de reações paralelas. Em posse de dados de espectroscopia no infravermelho usando CO como molécula-sonda, os autores concluíram que átomos superficiais de baixa coordenação (arestas, degraus e quinas) seriam os sítios primários na hidrogenação do CO₂, causando uma dissensão com outros trabalhos na literatura e com seus próprios resultados, uma vez que partículas maiores possuem proporcionalmente menos átomos superficiais de baixa coordenação.

O entendimento do mecanismo de hidrogenação do CO₂ não é óbvio mesmo no que diz respeito a adsorção de CO₂. HU *et al.* (1999) apontam que muitos estudiosos acreditam que o CO₂ é dissociativamente adsorvido em superfícies de Ni(100) e Ni(111). Outros já dizem que o CO₂ se liga em forma de ponte através dos átomos de oxigênio. Fazendo estudos computacionais envolvendo as distâncias entre os átomos de níquel num *cluster* e do comprimento das ligações presentes na molécula de CO₂, eles verificaram

que a configuração na qual os dois átomos de oxigênio da molécula estão ligados a átomos de níquel adjacentes é energeticamente mais estável.

REN *et al.* (2015) trouxeram uma abordagem mais computacional com cálculos de DFT em estudos sobre os possíveis mecanismos de metanação do CO₂ em superfícies de Ni(111). Três mecanismos com todas as etapas irreversíveis foram avaliados: dois que envolviam o intermediário CO* e um que não contemplava a geração desse intermediário. Os três estão mostrados nas Tabelas 2.4 e 2.5 a seguir.

Tabela 2.4: Mecanismos I e II para a metanação do CO₂ sobre Ni(111), estudados por REN *et al.* (2015), envolvendo o intermediário CO*.

Etapa	Mecanismo I	Etapa	Mecanismo II
1	$H_2(g) + 2 * \rightarrow 2H^*$	1	$H_2(g) + 2 * \rightarrow 2H^*$
2	$CO_2(g) + * \rightarrow CO_2^*$	2	$CO_2(g) + * \rightarrow CO_2^*$
3	$CO_2^* + H^* \rightarrow HCOO^* + *$	3	$CO_2^* + * \rightarrow CO^* + O^*$
4	$HCOO^* + * \rightarrow CO^* + OH^*$	4	$CO^* + * \rightarrow C^* + O^*$
5	$CO^* + 2H^* \rightarrow CH^* + OH^* + *$	5	$C^* + 4H^* \rightarrow CH_4(g) + 5 *$
6	$CH^* + H^* \rightarrow CH_2^* + *$	6	$O^* + 2H^* \rightarrow H_2O(g) + 3 *$
7	$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^* + *$		
8	$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4(g) + *$		
9	$HO^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$		
10	$H_2O^* \rightarrow H_2O(g) + *$		

Tabela 2.5: Mecanismo III para a metanação do CO₂ sobre Ni(111), estudado por REN *et al.* (2015), não envolvendo o intermediário CO*.

Etapa	Mecanismo III
1	$H_2(g) + 2 * \rightarrow 2H^*$
2	$CO_2(g) + * \rightarrow CO_2^*$
3	$CO_2^* + 2H^* \rightarrow C(OH)_2^* + 2 *$
4	$C(OH)_2^* + H^* \rightarrow CH_2O^* + OH^*$
5	$CH_2O^* + H^* \rightarrow CH_2^* + OH^*$
7	$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^* + *$
8	$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4(g) + 2 *$
9	$HO^* + H^* \rightarrow H_2O^* + 2 *$
10	$H_2O^* \rightarrow H_2O(g) + *$

Os autores determinaram os estados de transição mais estáveis e a energia de barreira de cada etapa elementar dos mecanismos. Para o mecanismo I, a etapa mais lenta, aquela que possui maior barreira energética, é a dissociação da espécie formiato (HCOO*) em CO* e OH*, com energia necessária igual a 308,6 kJ/mol. O mecanismo II, que exhibe menores barreiras energéticas em geral, tem como etapa mais lenta a dissociação da espécie CO* em C* e O*, cuja energia de barreira foi 237,4 kJ/mol. Já o mecanismo III

teve como etapa cineticamente determinante a formação da espécie $C(OH)_2^*$, com energia de barreira igual a 292,3 kJ/mol. Logo, dentre esses três mecanismos, o II seria o mais provável ou prodominante. O diagrama de energia potencial para os três mecanismos é mostrado na Figura 2.16. A Figura 2.17 traz as estruturas dos estados iniciais, de transição e finais das rotas I e II para formação do intermediário CO^* , juntamente com os perfis de energia potencial associado à cada etapa.

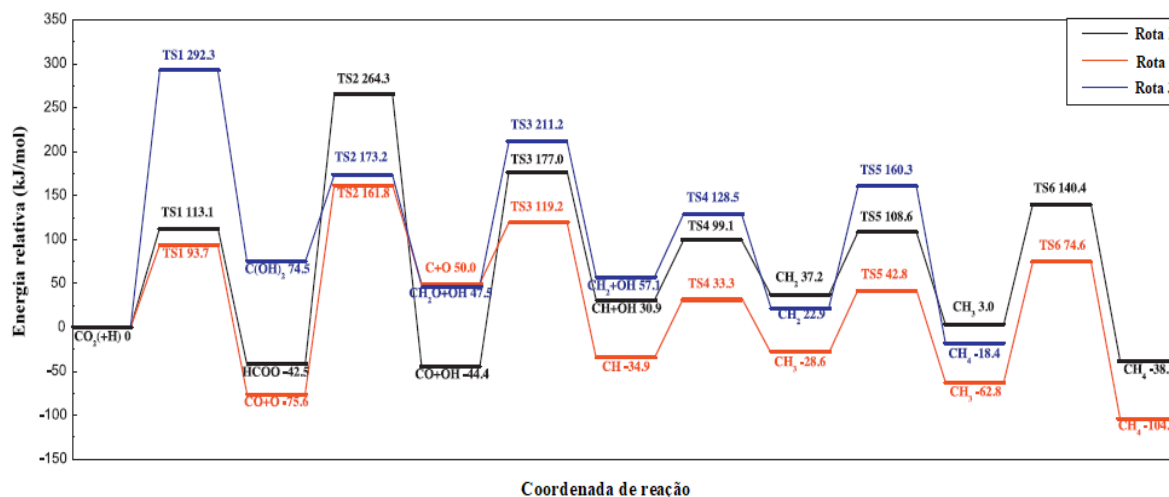


Figura 2.16: Diagrama de energia potencial por DFT para mecanismos I, II e III em catalisadores de Ni. Autoria de REN *et al.* (2015).

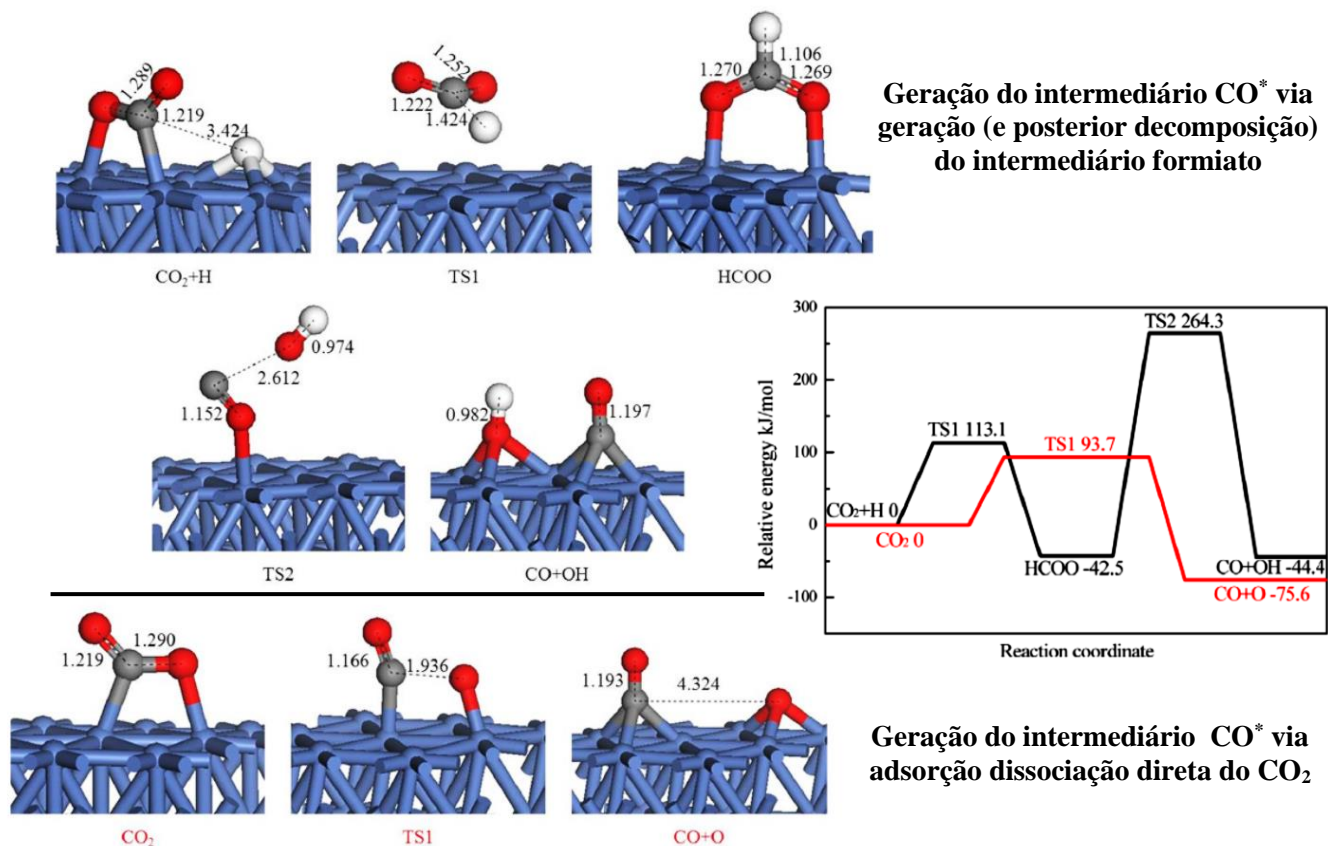


Figura 2.17: Estrutura dos estados iniciais, de transição e finais das rotas I e II e diagrama de potencial para formação do intermediário CO. Autoria de REN *et al.* (2015).

A atuação do suporte no mecanismo também é tópico de grande debate. Como comentado anteriormente, AZIZ *et al.* (2014) atribuíram a boa atividade de catalisadores de Ni/MSM não só à existência de sítios básicos e mesoporosidade no suporte, mas também à existência de vacâncias de oxigênio na estrutura. Como auxílio da espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (*ESR spectroscopy*), eles tiveram evidências de que CO_2 se adsorve pelo oxigênio em vacâncias no suporte, enquanto o níquel providencia hidrogênio atômico por efeito *spillover* (ou derramamento) para transformação dos intermediários até metano e água (Figura 2.18). Acredita-se que a etapa determinante seja a dissociação da espécie CO^* , que pode desorver e gerar CO gasoso.

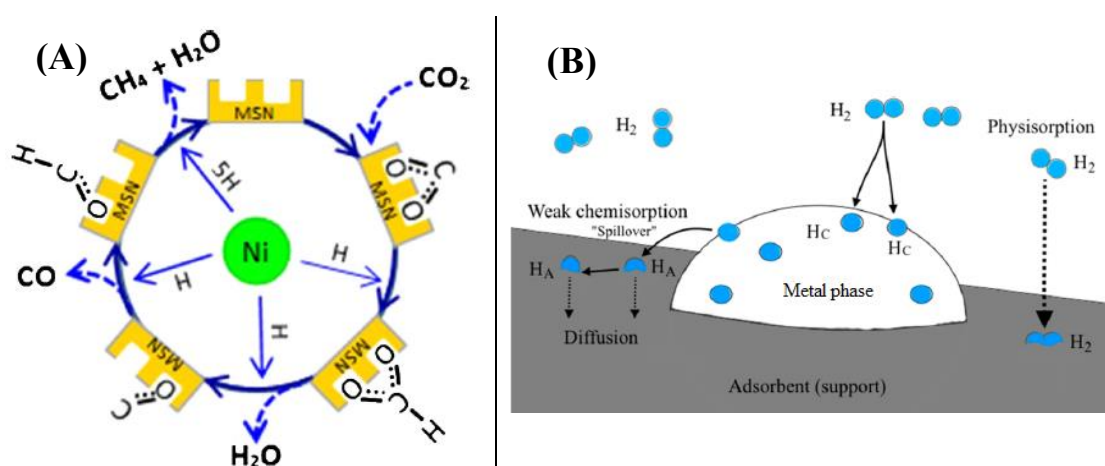


Figura 2.18: Possível mecanismo da metanação do CO_2 sobre Ni/MSM por meio de vacâncias de oxigênio (A) e ilustração do fenômeno de *spillover* (ou derramamento) de hidrogênio (B). Autorias de AZIZ *et al.* (2014) e YOUNAS *et al.* (2016).

Baseado em observações de DRIFTS, ASHOK *et al.* (2017) também sugerem que o mecanismo da metanação do CO_2 em catalisadores de $\text{Ni/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ contemple o fenômeno de *spillover* de hidrogênio, porém não haveria formação do intermediário CO^* e sim de espécies formiato sobre o suporte (Figura 2.19). O formiato seria então convertido a espécies similares ao formaldeído, metoxi e conseqüentemente hidrogenadas a metano. Hidroxilas presentes na superfície do suporte também teriam papel no mecanismo. Assim, a íntima interação entre o Ni e o suporte acelera a metanação, principalmente por efeito de SMSI.

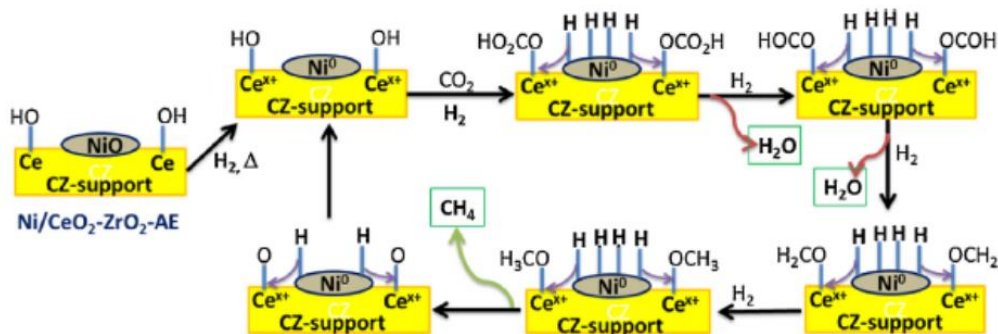


Figura 2.19: Mecanismo proposto por ASHOK *et al.* (2017).

ZHOU *et al.* (2016) descrevem que a interação entre as hidroxilas superficiais presentes sobre o suporte de TiO₂ e o CO₂ é responsável por gerar bicarbonato adsorvido ($\text{HO}^* + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCO}_3^*$). Após a introdução de hidrogênio, espécies bicarbonato são rapidamente convertidas a formiato ($\text{HCO}_3^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^* + \text{HO}^*$) e o formiato, por sua vez, se decompõe em formil ($\text{HCOO}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}^* + \text{HO}^*$). O metano seria produzido pela hidrogenação direta do HCO*, possivelmente gerando os intermediários H₂CO*, H₃CO* e HO*, sendo este último hidrogenado para formar H₂O. O níquel seria funcional de fato apenas para a dissociação do H₂.

Em seu trabalho com catalisadores de 7%Ni/γ-Al₂O₃ e 7%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, PAN *et al* (2014) parece anuir o pressuposto de ZHOU *et al.* (2016) para catalisadores de suporte não-inertes com sítios de caráter básico. O CO₂ reage diretamente com hidroxilas e oxigênios superficiais do suporte e gera 3 tipos de carbonatos: carbonato monodentado, bidentado (instáveis) e bicarbonato. Com a presença de hidrogênio em temperaturas adequadas, formam-se formiatos mono e bidentados, os quais são espécies intermediárias na reação. No catalisador 7%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂, cujo suporte possui sítios de caráter básico fraco a moderado, a hidrogenação de espécies formiato monodentadas é mais rápida, sendo portanto a rota principal de formação de CH₄. Já no catalisador de 7%Ni/γ-Al₂O₃, o qual tem sítios básicos fracos e fortes no suporte, ocorre hidrogenação de formiato bidentado e esta é a via predominante de formação de CH₄ (ver Figura 2.20). A maior atividade do catalisadores de 7%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ frente ao 7%Ni/γ-Al₂O₃ seria explicada justamente pelo fato de a hidrogenação de formiato monodentado ser mais fácil e rápida.

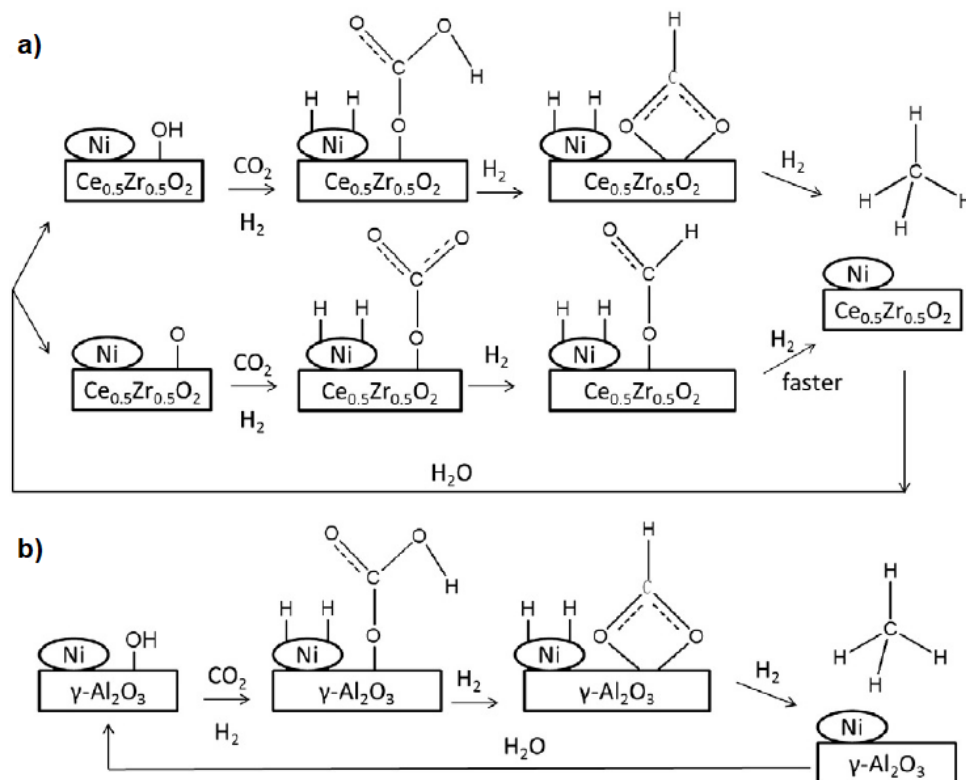


Figura 2.20: Possíveis mecanismos da metanação do CO₂ propostos por PAN *et al.* (2014) para catalisadores de 7%Ni/Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ e 7%Ni/γ-Al₂O₃.

2.3.2 Mecanismos em Catalisadores de Rutênio

Os mecanismos propostos para a metanação em catalisadores de rutênio apresentam similaridades àqueles que ocorrem nos de níquel. Um dos trabalhos clássicos é o de PRAIRIE e colaboradores (1991) que verificaram por DRIFTS a presença de ácido formico (HCOOH*) e do formiato (HCOO*) adsorvidos sobre sítios interfaciais e suporte de catalisadores de 3,8%Ru/TiO₂ (Tabela 2.6). Os autores comentam que, nos catalisadores de rutênio, é considerada a possibilidade de mobilidade (difusão) e acumulação de espécies intermediárias. O ácido fórmico sofreria decomposição e geraria CO adsorvido no metal, o qual pode se desorver ou ser hidrogenado até metano. A etapa mais lenta do processo seria a hidrogenação do CO*.

Eles citaram a possibilidade de inibição da formação de metano pelo próprio hidrogênio, o qual pode bloquear sítios onde ocorre a decomposição da espécie HCOOH*. Reportaram também que a taxa de formação de metano foi independente da fração molar de CO₂ e da concentração de CO adsorvido e dependente numa ordem de aproximadamente 1/2 com relação à fração molar de H₂ e de 1 ao hidrogênio ativado. Levantou-se a hipótese ainda de o mecanismo de metanação envolver o intermediário C*

ou então CO adsorvido sobre sítios ativos específicos limitados, pois eles observaram que a maioria do CO* não reagia em estado estacionário.

Tabela 2.6: Mecanismo para a metanação do CO₂ sobre Ru/TiO₂ proposto por PRAIRIE *et al.* (1991).

Etapa	Reação
1	$\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{i})}$
2	$\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_{(\text{m})}$
3a	$\text{CO}_{2(\text{i})} + 2\text{H}_{(\text{m})} \rightleftharpoons \text{HCOOH}_{(\text{i})}$
3b	$\text{HCOOH}_{(\text{i})} \rightleftharpoons \text{H}^+_{(\text{s})} + \text{HCOO}^-_{(\text{s})}$
3c	$\text{HCOOH}_{(\text{i})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{m})} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
4	$\text{CO}_{(\text{m})} + 6\text{H}_{(\text{m})} \xrightarrow{\text{várias etapas}} \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Global	$\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Os índices (i), (m) e (s) denotam adsorção sobre sítios interfaciais, metálicos e suporte, respectivamente.

Fazendo análises de DFT de diferentes configurações de ativação dos reagentes e possíveis mecanismos no catalisador Ru/TiO₂, SCHLEXER *et al.* (2017) afirmam que a dissociação ou não-dissociação da molécula de CO₂ depende da cobertura de hidrogênio. Em condições de ausência ou baixa concentração de H*, o CO₂ tende a se adsorver dissociativamente sobre as partículas de Ru ($\text{CO}_2(\text{g}) + 2 *_{\text{Ru}} \rightarrow \text{CO}^*_{\text{Ru}} + \text{O}^*_{\text{Ru}}$). Essa dissociação é levemente afetada por vacâncias de oxigênio no suporte e, nesse caso, também aconteceria sobre a interface dos *clusters* de Ru e o suporte. Ainda em condições de ausência de H₂, mas com o suporte reduzido com H₂ formando hidroxilas superficiais, a adsorção dissociativa do CO₂ sobre as partículas de Ru não é afetada.

Já em condições reacionais que consideram co-adsorção de H₂ e CO₂, os autores viram que o hidrogênio adsorvido em altas concentrações de fato bloqueia sítios e afeta a adsorção dissociativa do CO₂, como previa PRAIRIE *et al.* (1991), aumentando sua energia de barreira de 0,79 para 1,39 eV. Isso provoca preferencialmente a formação de uma ligação covalente entre o hidrogênio ativado (H*) e molécula de CO₂ (provavelmente fisissorvida linearmente sobre a interface metal/óxido), produzindo a espécie intermediária formiato (HCOO*) em coordenação bidentada (energia de barreira igual a 1,23 eV). A saturação das partículas de Ru com H* também favorece o efeito *spillover* (SCHLEXER *et al.*, 2017). A Figura 2.21 mostra o perfil de reação para as rotas via dissociação e via formiato na formação de CO*. Percebe-se então que tanto a ativação do CO₂ quanto o mecanismo da metanação seriam sensíveis à carga de reagentes e é possível que ocorra mais de uma rota mecanística simultaneamente.

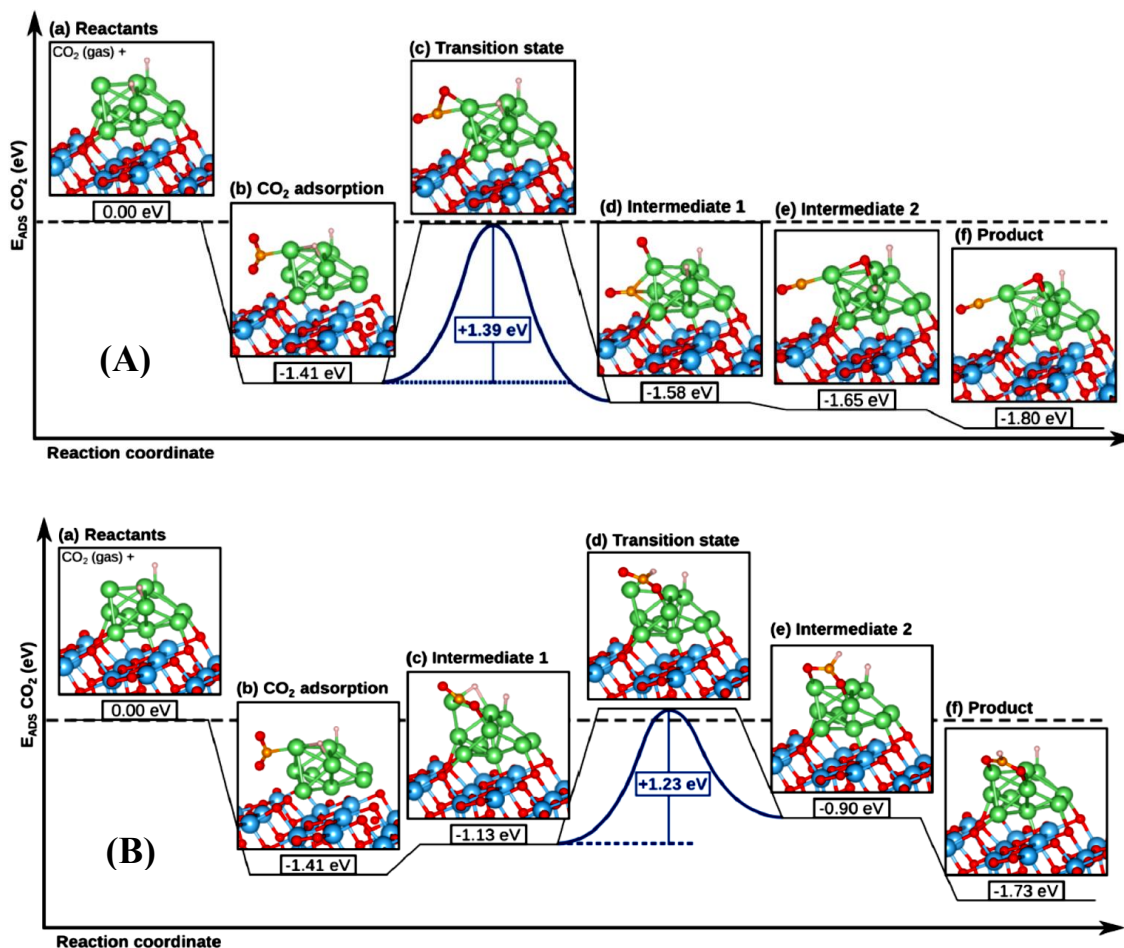


Figura 2.21: Perfis de reação e energias de barreira para ativação do CO₂ na rota mecânica que envolve: **(A)** sua adsorção dissociativa na presença de H₂; **(B)** a formação de formiato na geração do intermediário CO. Autoria de SCHLEXER *et al.* (2017).

Observações transientes de DRIFTS feitas por MARWOOD *et al.* (1994, 1997) sobre a superfície de catalisadores de Ru/TiO₂ levaram a interpretações mecânicas diferentes daquelas de PRAIRIE *et al.* (1991) e SCHLEXER *et al.* (2017) quanto à formação do formiato. Os autores acreditam que o CO₂ interage com hidroxilas superficiais formando bicarbonato sobre o suporte ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{HO}^*_{\text{suporte}} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^*_{\text{suporte}}$) que se difunde até a interface e reage com hidrogênio ativado, gerando formiato e água ($\text{HCO}_3^*_{\text{interface}} + 2\text{H}^*_{\text{interface}} \rightleftharpoons \text{HCOO}^*_{\text{interface}} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$). O formiato adsorvido sobre a interface se decomporia então em CO adsorvido sobre o Ru e HO* ($\text{HCOO}^*_{\text{interface}} \rightleftharpoons \text{CO}^*_{\text{Ru}} + \text{HO}^*_{\text{interface}}$) e todas essas etapas tipificariam a RWGSR. O CO adsorvido ao Ru seria posteriormente hidrogenado até metano.

O mecanismo proposto por PANAGIOTOPOULOU (2017) para catalisadores de Ru/TiO₂ também difere um pouco dos anteriores. Eles tiveram evidências experimentais que a rota mecanística não varia com o tamanho de partícula metálica. Por DRIFTS, concluíram que CO₂ se adsorve sobre sítios interfaciais predominantemente e não há dissociação. O hidrogênio se difundiria até a interface e reagiria com o CO₂ formando espécies COOH* e estas se decomporiam em espécies CO adsorvidas sobre o Ru e hidroxilas adsorvidas no suporte ($\text{CO}_2^*_{\text{TiO}_2,\text{interface}} + \text{H}_{\text{Ru,interface}} \rightarrow \text{COOH}_{\text{Ru,interface}} \rightarrow \text{CO}^*_{\text{Ru,interface}} + \text{HO}^*_{\text{TiO}_2}$). Parte das espécies de CO seriam hidrogenadas até metano e outras se dessorveriam produzindo CO(g) de maneira tal que dependeria do catalisador e das condições experimentais. Espécies de CO adsorvidas sobre a interface não seriam reativas. Como comentado anteriormente, a região interfacial é reduzida para maiores tamanhos de cristalito de Ru. A produção de CH₄ seria favorecida em partículas grandes, devido a maior população de H* sobre sítios de terraço e a espécie CO adsorvida linearmente sobre o Ru⁰ seria a verdadeira intermediária reativa na geração de metano (PANAGIOTOPOULOU, 2017).

AKAMARU *et al.* (2014) deram uma visão alternativa dos tipos de sítios em catalisadores de rutênio suportado em TiO₂(101) por meio de estudos de DFT. O CO₂ pode se adsorver sobre sítios no terraço e em quinas e arestas de *clusters* de Ru. Aqueles adsorvidos no terraço tem a dissociação em CO* e O* energeticamente mais favorecida, enquanto aqueles adsorvidos em quinas e arestas são hidrogenados formando a espécie COOH*. A espécie COOH* se dissocia e então forma CO* e HO*. Haveria portanto dois sítios de formação de CO(g). Em acordo com PANAGIOTOPOULOU *et al.* (2017), os autores afirmam que as espécies CO* localizadas nos terraços das partículas de rutênio prosseguem na reação, sendo hidrogenadas a HCO* (etapa com maior energia de barreira e provavelmente a limitante), em seguida a CHOH* e CH₂OH*. A espécie CH₂OH* então se dissociaria em HO* e CH₂*, sendo estas hidrogenadas até metano e água (Tabela 2.7).

Segundo AKAMARU *et al.* (2014), o suporte (TiO₂) influenciaria as transferências eletrônicas, enfraquecendo as interações entre o rutênio e o CO* e causando uma instabilidade nessas espécies, as quais ficariam mais propensas a reagir/interagir com hidrogênio ativado ou eventualmente dessorver. Tecnicamente, sugeriram que o efeito de interação metal-suporte pode atuar em ótima intensidade e favorecer a reação.

Tabela 2.7: Mecanismo sugerido por AKAMARU *et al.* (2014) para catalisadores de Ru/TiO₂.

Mecanismo para sítios de terraço	Mecanismo para sítios laterais
$H_2(g) + 2 * \rightarrow 2H^*$	$H_2(g) + 2 * \rightarrow 2H^*$
$CO_2(g) + * \rightarrow CO_2^*$	$CO_2(g) + * \rightarrow CO_2^*$
$CO_2^* + * \rightarrow CO^* + O^*$	$CO_2^* + H^* \rightarrow COOH^* + *$
$CO^* + H^* \rightarrow HCO^* + *$	$COOH^* + * \rightarrow CO^* + HO^*$
$HCO^* + H^* \rightarrow CHOH^* + *$	
$CHOH^* + H^* \rightarrow CH_2OH^* + *$	
$CH_2OH^* \rightarrow CH_2^* + HO^*$	
$CH_2^* + H^* \rightarrow CH_3^* + *$	
$CH_3^* + H^* \rightarrow CH_4(g) + *$	
$HO^* + H^* \rightarrow H_2O^* + *$	
$H_2O^* \rightarrow H_2O(g) + *$	

Estudos cinéticos e mecanísticos interessantes foram realizados por WANG *et al.* (2016) sobre os catalisadores 0,5%Ru/Al₂O₃ e 5%Ru/Al₂O₃. As taxas de formação de metano apresentaram ordens de dependência com relação ao CO₂ de $0,12 \pm 0,05$ para ambos os catalisadores e independência da temperatura e dispersão de rutênio. Contudo, a ordem com relação ao H₂ variou de 0,3 a 0,5. Análises de DRIFTS e FTIR indicaram que, apesar de não excluirmos totalmente a ocorrência da dissociação direta do CO₂ sobre sítios de Ru de baixa e alta coordenação, o mecanismo principal na formação de metano é descrito pela rota bicarbonato-formiato-CO* (Tabelas 2.8 e 2.9). Eles derivaram uma equação de taxa consistente (inserida na Tabela 2.12) conforme teoria cinética de LHHW.

Em referência a MARWOOD *et al.* (1997), os autores explicam os fenômenos de migração das espécies bicarbonato e formiato. Espécies de bicarbonato se difundem do suporte para a interface metal/suporte, enquanto formiatos se formam na interface e se difundem para o suporte por efeitos de acumulação e gradientes de concentração. Formiatos espacialmente próximos das partículas de Ru seriam mais reativos a se decomponem e gerariam CO linearmente adsorvido sobre o rutênio.

Em condições de estado estacionário, WANG *et al.* (2016) afirmaram ainda que mecanismo e as espécies superficiais são invariantes ao tamanho das partículas de rutênio, porém partículas maiores são mais ativas, pois possuem menos sítios baixa coordenação (quinas, arestas e interface), onde supostamente adsorvem-se espécies de CO que são estáveis e não-reativas. De fato, sítios de baixa coordenação tendem a adsorver mais fortemente espécies intermediárias, o que pode causar um retardo cinético e impedir interações posteriores com H*. Além disso, partículas maiores de Ru dissociam proporcionalmente maiores quantidades de H₂ em sítios de terraço (maior coordenação).

Tabela 2.8: Mecanismo I proposto por WANG *et al.* (2016) para catalisadores de Ru/Al₂O₃.

Etapa	Reação	Hipótese	Constante
1	$H_2(g) + 2 * \rightleftharpoons 2H^*$	Quase-equilíbrio	K ₁
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HCO_3^*$	Quase-equilíbrio	K ₂
3	$HCO_3^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quase-equilíbrio	K ₃
4	$HCOO^* + H^* \rightleftharpoons HCO^* + HO^*$	Quase-equilíbrio	K ₄
5	$HCO^* + * \rightleftharpoons CO^* + H^*$	Quase-equilíbrio	K ₅
6	$CO^* + H^* \rightleftharpoons C^* + HO^*$	Etapa determinante/lenta	k ₆
7	$C^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + *$	Baixa cobertura de C*	
8	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$	Irreversível	k ₈
9	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + *$	Baixa cobertura de CH*	
10	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + *$	Baixa cobertura de CH ₂ *	
11	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4^* + *$	Baixa cobertura de CH ₃ *	
12	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_4(g) + *$	Baixa cobertura de CH ₄ *	
13	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O(g) + *$	Baixa cobertura de H ₂ O*	

Tabela 2.9: Mecanismo II proposto por WANG *et al.* (2016) para catalisadores de Ru/Al₂O₃.

Etapa	Reação	Hipótese	Constante
1	$H_2(g) + 2 * \rightleftharpoons 2H^*$	Quase-equilíbrio	K ₁
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HCO_3^*$	Quase-equilíbrio	K ₂
3	$HCO_3^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quase-equilíbrio	K ₃
4	$HCOO^* + H^* \rightleftharpoons HCO^* + HO^*$	Quase-equilíbrio	K ₄
5	$HCO^* + * \rightleftharpoons CO^* + H^*$	Quase-equilíbrio	K ₅
6	$CO^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + O^*$	Etapa determinante/lenta	k ₆
7	$O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + *$	Baixa cobertura de O*	
8	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$	Irreversível	k ₈
9	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + *$	Baixa cobertura de CH*	
10	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + *$	Baixa cobertura de CH ₂ *	
11	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4^* + *$	Baixa cobertura de CH ₃ *	
12	$CH_4^* \rightleftharpoons CH_4(g) + *$	Baixa cobertura de CH ₄ *	
13	$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O(g) + *$	Baixa cobertura de H ₂ O*	

O trabalho de ZHENG *et al.* (2016) com catalisador de 1%Ru/Al₂O₃ discorda conceitualmente de WANG *et al.* (2016) no que diz respeito à mobilidade de espécies de carbonato. ZHENG *et al.* (2016) declaram que as espécies de carbonato adsorvidas na alumina estão presas e não são reativas. Haveria duas rotas mecanísticas de formação de CH₄: uma que envolve a dissociação direta do CO₂ sobre átomos superficiais de rutênio, oxidando-os e gerando CO*; e outra via dissociação do CO₂ assistida por hidrogênio ativado. Nesta rota, haveria inicialmente a formação da espécie COOH*, a qual seria proveniente da interação entre o CO₂ adsorvido e hidrogênio ativado (CO₂* + H* → COOH*). Em seguida, ocorreria a decomposição da espécie COOH*, gerando formil (HCO*) (COOH* + H* → HCO* + HO*). As etapas cineticamente determinantes seriam

a dissociação do CO^* em C^* e O^* e a dissociação assistida por H^* da espécie COOH^* gerando formil (HCO^*).

Estudos de DFT de ZHANG *et al.* (2014) em Ru(0001) apontam que, apesar de a dissociação direta do CO_2 ser um processo termodinamicamente possível, trataria-se de uma etapa com elevada energia de barreira (1,20 eV), indicando portanto que seria cineticamente difícil de ocorrer. ZHANG *et al.* (2014) concordam em partes com a prevalência do mecanismo II de WANG *et al.* (2016), porém afirmam que o formiato (HCOO^*) seria gerado pela reação do CO_2 adsorvido com um hidrogênio ativado ($\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^*$). Alegam também que a taxa de formação do formiato (HCOO^*) é diversas ordens de grandeza maior que a de formação da espécie COOH^* (menos estável). O formiato então se decomporia em HCO^* e O^* , em seguida, a espécie HCO^* se dissociaria em CH^* e O^* e estas seriam hidrogenadas até metano e água, respectivamente.

AVANESIAN *et al.* (2016), por outro lado, afirmam, também por estudos de DFT em superfícies de Ru(0001), que o mecanismo predominante na formação de metano é aquele que inicia pela dissociação direta do CO_2 , passa pelos intermediários CO^* , HCO^* , CH^* e O^* e contempla a hidrogenação destes últimos aos produtos finais (ver Figura 2.22). Análises de sensibilidade mostraram que as etapas cineticamente limitantes seriam: a dissociação da espécie HCO^* em CH^* e O^* na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$; a dessorção da espécie CO^* na formação de $\text{CO}(\text{g})$ (RWGSR). Uma equação de taxa também foi desenvolvida por AVANESIAN *et al.* (2016) e está na Tabela 2.12.

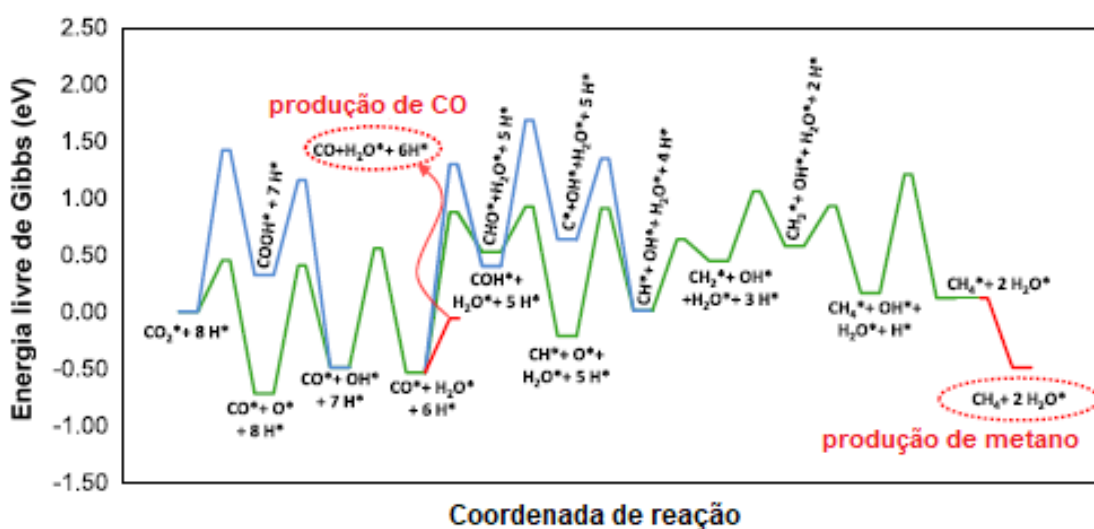


Figura 2.22: Diagrama de potencial de mecanismos analisados por AVANESIAN *et al.* (2016) em Ru(0001). A rota em verde é termodinamicamente mais favorável.

Um último aspecto importante de ser comentado sobre trabalhos de cinética de reações químicas se refere à verificação da condução dos experimentos em regime cinético de transformação catalítica, ou seja, sob o qual a etapa cineticamente determinante (ou mais lenta) não é a transferência de massa (difusões). Algumas informações da literatura acerca de parâmetros operacionais geralmente utilizados para investigações cinéticas da metanação do CO₂ são mostradas na Tabela 2.10.

Tabela 2.10: Condições operacionais trabalhadas por outros autores na coleta de dados cinéticos da reação de metanação do CO₂.

Autores	Cat.	Massa de cat. (mg)	Temperatura (°C)	Vazão total fixa (mL/min)
KARELOVIC e RUIZ (2013)	Rh/TiO ₂	-	150	20
GUO <i>et al</i> (2016)	Ni/Vários	-	200 - 400	40
WANG <i>et al</i> (2016)	Ru/Al ₂ O ₃	15 - 60	240 - 300	60
KWAK <i>et al</i> (2013)	Ru/Al ₂ O ₃	50	280 - 320	60
PANAGIOTOPOULOU <i>et al</i> (2017)	Ru/TiO ₂ Ru/Al ₂ O ₃	100	170 - 450	150
ALMEIDA (2017)	Ru/SiO ₂	-	300	80 - 200

WANG *et al* (2016) certificam que suas investigações cinéticas, feitas num sistema reacional operado nas condições acima, foram livres de limitações ou gradientes difusionais. ALMEIDA (2017) e ALVES (2016) relatam que efeitos difusivos externos são desprezíveis para catalisadores de Ru em sistemas operados sob tempos espaciais menores que 0,25 mg_{cat}*min/mL. DEKKER e BLIEK (1995), FALBO *et al.* (2018) e MIGUEL *et al.* (2018) trazem critérios de verificação de ausência de limitação no transporte de massa e calor em sistemas de avaliação cinética de reações em fase heterogênea. Eles são mostrados pela Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Critérios de detecção de ausência de efeitos de limitação nos fenômenos de transporte em estudos cinéticos. Adaptado de MIGUEL *et al.* (2018).

Região	Transferência de Massa	Transferência de Calor
Interfacial (Transporte externo)	Carberry number (Ca) = $\frac{r_{obs} \rho_P}{k_g a' C_{bulk}} < 0,05$	$ \beta_e \gamma_e Ca = \left \frac{k_g (-\Delta H_R) C_{bulk}}{h T_{bulk}} \right \frac{E_a}{R T_{bulk}} Ca < 0,05$
Intraparticular (Transporte interno)	$\eta \phi^2 = \frac{r_{obs} \rho_P}{D_{eff} C_{surface}} \frac{n_r + 1}{2} < 0,10$	$ \beta_i \gamma_i \eta \phi^2 = \left \frac{D_{eff} (-\Delta H_R) C_{surface}}{\lambda_{eff} T_{surface}} \right \frac{E_a}{R T_{surface}} \eta \phi^2 < 0,05$

MIGUEL *et al.* (2018) realizou testes de detecção experimental da ausência de efeitos de limitação difusiva externa em alta temperatura (350°C), variando a vazão (v) e mantendo o tempo espacial ($\tau = W_{cat}/v$) constante para catalisadores de Ni comercial com

granulometria entre 150 e 350 μm . Sabe-se que, sob regime cinético, a conversão não varia com a vazão num sistema com temperatura e tempo espacial constantes. MIGUEL *et al.* (2018) observou que o regime cinético já ocorre para vazões maiores que 30 mL/min. FALBO *et al.* (2018) realizou um procedimento similar a 310°C com duas massas diferentes de um catalisador de 0,5%Ru/ γ -Al₂O₃ e viu que o regime cinético ocorreu para GHSV superiores a 3,75 L/(h* g_{cat}), equivalente a 0,0625 mL/(min* mg_{cat}). A Figura 2.23 mostra os resultados de MIGUEL *et al.* (2018) e FALBO *et al.* (2018) quanto aos procedimentos de verificação de limitação de transporte externo.

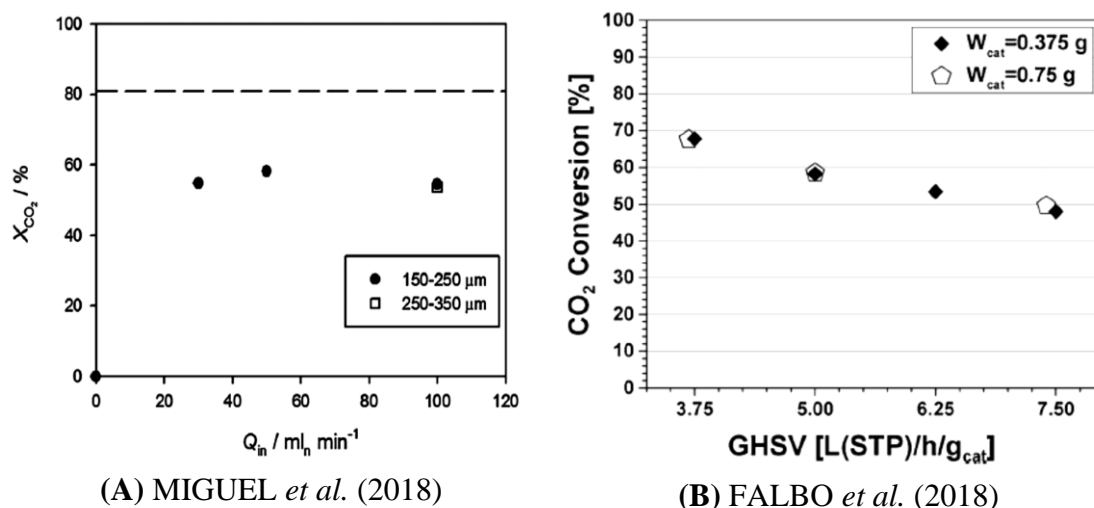


Figura 2.23: Testes de detecção de ausência de limitações nos fenômenos de transporte externo. (A) Dados de autoria de MIGUEL *et al.* (2018): T = 350°C, H₂/CO₂ = 4, P = 1 atm. (B) Dados de autoria de FALBO *et al.* (2018): T = 310°C, P = 1 atm, H₂/CO₂ = 4.

É possível extrair dessa revisão da literatura que há um certo consenso de que quanto maiores são as nanopartículas metálicas suportadas de Ni, Ru e Rh, mais produtivo e seletivo é o catalisador com relação à metanação do CO₂. Em contrapartida, no que diz respeito ao mecanismo, cinética e atuação do CO* como intermediário reativo direto na formação do metano, há grande variabilidade de evidências, teorias e controvérsias, as quais são passíveis de melhores investigações. Assim, a complexidade dos fenômenos de transformação dessa reação química constitui um interessante campo de estudo. Este trabalho portanto tenta fazer uma contribuição na elucidação da cinética-mecanística da hidrogenação/metanação do CO₂, obtendo dados cinéticos experimentais em diferentes temperaturas, empregando um catalisador de rutênio metálico suportado em sílica. Também é feita a tentativa de desenvolvimento e ajuste de modelos microcinéticos de taxa intrínseca de metano que sejam fenomenológica, experimental e estatisticamente representativos dessa reação.

Tabela 2.12: Algumas equações de taxa propostas na literatura para a metanação do CO₂.

Autores	Equação	Condições
WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2}\right)^{1/2} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\left[1 + \left(\frac{2K_2 k_4}{K_1 K_2 K_{10}}\right)^{1/2} \frac{P_{\text{CO}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2k_4}\right)^{1/2} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_3}\right]^2}$ <p>Etapa mais lenta: dissociação do CO*; MASI: O* e CO*</p>	Cat.: 3%Ni/SiO ₂ T = 500-600 K P _{total} = 140 kPa P _{H2} = 2-14 kPa P _{CO2} = 0,25-3 KPa N ₂ diluente GHSV = 30000 h ⁻¹
LIM <i>et al.</i> (2016)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{a P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\left(1 + b \frac{P_{\text{CO}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} + c P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + d P_{\text{H}_2}\right)^2}$ <p>Etapa mais lenta: dissociação do CO*; MASI: O* e CO* e H₂O*</p>	Cat.: 12%Ni/γ-Al ₂ O ₃ m _{cat} = 5 g T = 463-473 K P _{H2} = 2-16 bar P _{CO2} = 0,5-2,5 bar
KOSCHANY <i>et al.</i> (2016)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{k P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \left(1 - \frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{K_{\text{eq}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^4}\right)}{\left[1 + (K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^{1/2} + k_{\text{mix}} P_{\text{CO}_2}^{1/2} + K_{\text{OH}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}\right]^2}$ <p>Etapa mais lenta: formação do HCO*; MASI: H* e CO* e HO*</p>	Cat.: NiAl(O) _x I) T = 180-240°C; H ₂ /CO ₂ = 0.25-4 P = 1-15 bar II) T = 250-340°C; H ₂ /CO ₂ = 0.25-8 CH ₄ -H ₂ O = 1/2 P = 1-9 bar
WANG <i>et al.</i> (2016)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{(k_6 k_8 K_2 K_3 K_4 K_5 P_{\text{CO}_2})^{1/2} (K_1 P_{\text{H}_2})^{3/4}}{\left[1 + (K_1 P_{\text{H}_2})^{1/2} + (K_1 P_{\text{H}_2})^{1/2} K_2 K_3 P_{\text{CO}_2} + \left[(K_1 P_{\text{H}_2})^{1/2} K_2 K_3 K_4 K_5 P_{\text{CO}_2}\right]^{1/2} \left(\sqrt{\frac{k_8}{k_6}} + \sqrt{\frac{k_6}{k_8}}\right)\right]^2}$ <p>Etapa mais lenta: hidrogenação do CO*; MASI: CO* e H*</p>	Cat.: Ru/Al ₂ O ₃ T = 513-573 K P _{H2} = 10-70 kPa P _{CO2} = 10-70 kPa X _{CO2} = 5,5%

Tabela 2.12: Algumas equações de taxa propostas na literatura para a metanação do CO₂.

Autores	Equação	Condições
AVANESIAN <i>et al.</i> (2016)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{\alpha P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \left(1 + \beta \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \gamma P_{\text{H}_2}^{1/2} \right)^2}$ <p>Etapa mais lenta: dissociação do HCO*</p>	Cat.: Ru(0001) T = 480-520 K Pressão total = 1 atm H ₂ /CO ₂ = 4
XU e FROMENT (1989)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2}$ <p>Etapa mais lenta: hidrogenação do CO* gerando HCO*</p> $r_{\text{CH}_4} = \frac{k_2}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_1}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2}$ <p>Etapa mais lenta: dissociação do CO₂</p> $r_{\text{CH}_4} = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2 P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_1}}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2}$ <p>Etapa mais lenta: hidrogenação do CO₂ gerando HCO* e O*</p>	Cat.: Ru/MgAl ₂ O ₄ T = 573-673 K P = 3-10 atm
KARELOVIC e RUIZ (2013)	$r_{\text{CH}_4} = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_6 k_7 k_8}{2} \right)^{1/2} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{\left[1 + (K_2 P_{\text{H}_2})^{1/2} + \left(\frac{K_1 K_2 K_6 k_7}{2 K_8} \right)^{1/2} P_{\text{CO}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \right]^2}$ <p>Etapa mais lenta: decomposição do intermediário H₂CO* em CH* e OH*</p>	Cat.: Rh/TiO ₂ Teores de Rh: 0,5 a 5wt% T = 85-165°C H ₂ /CO ₂ = 4

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

Um catalisador de 1%Ru/SiO₂ (teor nominal em massa) foi preparado por meio do método convencional de impregnação ao ponto úmido, utilizando como precursores uma solução de RuCl₃ e SiO₂ sol-gel, cujas especificações foram: Sigma-Aldrich - Davisil Grade 62, diâmetro de poro = 15 nm, granulometria de 80-200 mesh (grãos entre 74-177 µm de diâmetro médio). A solução de RuCl₃ foi preparada pela dissolução da massa necessária do sal em solução de 5M de HCl. No caso, solubilizou-se 0,1060 g de RuCl₃ no ácido e impregnou-se 4,95 g de sílica, a qual foi previamente calcinada a 400°C. Após a impregnação, o material foi seco em mufla a 80°C por 72 horas,. Posteriormente, o mesmo foi calcinado em mufla não-aerada a 400°C por 3 horas, partindo da temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 1°C/min. Como resultado, produziu-se RuO₂/SiO₂, o qual era então reduzido a Ru/SiO₂ *in situ* antes das reações.

3.2 CARACTERIZAÇÃO MATERIAL

3.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A espectroscopia de FRX é uma análise elementar quantitativa e foi realizada com o intuito de determinar o teor real de rutênio no precursor calcinado. Foi empregado o método da pastilha num espectrômetro Rigaku RIX 3100, utilizando 500 mg do catalisador. O resultado foi dado em termos de frações mássicas de óxido de rutênio (RuO₂) e sílica (SiO₂).

3.2.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Foram submetidas à difratometria de raios X amostras do suporte e do precursor calcinado. A técnica foi conduzida pelo método do pó num difratômetro Rigaku Miniflex com tubo de cobre, operando com radiação CuK α . A velocidade de varredura do goniômetro utilizada foi de 2°(2 θ)*min⁻¹, com variação angular (2 θ) na faixa de 10 a 90°. Difractogramas de referência na literatura foram utilizados para análises comparativas com os difractogramas experimentais. Com os resultados da DRX, é possível determinar as

fases presentes e o tamanho de cristalito da fase de óxido de rutênio, o qual é estimado pela Equação de Scherrer:

$$\text{Diâmetro Médio de Cristalito} = \frac{k \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Em que:

- k é uma constante empírica relacionada com a forma dos cristalitos e normalmente tem o valor de 0.9 para formas esféricas ou desconhecidas;
- λ é comprimento de onda dos raios X utilizados igual a 0,1547 nm para fontes de $\text{CuK}\alpha$;
- θ é o ângulo de difração de Bragg no pico mais intenso em radianos;
- B é a largura do pico de difração de maior intensidade em sua meia altura (FWHM).

3.2.3 Redução com H_2 à Temperatura Programada (TPR- H_2)

O grau de redutibilidade do precursor foi analisado pela técnica de TPR- H_2 numa unidade multipropósito. Inicialmente, a amostra (massa = 500 mg) do precursor calcinado foi submetido a uma operação de secagem a 300°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, o processo de redução da amostra foi iniciado sob vazão de 30 mL/min de uma mistura de 1,53% (v/v) de H_2 em argônio. A temperatura do reator foi programada para aumentar numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, da temperatura ambiente até aproximadamente 1000°C . O grau de redutibilidade é definido como sendo a razão entre a quantidade molar de H_2 de fato consumida na análise e quantidade molar estequiométrica de H_2 que teoricamente seria consumida na redução da massa de óxido metálico presente no catalisador. O número de mols de H_2 consumido na análise foi calculado como mostra a Equação 3.2:

$$\begin{aligned} \text{Mol de } \text{H}_2 \text{ consumidos} &= \frac{P}{RT} * \text{Volume de } \text{H}_2 \text{ consumidos [mL]} = \\ &= \frac{P}{RT} * \text{Vazão de } \text{H}_2 \text{ [mL/s]} * \text{Tempo de consumo [s]} = \\ &= \frac{P}{RT} * \text{Vazão de } \text{H}_2 \text{ [mL/s]} * \frac{\text{Área do pico [mV/s]}}{(\text{Sinal do Argônio} - \text{Sinal do } \text{H}_2) \text{ [mV]}} \quad (3.2) \end{aligned}$$

Os sinais padrões de calibração do argônio e do H_2 , a 298 K, eram iguais a 122 e 21 mV, respectivamente. A temperatura empregada na equação foi 298 K, pressão igual a 1 atm e constante dos gases ideais igual a 82,05 (atm*mL)/(mol*K).

3.2.4 Fisissorção de N₂

Propriedades texturais do suporte calcinado e precursor calcinado (i.e, área específica, tipo de porosidade, volume específico de poros e tamanho médio de poros), foram determinados por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio a -196°C e analisados pelo pelos modelos BET (Brunauer, Emmet, Teller) e BJH (Barret, Joyner, Halenda). Utilizou-se um equipamento Micromeritics ASAP modelo 2020. As amostras, de aproximadamente 200 mg, foram previamente tratadas a 300°C por 24 horas e submetidas a vácuo < 5 µmHg a fim de limpar suas superfícies.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia do catalisador e a distribuição dimensional das nanopartículas metálicas de rutênio foi avaliada pela MET num microscópio TITAN, disponibilizado pelo Laboratório de Mecânica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), localizado em Xerém-RJ. Na MET, um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultrafina, com a qual interage, permitindo a geração de uma imagem magnificada da mesma num dispositivo óptico. Para a realização da microscopia, uma amostra do precursor calcinado foi reduzida a 400°C por 1 hora e em seguida passivada em corrente de 0,5% O₂/He por 30 minutos em temperatura ambiente. Uma pequena quantidade da amostra passivada foi dispersa em isopropanol por agitação ultrassônica e então uma gota da suspensão foi extraída e adicionada numa pequena placa de cobre recoberta com um filme de carbono que constituía o aparato de suporte da amostra a ser analisada pelo microscópio.

Com o microscópio operando em modo transmissão (MET) e varredura (STEM) a 300 kV, diversas micrografias dos grãos de sílica impregnados com nanopartículas de rutênio foram obtidas com adequada resolução e magnificação. A distribuição dimensional das mesmas foi feita com base na contagem e mensuração do diâmetro de 713 de partículas, quantidade razoavelmente representativa das características da amostra do catalisador. O software livre ImageJ foi utilizado como ferramenta de processamento das micrografias (as quais detinham escala real) para a medição dos diâmetros médios das nanopartículas de rutênio.

Aplicando a metodologia de FIGUEIREDO e RIBEIRO (2007), utilizada também por ALMEIDA (2017), é possível estimar um diâmetro médio de partícula

(\bar{d}) segundo a Equação 3.3, onde n é o frequência de partículas contabilizadas com diâmetro d_i .

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} \quad (3.3)$$

Conhecido o diâmetro médio em nanômetros, é possível estimar também a dispersão das nanopartículas de rutênio, de acordo com a Equação 3.4:

$$\text{dispersão}_{\text{Ru}} = \frac{1}{\bar{d}} \quad (3.4)$$

3.2.6 Quimissorção de H₂ e CO

A dispersão metálica também foi determinada pela quimissorção de H₂ e CO, assim como parâmetros como área metálica superficial metálica e tamanho médio de cristalito metálico. Uma amostra do precursor RuO₂/SiO₂ foi inserida em um reator do tipo U de vidro pyrex, de forma que formasse um leito de aproximadamente 1 cm de altura. A massa correspondente foi de 0,1496 g. O reator foi então conectado numa unidade Micromeritics ASAP modelo 2020, onde foi feita a quimissorção. A amostra inicialmente foi seca a 150°C por 30 minutos. Após o abaixamento da temperatura até condições ambientes, a amostra foi reduzida a 400°C por 1 hora, empregando uma taxa de 10°C/min. Novamente, a temperatura do reator foi abaixada.

Para a realização da quimissorção de H₂, a amostra já reduzida foi submetida a um vácuo de 2 μmmHg a 300°C por 1 hora para que ocorresse a limpeza das superfícies das partículas, eliminando quaisquer espécies que pudessem estar adsorvidas. Uma primeira isoterma de H₂ foi então construída a 35°C (55 mmHg < P < 609 mmHg), quantificando o volume total de H₂ adsorvido reversível e irreversivelmente. Em seguida, realizou-se uma evacuação, retirando-se todas as espécies de H₂ quimissorvidas reversivelmente sobre a superfície do catalisador e mantendo-se somente aquelas irreversivelmente quimissorvidas. Posteriormente, uma segunda isoterma de H₂ foi construída, nas mesmas condições, quantificando conseqüentemente o volume de H₂ reversivelmente fisissorvido. A região do platô de uma nova isoterma, cujos valores são as diferenças entre os valores da isoterma total e a isoterma reversível em cada pressão, representa portanto a quantidade de H₂ irreversivelmente quimissorvida no catalisador, a qual foi utilizada nos cálculos de dispersão. O mesmo procedimento foi realizado para a

quimissorção de CO, também a 35°C. A estequiometria de adsorção adotada para o H₂ foi igual a 2 sítios por molécula ($Ru_{\text{superficial}}/H_2$ igual a 2) para o CO foi considerada igual a 1 sítio por molécula ($Ru_{\text{superficial}}/CO$ igual a 1)

3.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG-DSC)

A análise termogravimétrica foi empregada para avaliar o comportamento térmico do catalisador e as possíveis transformações termofísicas e termoquímicas sofridas pelo mesmo. Nesta técnica, a amostra é mantida numa câmara sob uma atmosfera específica, monitorando-se sua massa enquanto a temperatura é aumentada. Com uma amostra do precursor RuO₂/SiO₂, investigou-se a possível presença e perda de massa por liberação de cloro remanescente do uso do RuCl₃ no preparo do catalisador. Uma amostra de catalisador usado na reação, diluído em SiC, também foi submetida à TGA para averiguação da deposição de material carbonáceo (coque) sobre o catalisador, permitindo tipificar a desativação. Empregou-se um equipamento HITACHI STA 7300 e uma corrente de 100 mL/min de ar sintético (20% (v/v) de O₂; 80% (v/v) de N₂). Compreendeu-se uma faixa de temperaturas entre ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)

A análise de DRIFTS foi utilizada com o intuito primordial de investigar quais espécies adsorvidas estariam presentes sobre a superfície do catalisador e elucidar quais as reações elementares envolvidas em suas formações. Com evidências espectroscópicas, foi possível entender melhor e fazer hipóteses mais consistentes acerca do mecanismo da metanação. Outrossim, clarificou o desenvolvimento matemático dos modelos de taxa intrínseca (TOF) por meio de simplificações no balanço de sítios ativos.

Utilizou-se um espectrômetro Thermo Nicolet NEXUS 470 FT-IR, acoplado a um espectrômetro de massas, operados em regime de fluxo contínuo (câmara aberta) e estado estacionário. A vazão total dos gases pela câmara onde a amostra permanece foi mantida fixa em 40 mL/min. Inicialmente, a amostra do precursor RuO₂/SiO₂ foi reduzida a 400°C sob fluxo de 40 mL/min de H₂ por 1 hora, partindo o aquecimento da temperatura ambiente com taxa de 10°C/min. Ao fim da redução e ainda a 400°C, realizou-se um

procedimento de limpeza da superfície do catalisador por meio da passagem de um fluxo de 40 mL/min de He por 30 minutos. Posteriormente, o sistema foi resfriado sob mesmo fluxo de He até 30°C.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos em diferentes condições composicionais da corrente gasosa de reagentes e em diferentes temperaturas: 30, 90, 150, 210, 250, 275, 300, 325 e 350°C. As proporções dos reagentes exploradas são mostradas na Tabela 3.1. Os experimentos servem como fonte valiosa de informação empírica sobre o mecanismo e dinâmica da reação. Em cada condição experimental, a temperatura era progressivamente aumentada, fazendo-se a leitura do espectro (em números de onda na faixa de 4000 a 1200 cm^{-1}) após 5 minutos de estabilização em cada temperatura. Cada condição experimental foi avaliada individualmente e amostra trocada. Com esse planejamento, verificou-se o efeito do aumento da concentração de H_2 sobre a adsorção/ativação do CO_2 .

Tabela 3.1: Condições experimentais de carga de reagentes na execução da DRIFTS.

Condição Experimental	Proporção de CO_2 (% v/v)	Proporção de H_2 (% v/v)
1	4	0
2		60

*Proporções com base na vazão total de 40 mL/min. Hélio foi utilizado como terceiro componente de balanceamento de carga.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

3.4.1 Unidade Reacional

Os testes catalíticos foram realizados numa unidade reacional automatizada da PID Eng&Tech Microactivity Reference (Figura 3.1), localizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), no Rio de Janeiro-RJ. Trata-se da mesma unidade e reator utilizados por ALMEIDA (2017). A unidade era conectada a um cromatógrafo gasoso com dois canais operantes (Micro CG – Agilent Technologies - Modelo 490), o qual possuía detectores de condutividade térmica (TCD) individuais. A cromatografia gasosa foi utilizada para separar e identificar os gases e suas concentrações na corrente de saída do reator. No canal 1 do cromatógrafo, identificava-se picos do H_2 , N_2 , CO e CH_4 . Já no canal 2, identificava-se CO_2 , H_2O e N_2 . O reator era tubular, fabricado pela Autoclave Engineers, modelo CNLX99012 padrão: comprimento: 305 mm; diâmetro externo: 14,5 mm; diâmetro interno: 9 mm; material: aço inoxidável 316-L; volume interno: 20 mL; conexões: SF562CX; selos: AE-6F2986. A Figura 3.2 mostra o interior da unidade, onde era inserido o reator.

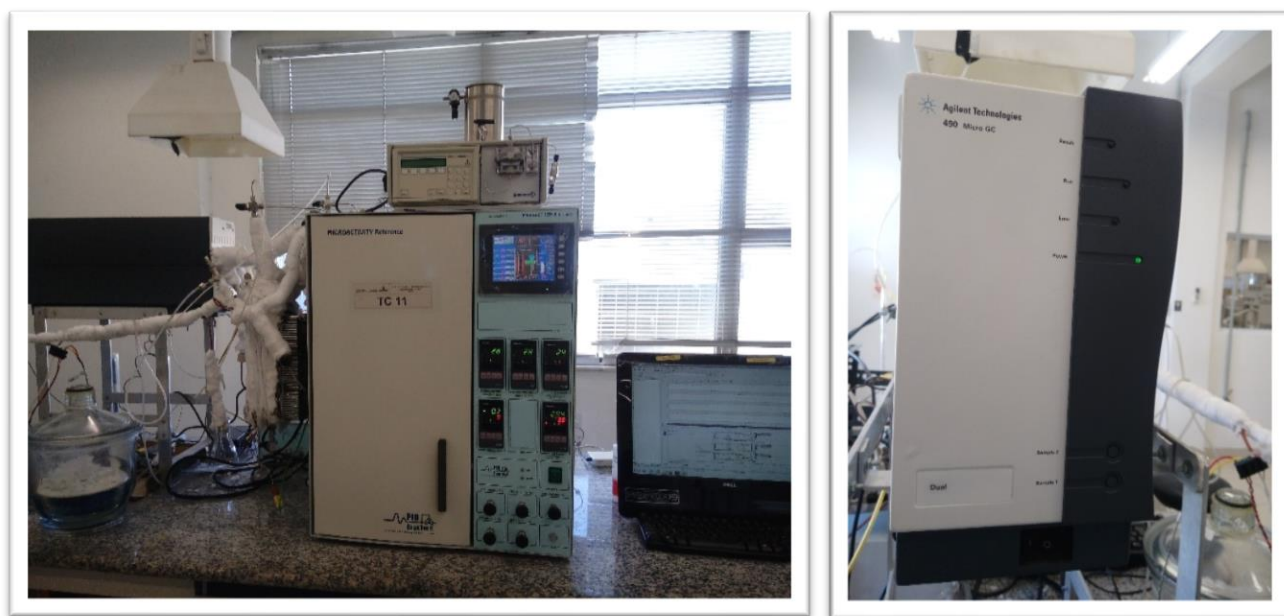


Figura 3.1: Fotos da unidade reacional e cromatógrafo (INT, 2018).

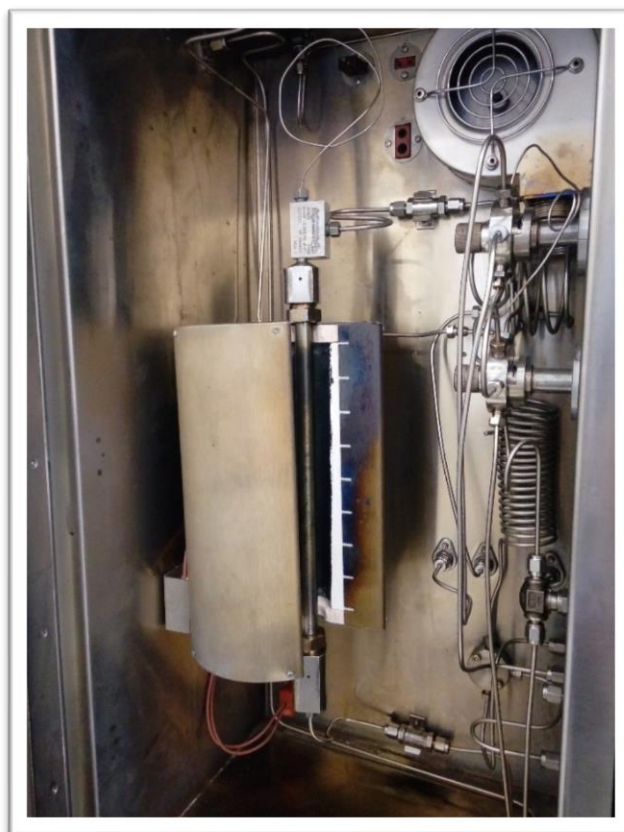


Figura 3.2: Interior da unidade reacional e reator (INT, 2018)

3.4.2 Parâmetros Operacionais

Nas reações de hidrogenação do CO₂, o sistema operava sob estado estacionário e pressão total atmosférica (101,325 kPa). O N₂ foi utilizado como componente inerte para balanceamento da pressão total. A reação foi avaliada em 4 temperaturas: 275, 300, 325 e 350°C. Em referência à estudos de ALMEIDA (2017), durante a preparação do leito, diluiu-se o precursor (RuO₂/SiO₂) em carvão de silício (SiC) na proporção de 1:10 para que não houvesse a formação de pontos quentes. Informações de FIGUEIREDO e RIBEIRO (1987) indicam que catalisadores com granulometria tal que seus grãos não são retidos por peneiras de 40 mesh (< 420 µm) não estão sujeitas a efeitos de limitação difusional interna. Assim, o catalisador foi preparado com granulometria apropriada, não tornando o leito muito fino ou compactado.

Optou-se por realizar testes de estabilização e detecção de limitação no transporte externo a 350°C em elevadas vazões totais (80, 125 e 170 mL/min) e baixas frações molares de CO₂ e H₂ (4 e 25%, respectivamente). O tempo espacial foi mantido constante em 0,2 mg_{cat}*min/mL. O resultado pode ser visto no Apêndice A. Nesta faixa, não verificaram-se efeitos de limitação na difusão externa. Adotou-se a vazão volumétrica total de alimentação (reagentes + inerte) constante e igual 125 mL/min em todos os testes catalíticos. Para este parâmetro fluidodinâmico, a espessura da camada limite era pequena e, conseqüentemente, gradientes difusionais foram minimizados. Assegurou-se portanto que o sistema atuou em regime cinético de transformação catalítica.

As massas utilizadas em cada temperatura são mostradas pela Tabela 3.2. Sob tais condições operacionais, a conversão de CO₂ ficava tipicamente abaixo de 15% em todas as situações experimentais. Manteve-se a conversão abaixo desse patamar para observar com clareza os picos cromatográficos do CH₄, CO e H₂O, caracterizar uma situação aproximada de reator diferencial e para evitar a ocorrência de outras reações paralelas e formação produtos indesejados.

Tabela 3.2: Relação entre a temperatura de reação, a massa de catalisador e o tempo espacial para fornecimento de conversões de CO₂ inferiores a 15%.

Temperatura (°C)	Massa de Catalisador (mg)	Tempo Espacial ($\frac{\text{mg}_{\text{cat}} \text{ min}}{\text{mL}}$)
275	200	1,6
300	100	0,8
325	60	0,48
350	25	0,2

3.4.3 Avaliação Cinética

Os testes cinéticos foram realizados em similaridade à metodologia desenvolvida por ALMEIDA (2017). Após o preparo do leito, o reator era conectado na unidade e o precursor era reduzido *in situ* por 1 hora a 400°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob vazão de 30 mL/min de H₂. Após a redução, o reator era resfriado sob fluxo de H₂ e mantido na temperatura de reação. Em seguida, programavam-se no controlador vazões de reagentes e inerte que caracterizassem uma condição de referência padrão de pressões parciais, a qual era 4,1 kPa de CO₂, 60,8 kPa de H₂ e 36,5 kPa de N₂, sendo a vazão total igual a 125 mL/min. Essa condição padrão, rica em hidrogênio, foi utilizada para estabilizar e densificar a superfície do catalisador com espécies reativas adsorvidas, em acordo com estudos previamente feitos por ALMEIDA (2017). Inicialmente, com o controlador da unidade em *bypass*, faziam-se injeções no cromatógrafo para obtenção de dados sobre o branco dessa condição padrão e, logo após, a mistura gasosa reacional era direcionada ao reator. A densificação de superfície era mantida por uma noite, observando-se a estabilização da conversão de CO₂ em valores inferiores a 15%.

Com o catalisador estabilizado na temperatura de reação, alteravam-se as condições de pressões parciais dos gases de entrada por meio da alteração de suas vazões volumétricas de alimentação. Ao alterá-las, aguardava-se alguns minutos para reestabilização/re-equilíbrio superficial no catalisador, faziam-se novas injeções no cromatógrafo e determinavam-se as taxas intrínsecas (TOF) de formação de CH₄, CO e H₂O em cada uma das condições. O planejamento mostrado na Tabela 3.3 resume informações sobre cada condição experimental. Amplas faixas de pressão parcial foram exploradas. Em dois conjuntos de condições, mantinha-se constante a pressão parcial de H₂ e variava-se a de CO₂. Em outros dois conjuntos de condições, fez-se o oposto; manteve-se fixa a pressão parcial de CO₂ e variou-se a pressão de H₂. Cada ponto foi feito em triplicata ou quadruplicata.

Tabela 3.3: Planejamento experimental de determinação das taxas.

Condição Experimental	Pressões Parciais (kPa)		Razão H ₂ /CO ₂ da Carga
	H ₂	CO ₂	
1	30,4	4,1	7,4
2		8,1	3,8
3		14,2	2,1
4		20,3	1,5
5		26,3	1,2
6		32,4	0,9
7	60,8	4,1	14,8
8		8,1	7,5
9		14,2	4,3
10		20,3	3,0
11		26,3	2,3
12		32,4	1,9
13	25,3	4,1	6,2
14	35,5		8,7
15	45,6		11,1
16	55,7		13,6
17	65,9		16,1
18	75,9		18,5
19	25,3	16,2	1,6
20	35,5		2,2
21	45,6		2,8
22	55,7		3,4
23	65,9		4,1
24	75,9		4,7

A conversão de CO₂ foi calculada com base na diminuição da área de seu pico cromatográfico, segundo a Equação 3.5, onde A_{CO₂} é a área obtida em determinada condição reacional e A_{CO₂0} é a área do branco nessa condição, por *bypass* do reator.

$$X_{\text{CO}_2}(\%) = 100\% * \frac{(A_{\text{CO}_20} - A_{\text{CO}_2})}{A_{\text{CO}_20}} \quad (3.5)$$

As taxas intrínsecas experimentais de formação de CH₄ (TOF_{CH₄}), CO (TOF_{CO}) e H₂O (TOF_{H₂O}) em cada condição eram calculadas segundo a Equação 3.6, sendo normalizada pelo número de átomos superficiais de Ru (sítios ativos) e assumindo a aproximação de reator diferencial:

$$\text{TOF}_i = \frac{y_i F}{\text{mol de sítios de Ru}} \quad [\text{s}^{-1}] \quad (3.6)$$

Em que:

- TOF_i é a taxa intrínseca de i (*turnover frequency*; moléculas formadas por sítio por segundo);
- y_i é a fração molar do componente i na saída do reator;
- F é a vazão molar total da corrente de saída do reator (mol/s).

A fração molar do componente i , y_i , é determinada por meio de curvas de calibração que correlacionam áreas do pico cromatográfico referente ao componente com sua respectiva fração molar no sistema:

$$y_i = \frac{A_i}{\alpha_i} \quad (3.7)$$

Em que:

- A_i é a área cromatográfica do pico referente ao componente i ;
- α_i é o coeficiente angular da expressão linear que define a curva de calibração para o componente i .

A vazão molar F é facilmente obtida fazendo o cálculo da razão entre a vazão volumétrica total (125 mL/min) pelo volume molar da mistura gasosa nas condições de pressão e temperatura em que a reação ocorre. O volume molar da mistura, por sua vez, pode estimado com precisão assumindo que cada componente é gás ideal, uma vez que a pressão total é baixa. Assim:

$$F = \frac{Pv}{RT} \quad (3.8)$$

Em que:

- P é a pressão total do sistema (1 atm ou 101,325 kPa);
- v é a vazão volumétrica (125 mL/min ou 2,0833 mL/s);
- R é a constante dos gases ideais ($82 \frac{\text{mL}\cdot\text{atm}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$);
- T é a temperatura do reator.

A quantidade de sítios ativos nas partículas de Ru é igual ao número de átomos de Ru na superfície das mesmas, sendo determinado em termos como segue:

$$\text{mol de sítios de Ru} = \frac{m_{\text{cat}} * \text{teor}_{\text{Ru,FRX}} * \text{dispersão}_{\text{Ru}}}{\text{MM}_{\text{Ru}}} \quad (3.9)$$

Em que:

- m_{cat} é massa de catalisador utilizada no leito;
- $\text{teor}_{\text{Ru,FRX}}$ é o teor de rutênio em massa, fornecido pela FRX;
- $\text{dispersão}_{\text{Ru}}$ é a dispersão ou fração de átomos de rutênio que servem como sítios ativos;
- MM_{Ru} é a massa molar do rutênio (101070 mg/mol).

Como a H_2O é um co-produto comum das reações de metanação e RWGSR, as seletividades do catalisador para estas reações foram definidas com base nas taxas de produção de CH_4 e CO , os quais são os produtos que distinguem uma reação da outra, e calculadas de acordo com as Equações 3.10 e 3.11:

$$\text{Seletividade}_{\text{Metanação}}(\%) = 100\% * \frac{\text{TOF}_{\text{CH}_4}}{\text{TOF}_{\text{CH}_4} + \text{TOF}_{\text{CO}}} \quad (3.10)$$

$$\text{Seletividade}_{\text{RWGSR}}(\%) = 100\% * \frac{\text{TOF}_{\text{CO}}}{\text{TOF}_{\text{CH}_4} + \text{TOF}_{\text{CO}}} \quad (3.11)$$

3.4.4 Metodologia de Correção das Taxas Intrínsecas sob Efeitos de Desativação do Catalisador

A desativação sofrida pelo catalisador era monitorada ao longo da coleta dos dados cinéticos por meio da avaliação da conversão de CO₂ na condição referência padrão. Criava-se uma escala de tempo em minutos decorridos após a estabilização do catalisador e determinava-se periodicamente a conversão de CO₂ na condição padrão após a variação de três condições experimentais. Cada condição experimental era associada a um tempo decorrido, a qual estava contida num intervalo que relacionava a conversão de CO₂ na condição padrão e tempo decorrido, como mostra a Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Esquema exemplificativo da condução dos testes cinéticos em ordem aleatória numa determinada temperatura fixa para a correção da desativação.

Sequência dos Testes Cinéticos em Cada Temperatura	Conversão Média de CO₂ (%)	Tempo Decorrido (min)
Condição de Referência Padrão Inicial: 4% CO₂, 60% H₂	10,5	0
Condição experimental - 4% CO ₂ , 25% H ₂		30
Condição experimental - 4% CO ₂ , 75% H ₂		60
Condição experimental - 4% CO ₂ , 55% H ₂		90
Condição de Referência Padrão: 4% CO₂, 60% H₂	10,2	120
Condição experimental - 4% CO ₂ , 65% H ₂		150
Condição experimental - 4% CO ₂ , 35% H ₂		180
Condição experimental - 4% CO ₂ , 45% H ₂		210
Condição de Referência Padrão: 4% CO₂, 60% H₂	9,9	240
Condição experimental - 16% CO ₂ , 55% H ₂		270
Condição experimental - 16% CO ₂ , 25% H ₂		300
Condição experimental - 16% CO ₂ , 45% H ₂		330
Condição de Referência Padrão: 4% CO₂, 60% H₂	9,6	360
Condição experimental - 16% CO ₂ , 75% H ₂		390
Condição experimental - 16% CO ₂ , 35% H ₂		420
Condição experimental - 16% CO ₂ , 65% H ₂		450
Condição de Referência Padrão: 4% CO₂, 60% H₂	9,3	480

Uma vez correlacionados tempo e conversão de CO₂ na condição padrão em momentos conhecidos, faziam-se interpolações lineares e estimava-se qual seria a possível conversão teórica média de CO₂ na condição padrão para um tempo decorrido “t” qualquer dentro dos intervalos ($X_{CO_2t}|_{padr\tilde{a}o}$). A interpolação naturalmente fornecia uma conversão de CO₂ um pouco menor que a conversão inicial em virtude dos efeitos

de desativação, como pode ser inferido pelo exemplo na Tabela 3.6. No exemplo, a interpolação para o tempo decorrido de 60 minutos no intervalo entre 0 e 120 minutos fornece uma $X_{\text{CO}_2 60 \text{ min}} \Big|_{\text{padrão}}$ igual a 10,35%. Já para o tempo decorrido de 300 min, a interpolação entre o tempo 240 e 360 minutos fornece uma $X_{\text{CO}_2 300 \text{ min}} \Big|_{\text{padrão}}$ de 9,75%.

As conversões obtidas pela interpolação eram então divididas pela conversão média na condição padrão no tempo zero ($X_{\text{CO}_2 0} \Big|_{\text{padrão}}$), momento para o qual assumiu-se que o catalisador estava isento dos efeitos de desativação. O resultado dessa razão era um fator de desativação relativa ($f_{\text{desativação}} = X_{\text{CO}_2 t} \Big|_{\text{padrão}} / X_{\text{CO}_2 0} \Big|_{\text{padrão}}$), numericamente menor que 1, pelo qual eram divididas as áreas cromatográficas dos picos do CH₄, CO e H₂O obtidos na condição experimental associada aquele tempo decorrido. No exemplo, os fatores de desativação relativa para os tempos decorridos de 60 e 300 min seriam 0,99 e 0,93, respectivamente. As áreas cromatográficas tornavam-se ligeiramente maiores e corrigidas dos efeitos de desativação. Consequentemente, as taxas intrínsecas medidas nas condições associadas a tais tempos decorridos eram acrescidas também. Todos os valores de taxa intrínsecas de CH₄, CO e H₂O fornecidos neste trabalho foram corrigidos por esse procedimento e estão isentas de efeitos de desativação. Na Seção 4.3 do capítulo de Resultados e Discussão, são apresentados as TOF_{CH₄} e TOF_{CO}. Os valores para as TOF_{H₂O} podem ser encontrados no Apêndice C.

3.5 MODELAGEM MECANÍSTICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

3.5.1 Teoria de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson no Desenvolvimento de Modelos Cinéticos

As informações e dados cinético-mecanísticos coletados pela DRIFTS e pelo planejamento experimental foram utilizados em um procedimento de modelagem matemática fundamentada na teoria cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), cujo objetivo foi obter uma equação de taxa que fosse fenomenológica, experimental e estatisticamente representativa e descritiva das TOF_{CH_4} na faixa experimental explorada. A equação de taxa de uma reação é uma importante ferramenta com grande utilidade no controle, projeto e escalonamento de processos/reatores industriais. Conforme os resultados de DRIFTS e testes cinéticos, foram propostos 3 mecanismos distintos para a metanação: um envolvendo a conhecida rota de dissociação direta do CO_2 e dois envolvendo a também difundida rota bicarbonato-formiato.

Para cada mecanismo, desenvolveram-se diferentes modelos microcinéticos fenomenológicos (equações de taxa) assumindo diferentes hipóteses sobre qual seria a etapa elementar cineticamente determinantes (ou etapa mais lenta) que governava a cinética de produção de metano. A intenção era também de ampliar a investigação e conseguir uma conclusão mais definitiva acerca da cinética da metanação do CO_2 , com evidências de caráter diversificado. A discussão sobre os mecanismos e modelos é feita na Seção 4.4. A tentativa de ajuste de um modelo aos dados experimentais foi essencialmente feita através da estimação de seus parâmetros numéricos, como explicado na subseção seguinte. A estimação dos parâmetros foi feita com dados cinéticos em cada temperatura separadamente, uma vez que constantes cinéticas variam com temperatura de acordo com Equação de Arrhenius.

3.5.2 Função Objetivo

Assumindo verdadeiras as hipóteses de que a distribuição dos erros experimentais é normal, há erros desprezíveis nas variáveis independentes, o modelo é perfeito e que os experimentos foram bem-feitos, os parâmetros foram estimados por meio de um procedimento de minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, obtida pelo método da máxima verossimilhança (SCHWAAB e PINTO, 2007). A função objetivo de mínimos quadrados ponderados é definida como:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} \sum_{j=1}^{\text{NY}} \frac{[y_{j,i}^{\text{exp}} - y_{j,i}^{\text{modelo}}(x_i^{\text{exp}}, \alpha)]^2}{\sigma_{y_{j,i}}^2} \quad (3.12)$$

Em que:

- NE é o número total de experimentos: 24 em cada temperatura;
- NY é o número de funções que compõem o modelo;
- $y_{j,i}^{\text{exp}}$ é o elemento da matriz resposta experimental (resposta j no experimento i);
- $y_{j,i}^{\text{modelo}}(x_i^{\text{exp}}, \alpha)$ é o elemento da matriz resposta do modelo, o qual é função dos parâmetros (α) avaliado nos valores experimentais variáveis independentes (x_i^{exp});
- $\sigma_{y_{j,i}}^2$ é o elemento da matriz de variância das respostas experimentais.

Como NY = 1 ($\text{TOF}_{\text{CH}_4,i}^{\text{modelo}}$), a função objetivo pode ser simplificada para uma forma vetorial na qual suprime-se um dos somatórios da notação:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{i=1}^{\text{NE}} \frac{[y_i^{\text{exp}} - y_i^{\text{modelo}}(x_i^{\text{exp}}, \alpha)]^2}{\sigma_{y_i}^2} \quad (3.13)$$

Para a otimização/minimização da função objetivo e estimação dos parâmetros, foi utilizado o software STATISTICA 10 (com licença concedida pelo Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ). Utilizaram-se a ferramenta *Non-Linear Estimation* e os métodos determinísticos híbridos de *Hooke-Jeeves Pattern Search* e *Rosenbrock Pattern Search*, ambos aliados ao *Quasi-Newton* na busca de algum mínimo, mesmo que local. Todavia, o vetor de estimativas iniciais dos parâmetros foi ampla e multiplamente variado na esperança de que se aumentasse a probabilidade de determinação do mínimo global e/ou garantisse a validade de uma solução ótima. Sabendo que os parâmetros são constantes cinéticas, constantes de equilíbrio e/ou combinações destas, o procedimento de estimação foi considerado bem sucedido quando as seguintes restrições críticas de caráter matemático, físico e estatístico foram respeitadas:

- Atingimento do critério de convergência ($\epsilon \leq 0,0001$);
- Obtenção de todos os parâmetros com valores numericamente positivos.

3.5.3 Avaliação da Qualidade do Ajuste

A qualidade de ajuste de um modelo foi avaliada pelo coeficiente de correlação entre os dados experimentais e aqueles correspondentemente preditos pelo modelo, o qual indica quão precisamente os dados preditos representam dados experimentais. O coeficiente de correlação é dado de acordo com a expressão a seguir:

$$R^{\text{modelo}} = \frac{\sum_{i=1}^{\text{NE}} (y_i^{\text{exp}} - \overline{y_i^{\text{exp}}}) (y_i^{\text{modelo}} - \overline{y_i^{\text{modelo}}})}{\left\{ \left[\sum_{i=1}^{\text{NE}} (y_i^{\text{exp}} - \overline{y_i^{\text{exp}}})^2 \right] \left[\sum_{i=1}^{\text{NE}} (y_i^{\text{modelo}} - \overline{y_i^{\text{modelo}}})^2 \right] \right\}^{1/2}} \quad (3.14)$$

Se o coeficiente de correlação é superior a 0,9, normalmente considera-se o modelo satisfatório, indicando que os valores preditos pelo modelo variam de forma aproximadamente linear e proporcional com as medidas experimentais. Valores inferiores a 0,9 podem indicar tanto o desajuste do modelo, quanto a existência de erros excessivos.

A capacidade de um modelo descrever os erros experimentais foi interpretada pelo teste de chi-quadrado (χ^2), com nível de confiança de 95%, sendo o grau de liberdade dado por: $\nu = \text{NE} * \text{NY} - \text{NP}$, onde NP é o número de parâmetros a serem estimados. Se um modelo consegue explicar erros experimentais, então:

$$\chi^2_{\min} < F_{\text{obj}} < \chi^2_{\max} \quad (3.15)$$

Caso $F_{\text{obj}} > \chi^2_{\max}$, o modelo, a priori, não consegue explicar os erros experimentais, pois os erros de predição são significativamente maiores que os erros experimentais. Logo, esforços devem ser feitos para aprimorar o modelo. É possível também que os erros experimentais estejam subestimados. Caso $F_{\text{obj}} < \chi^2_{\min}$, o modelo reproduz os dados experimentais muito melhor do que esperado. Entretanto, essa situação é irreal, pois um modelo não pode levar a previsões melhores que os próprios dados experimentais usados para gerá-lo. Nesse caso, é provável que o modelo esteja super-parametrizado ou que os erros experimentais estejam superestimados (SCHWAAB e PINTO, 2007). Usa-se fazer uma análise em conjunto com o coeficiente de correlação. Se $\chi^2_{\min} < F_{\text{obj}} < \chi^2_{\max}$ e o coeficiente de correlação é baixo, o problema parece ser o excesso de erro de experimentação. Se $F_{\text{obj}} > \chi^2_{\max}$ e o coeficiente de correção é baixo, o problema central reflete uma má-qualidade do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007).

3.5.4 Matriz de Covariâncias Paramétricas e Qualidade dos Parâmetros

Tentativas de determinação da matriz de covariâncias paramétricas foram feitas no software Wolfram Mathematica 11, com licença concedida pelo Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ). Empregando a aproximação de Gauss para modelos não-lineares, como discutido por SCHWAAB e PINTO (2007), a matriz Hessiana do sistema (\mathbf{H}_α) é aproximada pela seguinte equação:

$$\mathbf{H}_\alpha = \left[\frac{\partial^2 \mathbf{F}_{obj}}{\partial \alpha_i \partial \alpha_j} \right]_{ij} \cong 2 \mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B} \quad (3.16)$$

Em que:

- \mathbf{V}_y^{-1} é a inversa da matriz de variância experimental. Normalmente, a covariância entre as respostas experimentais é desprezada por desconhecimento, de forma que apenas a diagonal de \mathbf{V}_y contém valores não-nulos, sendo estes iguais a variância de cada resposta experimental individual.
- \mathbf{B} é a matriz de sensibilidades, definida para modelos de uma função como mostrado na Equação 3.17. Nesta equação, NP se refere ao número de parâmetros a serem estimados.

$$\mathbf{B} = \left[\frac{\partial \mathbf{y}_{modelo}}{\partial \alpha} \right] = \begin{bmatrix} \left. \frac{\partial y^m}{\partial \alpha_1} \right|_{Exp_1} & \cdots & \left. \frac{\partial y^m}{\partial \alpha_{NP}} \right|_{Exp_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \left. \frac{\partial y^m}{\partial \alpha_1} \right|_{Exp_{NE}} & \cdots & \left. \frac{\partial y^m}{\partial \alpha_{NP}} \right|_{Exp_{NE}} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

A matriz de covariância dos parâmetros é dada então por:

$$\mathbf{V}_\alpha = 2 \mathbf{H}_\alpha^{-1} = [\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}]^{-1} \quad (3.18)$$

Nota-se que \mathbf{B} tem dimensões $(NE \times NV) \times NP$, \mathbf{B}^T tem dimensões $NP \times (NE \times NV)$, \mathbf{V}_y e \mathbf{V}_y^{-1} têm dimensões $(NE \times NE)$. Logo, é possível realizar a multiplicação que resulta na matriz quadrada $\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}$, de dimensões $(NP \times NP)$. Se $\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}$ for invertível (determinante \neq zero), a operação resulta na matriz quadrada de covariância paramétrica, cujas dimensões consequentemente são também $(NP \times NP)$. A diagonal de \mathbf{V}_α traz os valores da variância de cada parâmetro individual.

Caso a matriz $\mathbf{B}^T \mathbf{V}_y^{-1} \mathbf{B}$ tenha determinante igual a zero, ela não é invertível, sendo denominada singular ou degenerada. Nessa situação, não é possível determinar a covariância paramétrica.

Conhecidos os valores das variâncias paramétricas, um intervalo de confiança (IC) pode ser estabelecido, dado um nível de confiança e assumindo que os parâmetros seguem a distribuição-t de Student (SCHWAAB e PINTO, 2007; ALBERTON, A. A., 2010):

$$\hat{\alpha}_i - t \sigma_{\alpha,i} < \alpha_i < \hat{\alpha}_i + t \sigma_{\alpha,i} \quad (3.19)$$

Em que:

- $\hat{\alpha}_i$ é o valor estimado para o parâmetro α_i ;
- t é a probabilidade acumulada da distribuição-t de Student, obtida dado o nível de confiança (tipicamente 95%) e o número de graus de liberdade ($v = NE * NY - NP$);
- $\sigma_{\alpha,i}$ é o desvio padrão associado à estimativa do parâmetro;
- $t \sigma_{\alpha,i}$ é portanto o erro ou incerteza paramétrica.

Caso o intervalo de confiança de um parâmetro passe pelo zero, há argumentos estatísticos suficientes para rejeitá-lo e removê-lo do modelo, uma vez que é estatisticamente provável que ele assuma valor nulo sem impactar a capacidade de predição do modelo. Logo, diz-se que este parâmetro nesse caso tem grau de significância estatística desprezível. Um outro critério de avaliação de qualidade de parâmetros é o grau de correlação entre dois deles, dado pela razão entre a covariância entre dois parâmetros e o produto dos desvios padrões dos parâmetros individuais:

$$\rho_{ij} = \frac{\sigma_{ij}^2}{\sigma_i \sigma_j} \quad (3.20)$$

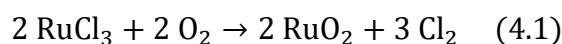
Quando grau de correlação é maior que 0,9, sugere-se uma reparametrização do modelo, pois as alterações de algum parâmetro são compensadas por alterações em outro. Correlações altas entre parâmetros podem levar ao mau condicionamento da matriz hessiana, que pode ser não-invertível ou difícil de inverter numericamente, comprometendo a análise completa de qualidade do modelo (SCHWAAB e PINTO, 2007; ALBERTON, A. A., 2010).

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO MATERIAL

4.1.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise do precursor pela técnica de FRX indicou que sua composição era 0,8% m/m de RuO₂ e 99,2% m/m de SiO₂, totalizando portanto 100%. Presume-se então que possíveis resíduos de cloreto provenientes da preparação do catalisador possuem teor desprezível não-detectável. NEWKIRK e McKEE (1968) de fato comentam que a decomposição de RuCl₃ em ar se dá completamente até aproximadamente 400°C, restando apenas RuO₂ como produto sólido (Equação 4.1). Como a calcinação a 400°C foi conduzida por 3 horas, possivelmente todo o cloro foi eliminado na forma de Cl₂. A conversão para o teor mássico de rutênio metálico no precursor resulta em 0,6% em massa de Ru, o qual é um valor inferior ao valor nominal desejado inicialmente (1%). A diferença é atribuída à perdas durante a etapa de calcinação, quando pequenas partículas de RuCl₃ não aderidas à sílica foram possivelmente volatilizadas e carreadas.



4.1.2 Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas da sílica e do precursor 0,8%RuO₂/SiO₂ são apresentados na Figura 4.1. Distingue-se imediatamente no difratograma do precursor o pico largo e intenso referente à sílica amorfa, localizado em 2θ igual a 21,5°. Os picos localizados em $2\theta = 27,95^\circ$, $34,95^\circ$ e $54,05^\circ$ são relativos à presença da fase de óxido de rutênio tetragonal, RuO₂ (ALMEIDA, 2017). Analisando o mesmo material, ALMEIDA (2017), MANJAKKAL *et al.* (2015) e CHEN *et al.* (2009) observaram os mesmos picos e posições. CHEN *et al.* (2009) pontuaram ainda que os picos da fase RuO₂, na ordem em que foram colocados acima, se referem aos planos atômicos 110, 101 e 211, respectivamente. Os picos referentes ao RuO₂ são pequenos e largos, indicando que os cristalitos são bem pequenos.

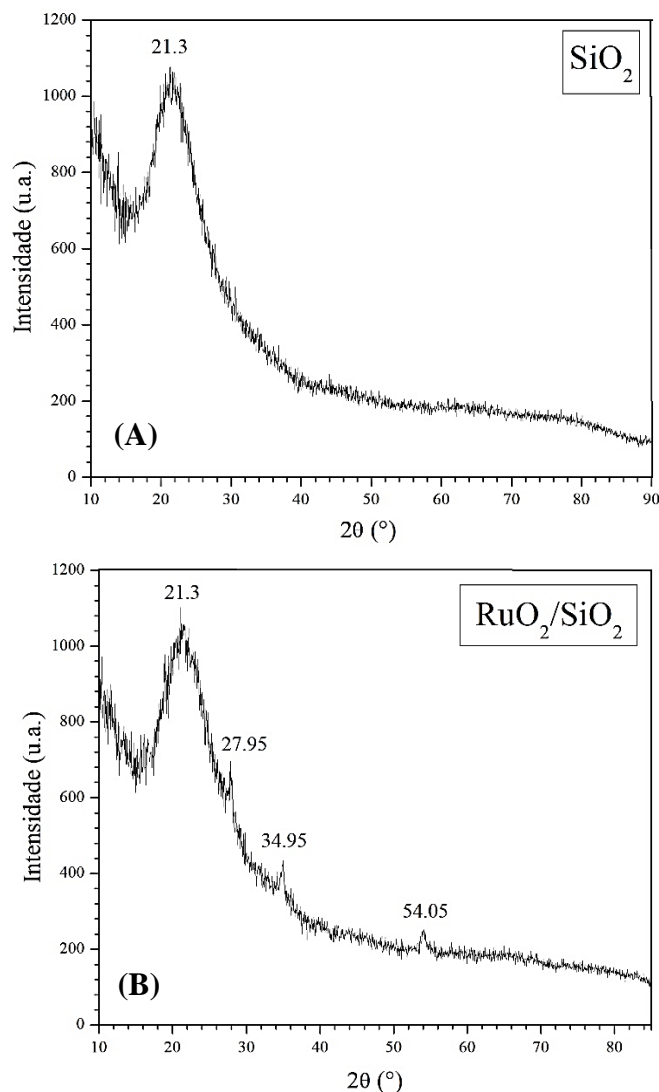


Figura 4.1: Difratomogramas obtidos para: (A) sílica e (B) precursor 0,8% $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$.

4.1.3 Redução com H_2 à Temperatura Programada (TPR- H_2)

A técnica de TPR- H_2 foi empregada com o intuito de determinar a temperatura mínima de redução total da fase RuO_2 e seu grau de redutibilidade. Da Figura 4.2, observa-se um único pico, referente à redução total do óxido de rutênio até aproximadamente 250°C , de acordo com a reação abaixo:



A faixa de baixas temperaturas que compreende o pico, na qual ocorre a redução, caracteriza interações fracas entre as partículas de RuO_2 e a SiO_2 . Logo, não são necessárias altas temperaturas para ativação e formação da fase metálica. Esses valores são próximos de outros encontrados na literatura (XU *et al.*, 2016; DREYER *et al.*, 2017). O grau de redutibilidade calculado foi de 138,87%. O aparente excesso de hidrogênio

consumido possivelmente se deve ao efeito de derramamento (ou *spillover*) de H_2 em baixa extensão, observado experimentalmente também por DREYER *et al.* (2017).

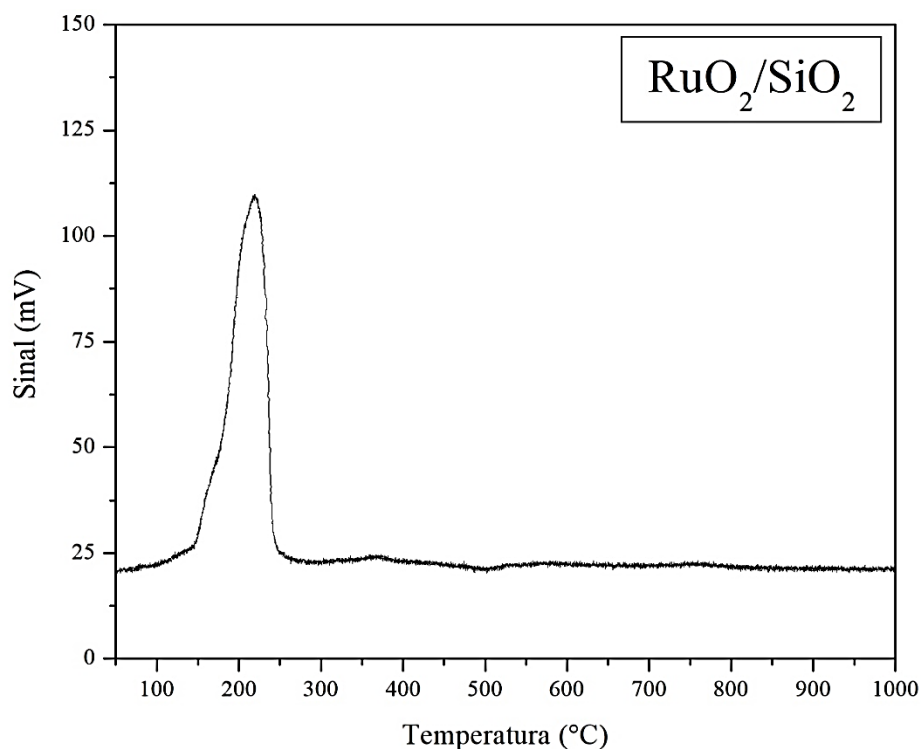


Figura 4.2: Perfil de TPR do precursor RuO_2/SiO_2 .

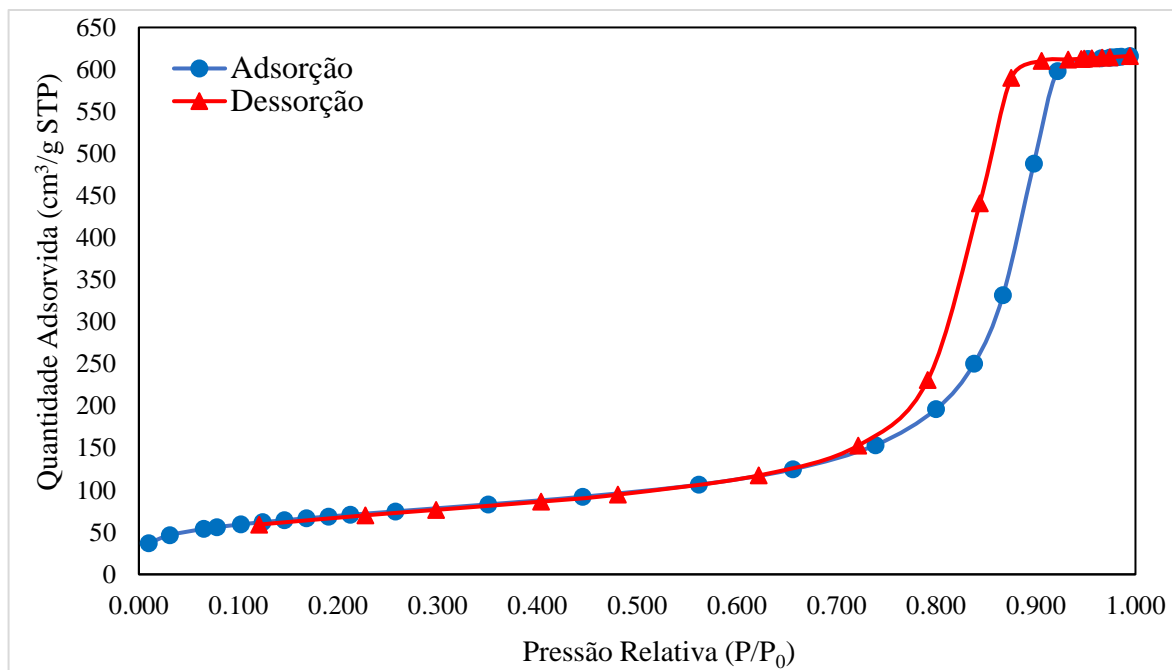
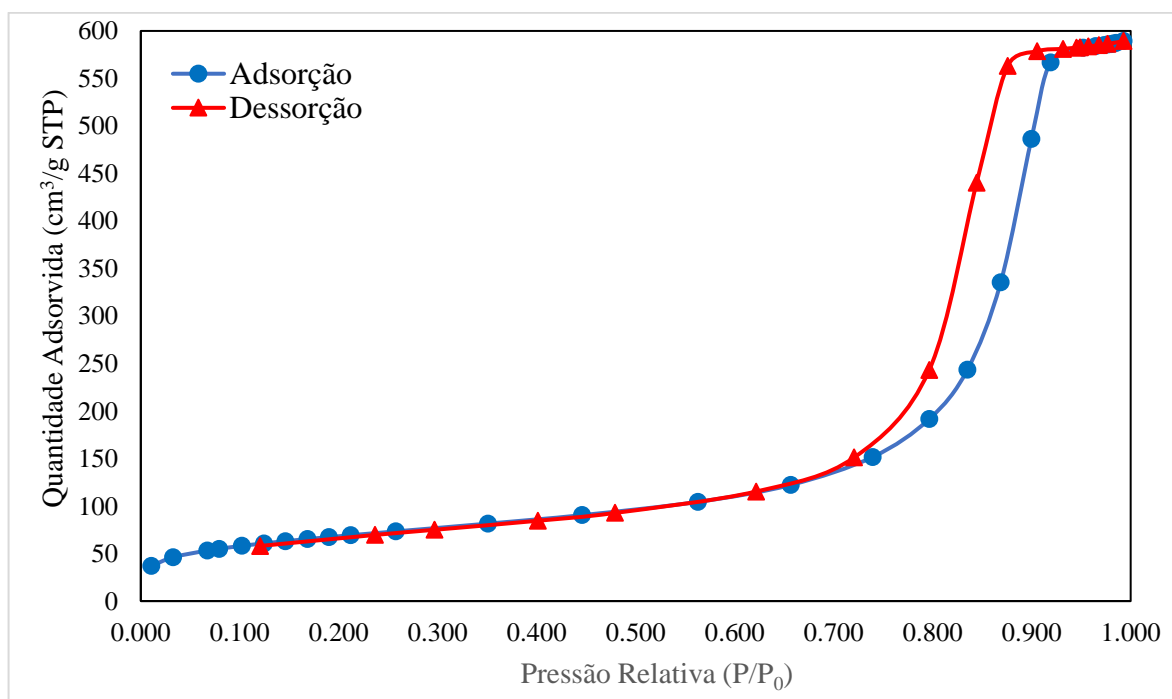
4.1.4 Fisissorção de N_2

Os resultados dos parâmetros texturais da sílica sol-gel e do precursor calcinados são mostrados na Tabela 4.1. As Figuras 4.3 e 4.4 mostram as isotermas de adsorção-desorção. Tratam-se de isotermas do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos nos quais acontece adsorção em multicamadas e condensação capilar. Nota-se também histerese do tipo I em ambas, indicando estrutura porosa consistida de aglomerados rígidos de grânulos esféricos ou de briquetes uniformes. Os valores dos tamanhos médios de poros referem-se também a materiais hegemonicamente mesoporosos ($2\text{ nm} < d_{\text{poros}} < 50\text{ nm}$).

Obtiveram-se elevados valores de área específica em ambas as amostras, o que é interessante para reações catalisadas por sólidos. Comparativamente, observa-se uma inexpressiva diminuição dos valores dos parâmetros texturais em virtude da deposição das partículas de RuO_2 que bloqueiam uma fração dos poros da rede estrutural da SiO_2 . Em vista dos resultados similares, conclui-se que a utilização de HCl concentrado na preparação do precursor não afetou a estrutura dos poros da sílica.

Tabela 4.1: Resultados da Fisissorção de N₂ para o suporte e o precursor calcinado.

Amostra	Área Específica (BET) (m ² /g)	Volume Específico de Poros (BJH) (cm ³ /g)	Diâmetro Médio de Poros (BJH) (nm)
SiO ₂	252,5	0,955	14,7
0,8% RuO ₂ /SiO ₂	247,3	0,912	14,4

**Figura 4.3:** Isoterma de fisissorção de N₂ a -196°C sobre SiO₂.**Figura 4.4:** Isoterma de fisissorção de N₂ a -196°C sobre RuO₂/SiO₂.

4.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Algumas imagens obtidas pela técnica de MET estão dispostas nas Figuras 4.5 e 4.6. No modo transmissão, as nanopartículas de Ru metálico suportadas estão melhor contrastadas em tom escuro. Já no modo varredura, estão melhor contrastadas em tom claro. Percebem-se aglomerações em algumas regiões. As nanopartículas apresentaram morfologia esférica irregular e distribuição dimensional relativamente ampla, como sugere o histograma mostrado pela Figura 4.7. Algumas são bem pequenas, com tamanhos da ordem de 1 nm, outras atingiram diâmetros próximos de 50 nm. A maior parte, contudo, está contida na faixa dimensional que vai de 5,1 nm a 10 nm de diâmetro. O diâmetro médio calculado para a todo o conjunto de partículas de Ru metálico contabilizado foi aproximadamente 10 nm. Logo, a dispersão média foi de 10%. O diâmetro mais frequente em toda a população de partículas foi 6,6 nm e o diâmetro médio na faixa mais frequente (5,1 – 10 nm) foi de 7,7 nm.

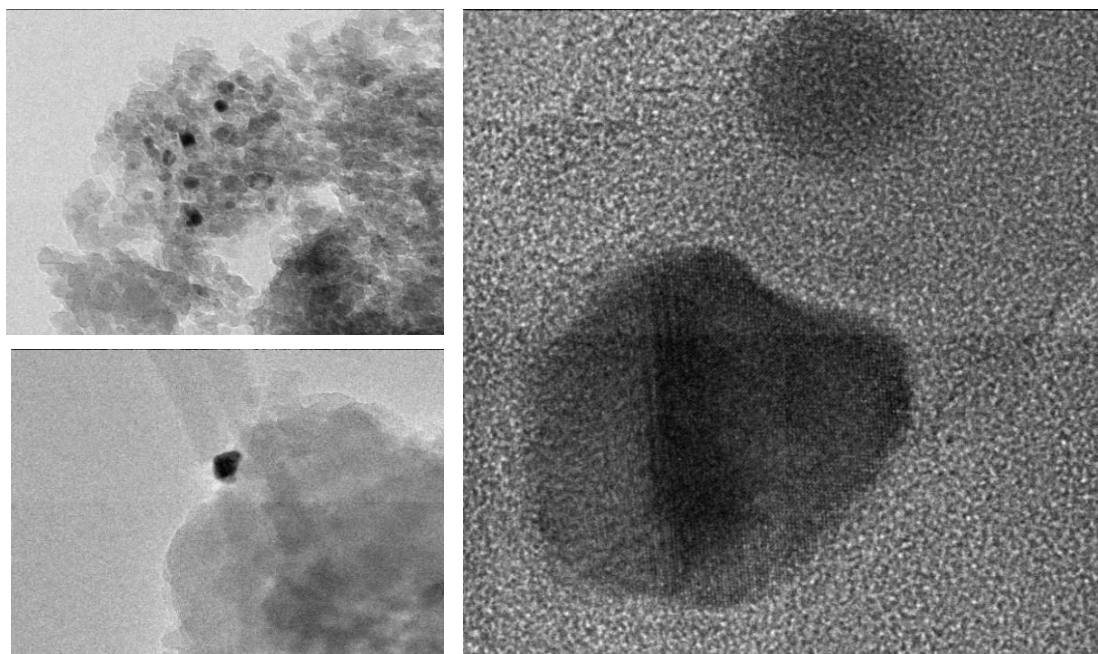


Figura 4.5: Micrografias obtidas por MET em modo transmissão. As partículas de Ru metálico estão contrastadas em tom escuro dos grânulos de sílica. Na imagem a direita, observa-se na maior partícula o alinhamento dos átomos de rutênio que constituem os planos cristalográficos da nanopartícula.

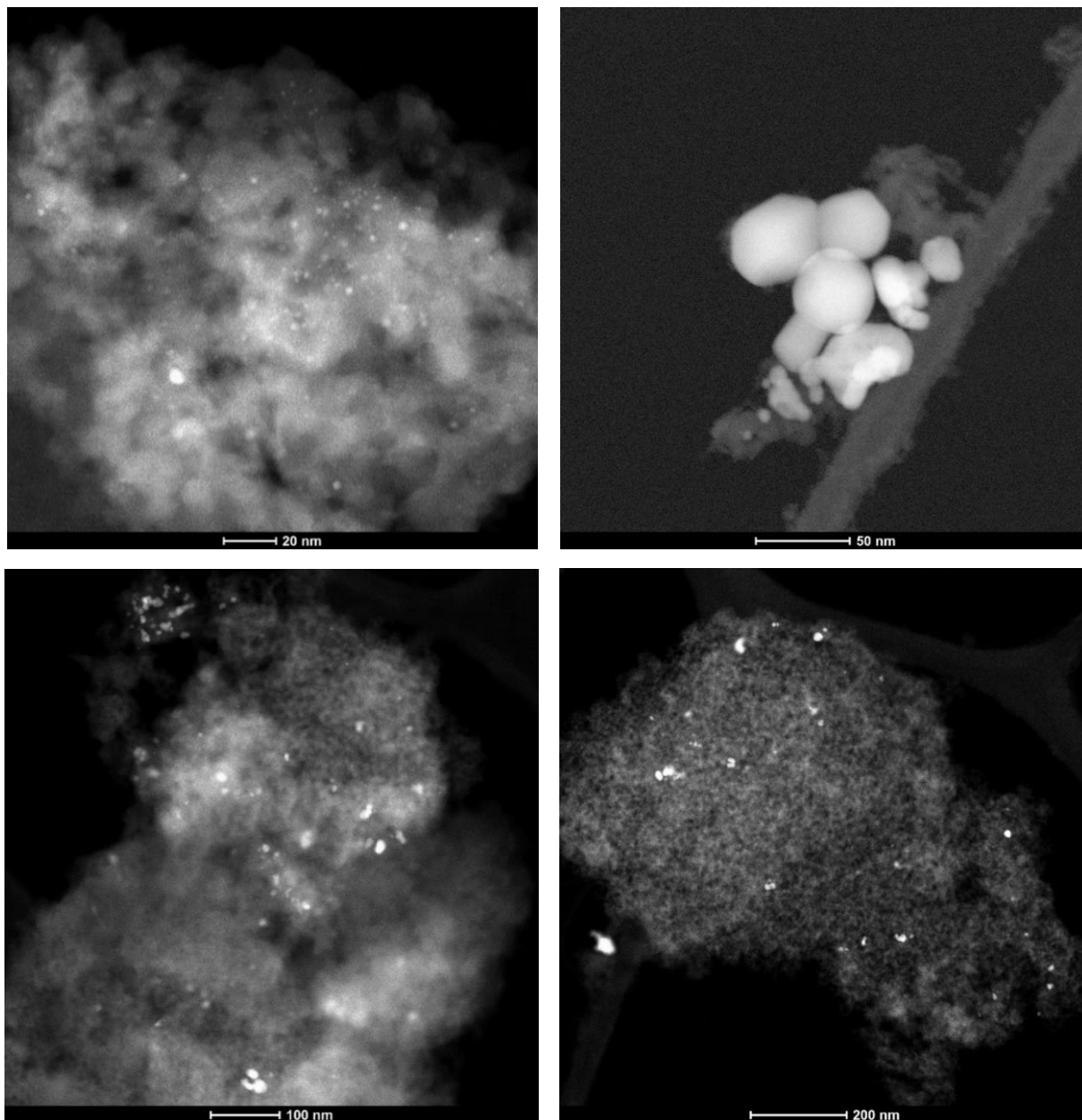


Figura 4.6: Micrografias de MET em modo varredura (STEM). As nanopartículas de Ru metálico estão contrastadas em tom mais claro que os grânulos de sílica.

VAN HARDEVELD *et al.* (1969) estima que partículas metálicas com diâmetro medio acima de 7 nm têm uma fração percentual de átomos superficiais em coordenação de terraço aproximadamente igual a 70%. Como o catalisador de Ru/SiO₂ deste trabalho possui, em geral, partículas metálicas grandes, seu desempenho global na hidrogenação do CO₂ deve estar proporcionalmente mais associado à participação de sítios de terraço. Outros tipos comuns de sítios catalíticos metálicos de baixa coordenação (quina, aresta e interfacial) também estão presentes no catalisador e tem influencia na reação, todavia, não será possível concluir acerca da participação ou atividade individual de cada um.

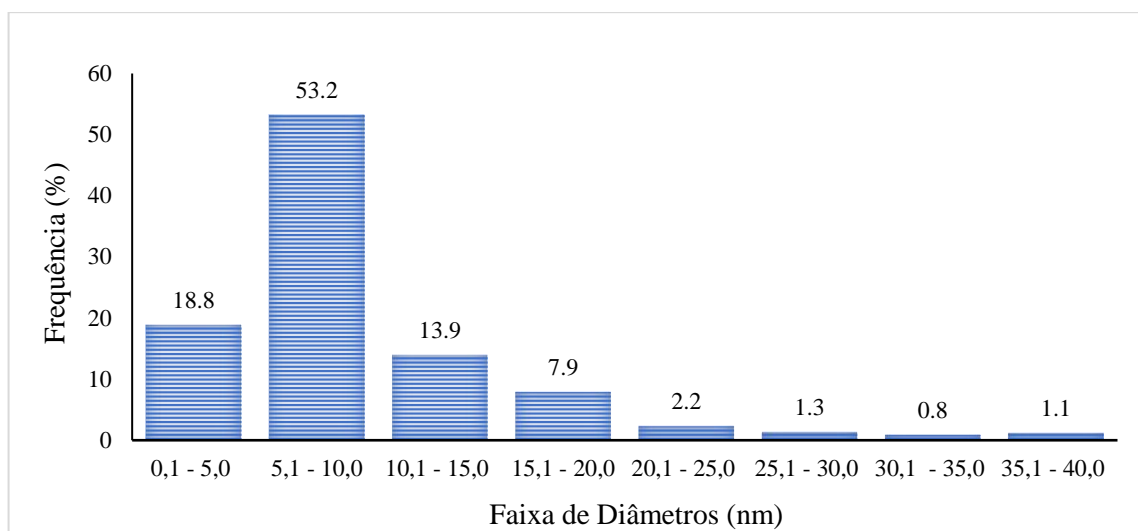


Figura 4.7: Distribuição dimensional das partículas de Ru metálico suportadas em SiO₂.

Comparações com trabalhos que exploraram teores de rutênio próximos mostram que as partículas de Ru no catalisador deste trabalho têm diâmetro médio bastante superior e menor dispersão (ver Tabela 4.2), o que é uma propriedade interessante para catalisadores destinados à metanação do CO₂, de acordo com informações da literatura.

Tabela 4.2: Comparação entre tamanhos médios e dispersão de partículas de rutênio em catalisadores de diferentes trabalhos.

Autor(es)	Catalisador	Diâmetro médio de partícula (nm)	Dispersão (%)
Este trabalho	0,6%Ru/SiO ₂	10	10
PANAGIOTOPOULOU (2017)*	0,5%Ru/TiO ₂	2,1	46
PANAGIOTOPOULOU <i>et al.</i> (2017)*	0,5%Ru/Al ₂ O ₃	1,3	70
WANG <i>et al.</i> (2016)*	0,5%Ru/Al ₂ O ₃	-	40

*Utilizou-se a técnica de quimissorção de H₂.

O modo de preparo tem total influência nas características físicas do catalisador. Sabe-se que durante a preparação, a solução impregnante era muito ácida (5M HCl), configurando um pH do meio de -0,7, o qual é menor que o ponto isoelétrico da sílica que é aproximadamente igual a 1. Essa situação fez com que a superfície da sílica adquirisse carga líquida positiva por meio da formação de grupos silanóis protonados (Si-OH₂⁺). De acordo com informações dos trabalhos de SUZUKI *et al.* (2018) e RECHNITZ e GOODKIN (1963), em soluções de 5M de HCl, o Ru(III) forma predominantemente a espécie aniônica [RuCl₅(H₂O)]²⁻. Assim, fortes interações eletrostáticas entre os grupos silanóis protonados e a espécie precursora de rutênio favoreciam a rápida adsorção destas sobre a superfície, de modo que a difusão e distribuição da espécie precursora pelos poros

da sílica era dificultada. As sucessivas impregnações feitas pelo método ao ponto úmido levam também a uma maior tendência de aglomeração e crescimento de cristalitos do precursor metálico e, conseqüentemente, a uma distribuição mais pobre do mesmo sobre a superfície interna dos poros (PEREGO e VILLA, 1997; HAUKKA *et al.*, 1998).

Propriedades como diâmetro medio das partículas, dispersão e faixa dimensional podem ser também afetadas pela velocidade da etapa de secagem no processo de impregnação e aos efeitos de sinterização durante a calcinação e redução. Quando a etapa de secagem é rápida, cria-se um gradiente de temperatura entre a superfície externa e interna do poro. A concentração dos íons na solução dentro dos poros aumenta drasticamente, por causa da evaporação rápida do solvente, e atinge níveis superiores à supersaturação crítica. Ocorre nucleação homogênea e sua velocidade é maior que a velocidade de crescimento dos cristalitos, gerando um número muito grande de pequenas partículas no meio líquido que preenche os poros. A deposição dessas pequenas partículas ocorre também sob elevada taxa e à medida que a interface sólido-líquido penetra no interior do poro, elas depositam-se e aderem nas paredes do poro em tamanhos mais uniformes (PEREGO e VILLA, 1997).

Já quando a etapa de secagem é lenta (como foi no caso da preparação do catalisador desse trabalho - 80°C por 72 horas), não ocorre nucleação homogênea e sim heterogênea. O grau de supersaturação no meio líquido é inferior ao de supersaturação crítica. Assim, a velocidade de crescimento das partículas é maior que a de nucleação e precursor tende a permanecer dissolvido no estado líquido por mais tempo. Conforme o solvente evapora, a concentração do precursor no meio líquido aumenta de forma constante e ao fim do processo ele tende a ficar depositado no fundo dos poros na forma de partículas maiores, levando também a uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla após a calcinação e redução (DEUTSCHMANN *et al.*, 2009; PEREGO e VILLA, 1997; CAMPANATI, *et al.*, 2003).

4.1.6 Quimissorção de H₂ e CO

Os principais resultados da quimissorção de H₂ e CO sobre o catalisador estão resumidos na Tabela 4.3. Eles apresentam boa concordância entre si e também com aqueles obtidos pela microscopia. As isotermas irreversíveis estão mostradas na Figuras 4.8 e 4.9. As isotermas experimentais irreversíveis parecem exibir o formato do modelo de Langmuir. Na isoterma ideal de Langmuir, o volume adsorvido inicialmente aumenta e tende assintoticamente a um platô de saturação com o aumento da pressão, pois o grau de cobertura dos sítios atinge valor máximo de 100%. Não há possibilidade de formação de mais de 1 camada de adsorbato (CHORKENDORFF e NIEMANTSVERDIET, 2003; BOND, 1987).

Tabela 4.3: Informações fornecidas pela quimissorção de H₂ e CO no catalisador.

Adsorbato	Dispersão Metálica (%)	Área Metálica Específica (m ² /g _{amostra})	Área Metálica Específica (m ² /g _{metal})	Tamanho Médio do Cristalito Metálico (nm)
H ₂	8,9	0,22	36,2	13,4
CO	13,7	0,20	34,0	14,2

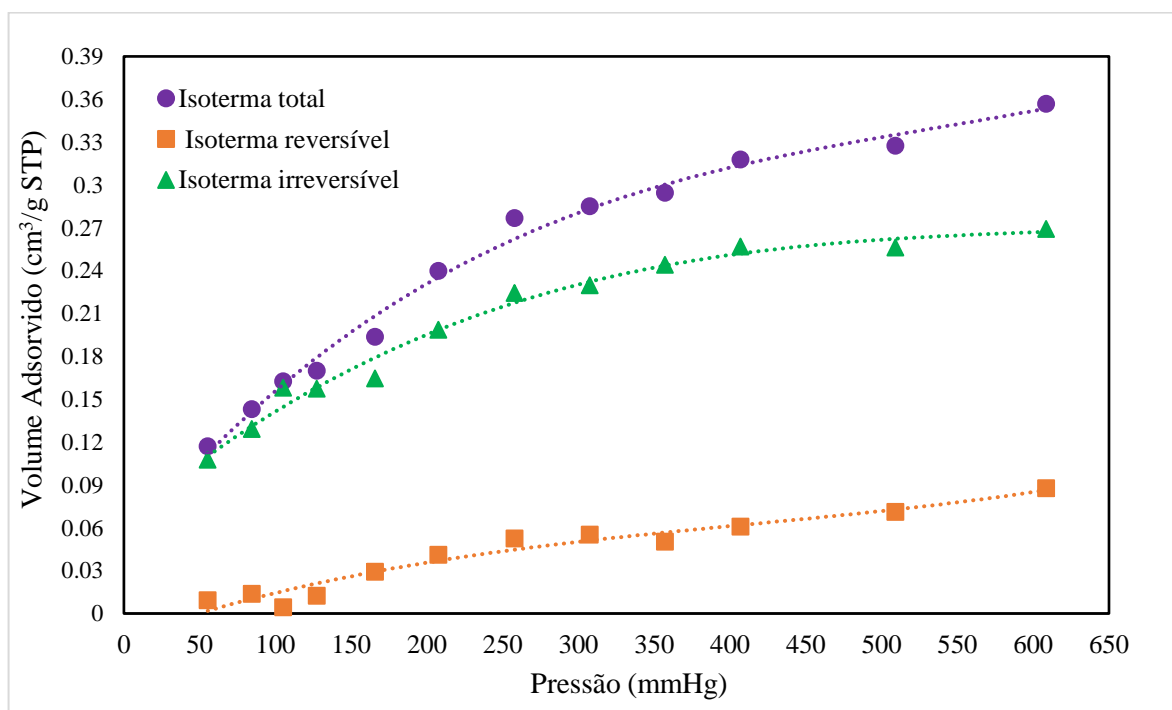


Figura 4.8: Isotermas de quimissorção de CO sobre Ru/SiO₂ a 35°C.

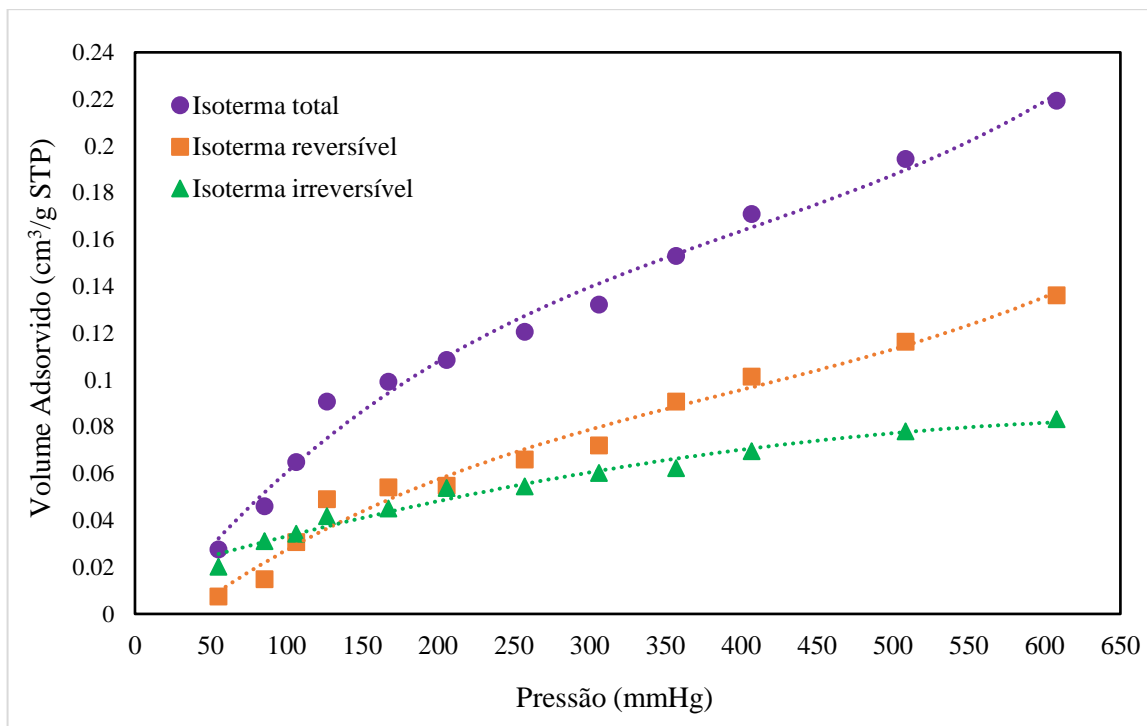


Figura 4.9: Isotermas de quimissorção de H₂ sobre Ru/SiO₂ a 35°C.

Verifica-se que, até pressões próximas a da atmosférica, as isotermas irreversíveis atingiram platôs. Os menores volumes adsorvidos de H₂ em comparação aos de CO evidenciam graficamente a natureza dissociativa de sua adsorção sobre sítios ativos das partículas de rutênio e/ou a maior afinidade entre o Ru e o CO. Isso implica que a constante de equilíbrio de adsorção do H₂ neste catalisador é numericamente pequena. De fato, BERTHOUD *et al.* (2008) mostram que a adsorção de H₂ a 25°C sobre catalisador 0,66wt%Ru/SiO₂ tem constante de equilíbrio pequena, igual a 0,18 mbar⁻¹, ou seja, há baixa afinidade e fraca interação entre o hidrogênio adsorvido e o rutênio.

Questiona-se aqui a validade de uma das hipóteses do modelo de Langmuir, a qual postula que um sítio ativo do catalisador quimissorve apenas 1 espécie proveniente da fase gasosa. Em acordo com a hipótese, a estequiometria de adsorção/ativação do H₂ sobre átomos metálicos superficiais é difundidamente dada na literatura pela razão sítio/H₂ = 2; ou seja, uma molécula de H₂ se dissocia homoliticamente em 2 espécies H* em 2 sítios distintos: H₂ + 2 sítios (ou átomos metálicos superficiais) ⇌ 2H*. Essa expressão de equilíbrio equivale dizer que a razão H*/Ru_{superficial} = 1. Quanto à quimissorção de CO, já é sabido que há situações em que essa hipótese de Langmuir não é válida, pois o CO forma ligações múltiplas (1, 2 ou 3) com átomos metálicos, sobre sítios localizados no topo dos átomos e em regiões adjacentes (SCHMAL, 2016).

Curiosamente, resultados de BERTHOUD *et al.* (2008) indicam que, em partículas pequenas de rutênio metálico ($D_p \sim 2$ nm) suportadas em sílica, cada átomo superficial (aquele que é disponível para atuar como sítio catalítico) de Ru adsorve 2 átomos de hidrogênio: $H_2 + 1$ sítio (ou átomo de Ru superficial) $\rightleftharpoons 2H^*$. Se realmente válida, seria razoável supor que os átomos de hidrogênio quimissorvidos estejam localizados em sítios constituídos pelas laterais dos átomos de rutênio ou espaços adjacentes. Em partículas pequenas, a energia livre superficial e força adsortiva são maiores; há mais átomos menos coordenados localizados em quinas, degraus e arestas, os quais têm tendência de adsorverem mais fortemente ou levarem a uma maior estequiometria específica de adsorção, com respaldo no princípio termodinâmico de minimização de energia livre.

Para catalisadores de Ni suportados em SiO_2 e Al_2O_3 , BARTHOLOMEW e PANNELL (1980) proveram dados qualitativos de MET, DRX e também volumétricos que comprovam que a estequiometria de adsorção do hidrogênio é dada pela razão $H^*/Ni_{\text{superficial}} = 1$ para uma ampla faixa de dispersões, sustentando a hipótese de Langmuir. A mesma estequiometria também é defendida por REUEL e BARTHOLOMEW (1984) para átomos superficiais de cobalto. Em decorrência do maior consenso na literatura acerca da estequiometria dada pela razão $H^*/\text{átomo metálico superficial} = 1$, os modelos microcinéticos deste trabalho foram desenvolvidos com base na validade da hipótese de Langmuir. Espécies de CO^* ligadas aos sítios por meio de ligações múltiplas foram consideradas inativas para a metanção, como discutido por trabalhos mencionados na seção de revisão.

Existem outras discussões na literatura que questionam os efeitos disruptivos da adsorção do CO sobre o rutênio e como eles afetariam os resultados da quimissorção. OKAL *et al.* (2007) comentam que o CO a formação das ligações múltiplas com os sítios e a multiplicidade dependeria da morfologia das partículas. Mencionam também a possibilidade de o CO oxidar o Ru^0 por adsorção corrosiva e ainda causaria a distorção de ligações Ru-Ru nos *clusters* metálicos, aumentando a dispersão. Por outro lado, concordam com BERTHOUD *et al.* (2008), dizendo quimissorção do H_2 não depende do tamanho da partícula, agumentando ainda que efeitos adversos advindos do derramamento de hidrogênio em Ru/SiO_2 não impactam os resultados da quimissorção.

4.1.7 Análise Termogravimétrica (TGA-DTG-DSC)

Os resultados da TGA-DTG-DSC do precursor $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$ e do catalisador usado são mostrados pela Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Na análise da amostra do precursor, observa-se uma variação mássica de -1,90% até a temperaturas próximas de 80°C , a qual é referente principalmente à eliminação/dessorção de água (umidade) e CO_2 atmosférico fisissorvidos. De acordo com curva de calorimetria diferencial de varredura, trata-se de um processo endotérmico. A massa mantém-se estável até aproximadamente 400°C , quando inicia-se uma lenta e sutil perda de massa (-1,44%) que se estende até 1000°C , a qual provavelmente se deve: à liberação de H_2O por condensação de grupos silanóis terminais da superfície externa e intraporosa da sílica (MONTENEGRO, 2013); à liberação de CO_2 por decomposição de carbonatos (ALMEIDA, 2017; LIU *et al.*, 2017; OUDGHIRI *et al.*, 2016). Não é verificada qualquer outra transformação. Logo, o precursor é termicamente estável. Em acordo com os resultados da FRX e MET, não há no precursor quantidade significativa de cloreto que pudesse ser detectada termogravimetricamente por meio da eliminação de Cl_2 .

A amostra do catalisador usado sofreu o mesmo processo perda de massa por dessorção de água e CO_2 atmosférico até aproximadamente 140°C , porém em menor extensão, causando uma variação gravimétrica de apenas -0,50%. Entre 220 e 345°C , as curvas de TG e DTG apontaram a ocorrência de um processo causador de uma ínfima variação na massa da amostra (-0,14%), atribuída à oxidação/queima de material carbonáceo (coque) amorfo depositado sobre a superfície do catalisador (BRAGA, 2012; PEREIRA, 2018, RODRIGUES, 2009). Segundo, SOUZA (2015), WANG *et al.* (2013), CORDEIRO (2016) e PEREZ-LOPEZ *et al.* (2006), material carbonáceo amorfo (ou coque) oxida-se entre 100 e 360°C . Material carbonáceo estruturalmente organizado é normalmente oxidado em temperaturas maiores: carbono grafítico de nanotubos: 400 - 700°C ; carbono grafítico de nanofibras: $>700^\circ\text{C}$ (SOUZA, 2015; WANG *et al.*, 2013).

Todavia, a inexpressiva variação gravimétrica observada aqui demonstra que, sob tais condições de reação, o catalisador foi pouco suscetível à desativação por deposição ou adsorção irreversível de carbono sobre os sítios, seja por meio da reação de Boudouard ou qualquer outra reação mostrada pela Tabela 2.1. Novamente, entre aproximadamente 380 e 1000°C , verificam-se a contínua condensação de grupos silanóis e a decomposição de carbonatos, que contabilizam pela variação de -1,00% na massa da amostra.

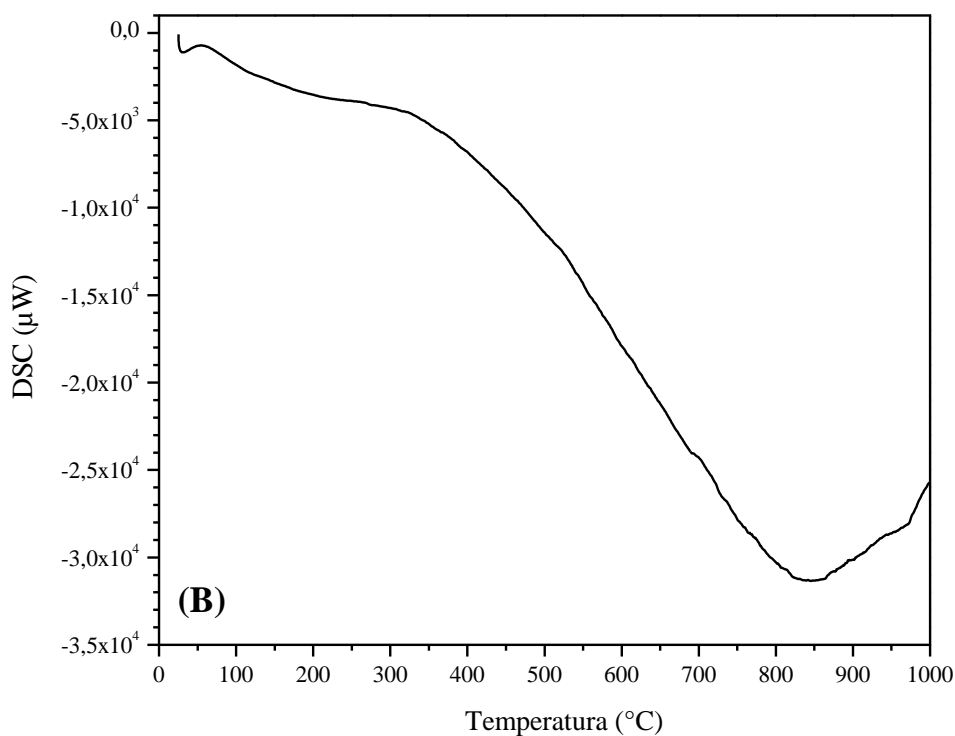
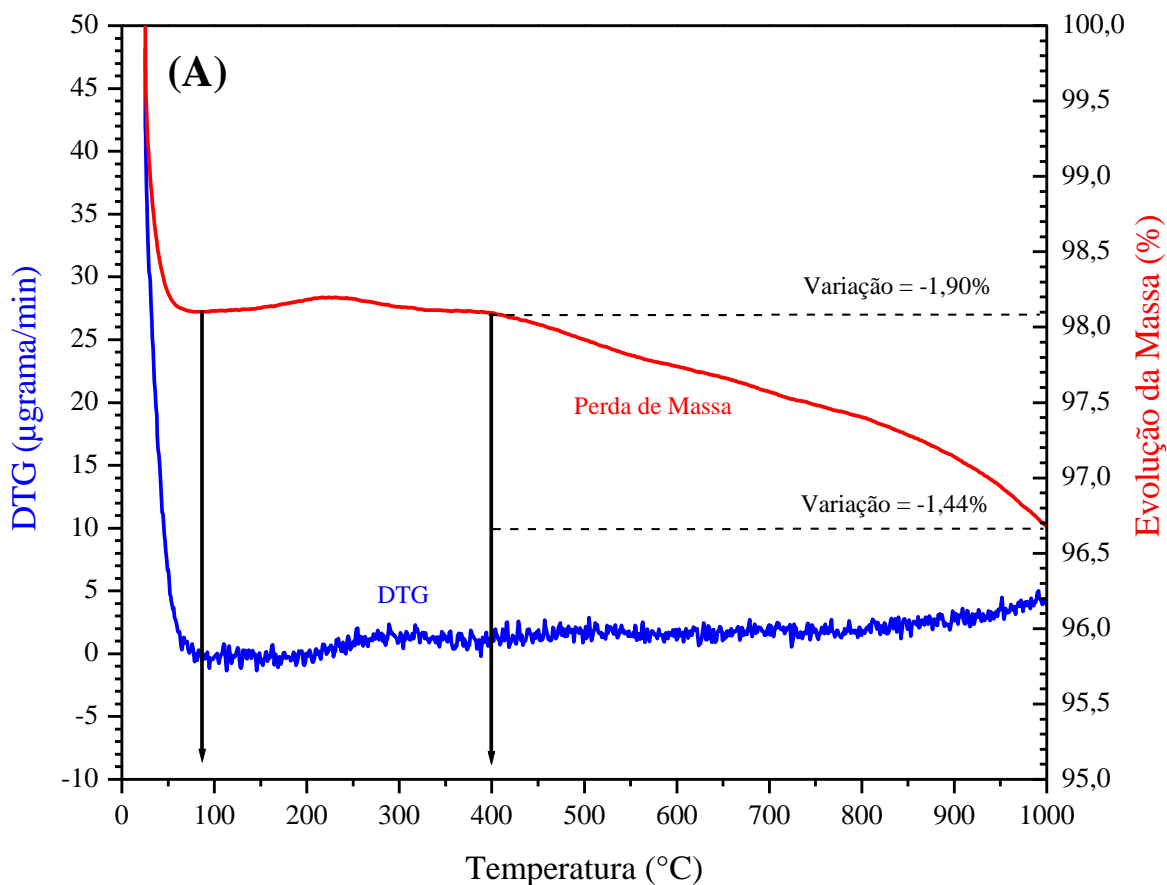


Figura 4.10: (A) Perfil de TGA precursor $\text{RuO}_2/\text{SiO}_2$ submetido à análise termogravimétrica sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético (20% (v/v) de O_2 ; 80% (v/v) de N_2); (B) Curva de calorimetria diferencial de varredura da mesma amostra.

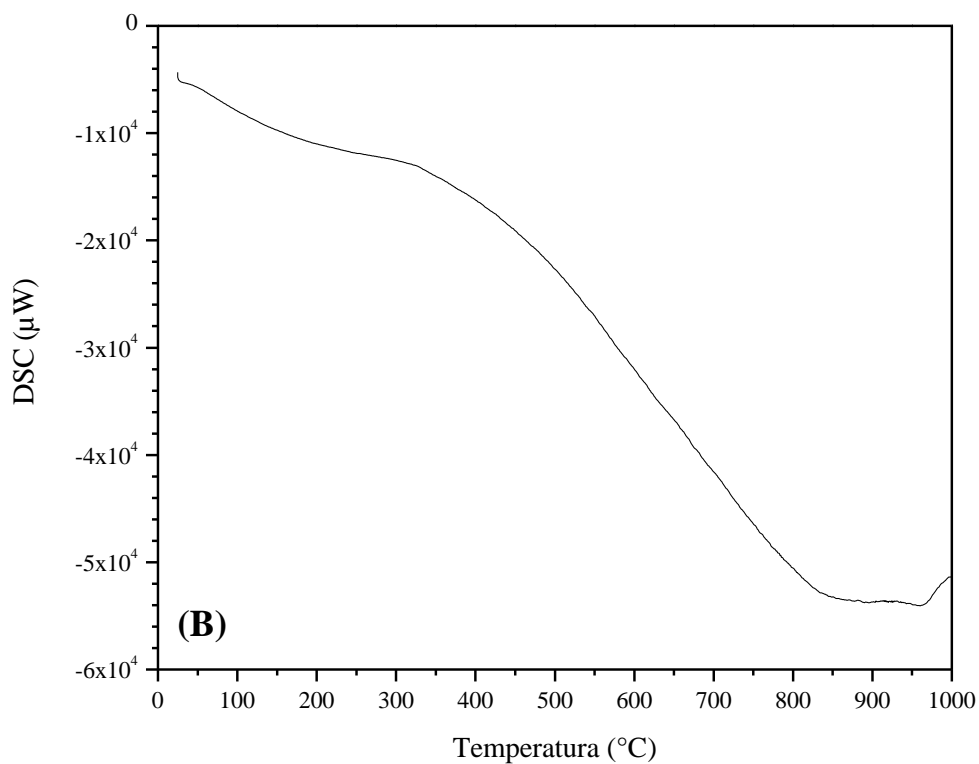
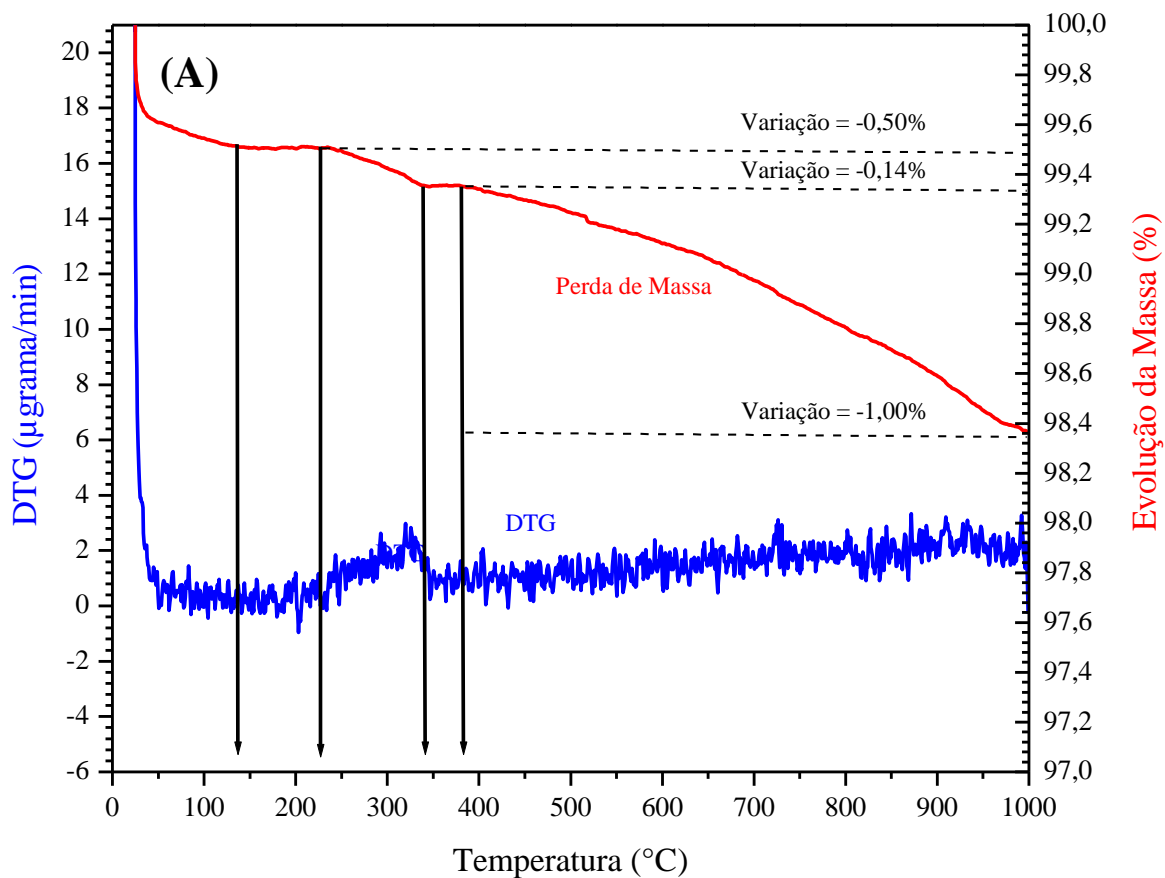


Figura 4.11: (A) Perfil de TGA catalisador usado (Ru/SiO₂) avaliado na reação de hidrogenação do CO₂ a 275°C por 74 h e submetido à TGA sob fluxo de 100 mL/min de ar sintético. (B) Curva de calorimetria diferencial de varredura da mesma amostra.

4.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (DRIFTS)

4.2.1 Medidas sob Fluxo de CO₂ + He

As observações feitas pela DRIFTS foram de grande valor para a elucidação de um mecanismo da hidrogenação do CO₂. Sob fluxo de CO₂ + He apenas (Figura 4.12) e a 30°C, verificam-se apenas uma banda relativa às vibrações de hidroxilas da molécula de água (3300 cm⁻¹) e dupletos em 3730 e 2350 cm⁻¹ característicos de vibrações rotacionais do CO₂ gasoso (GABARINO *et al.*, 2016; MARWOOD *et al.*, 1994; PRAIRIE *et al.*, 1991). Portanto, em temperatura ambiente, não ocorre adsorção significativa do CO₂ no catalisador. A Tabela 4.4 traz informações sobre todas as bandas que surgiram no espectro e foram identificadas.

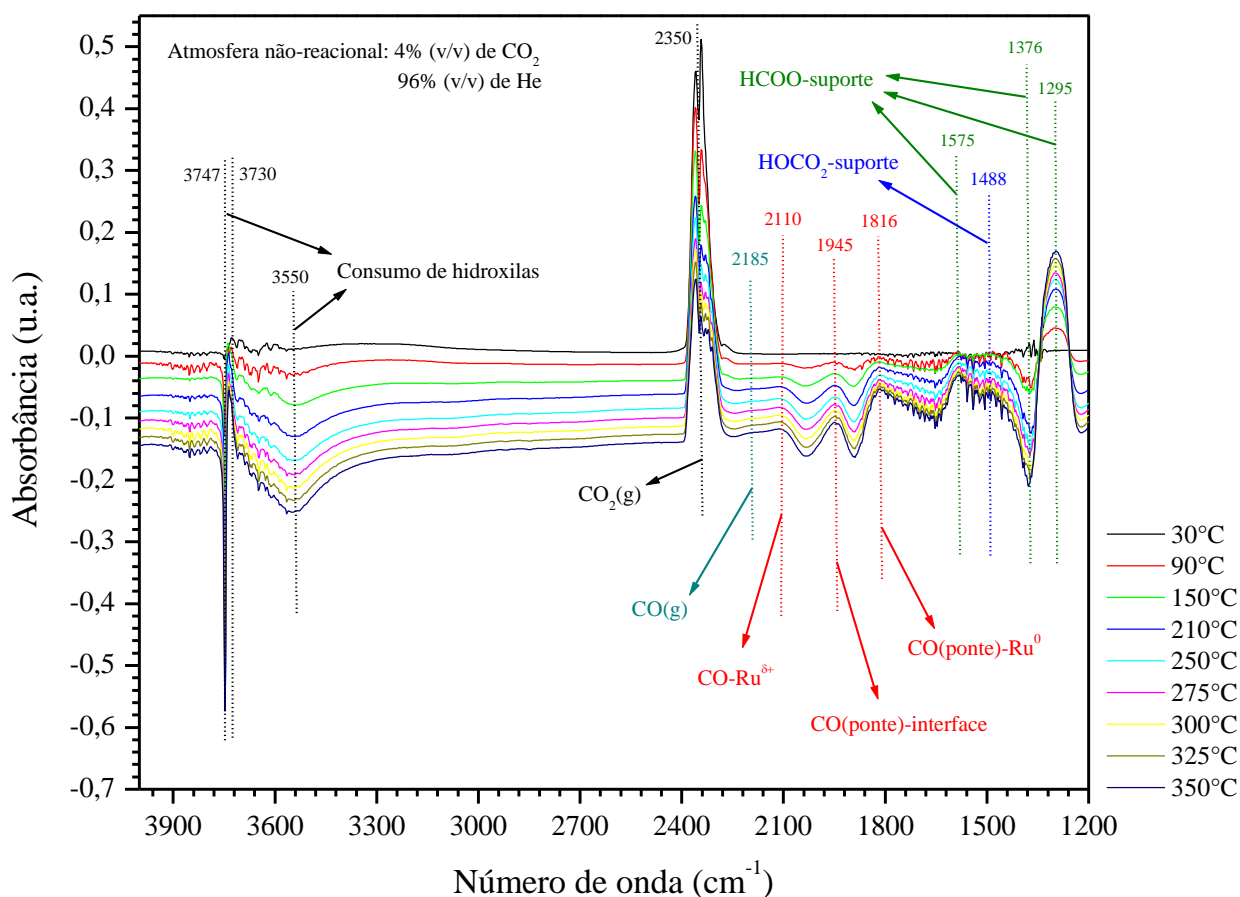
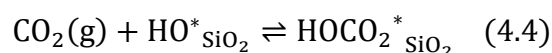
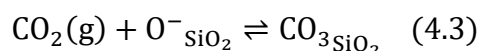


Figura 4.12: Espectro de DRIFTS sob fluxo de CO₂ + He.

Tabela 4.4: Bandas de absorção obtidas na DRIFTS sob fluxo de CO₂ + He.

Região da Banda (cm ⁻¹)	Descrição Correspondente	Referências
3747 (negativa)	Consumo de hidroxilas terminais livres na sílica.	MARWOOD <i>et al.</i> (1994) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
3730	Vibrações rotacionais do CO ₂ gasoso.	GABARINO <i>et al.</i> (2016) MARWOOD <i>et al.</i> (1994) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991)
3550 (negativa)	Consumo de hidroxilas terminais livres sobre a sílica.	ZHENG <i>et al.</i> (2016)
3300	Vibrações de hidroxilas da água.	XU <i>et al.</i> (2016) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
2350	Vibrações rotacionais do CO ₂ gasoso.	GABARINO <i>et al.</i> (2016) MARWOOD <i>et al.</i> (1994) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991)
2185	Vibrações do CO gasoso.	MARWOOD <i>et al.</i> (1997)
2110	Vibrações longitudinais do CO adsorvido linearmente sobre o Ru parcialmente oxidado (Ru ^{δ+}).	MARWOOD <i>et al.</i> (1994) PANAGIOTOPOULOU (2017) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991) WANG <i>et al.</i> (2016) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
1945	Vibrações CO adsorvido na forma de ponte na interface metal-suporte.	PANAGIOTOPOULOU (2017) PANAGIOTOPOULOU (2018) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991)
1816	Vibrações do CO adsorvido na forma de ponte sobre átomos de Ru ⁰	PANAGIOTOPOULOU (2017) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991)
1575	Vibrações assimétricas longitudinais das ligações O-C-O do formiato (HCOO [*]) adsorvido sobre suporte.	GABARINO <i>et al.</i> (2016) MARWOOD <i>et al.</i> (1994) PRAIRIE <i>et al.</i> (1991) WANG <i>et al.</i> (2016) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
1488	Vibrações simétricas e assimétricas longitudinais das ligações O-C-O do bicarbonato (HOCO ₂ [*]) adsorvido sobre o suporte.	GABARINO <i>et al.</i> (2016) PANAGIOTOPOULOU (2018) TADA <i>et al.</i> (2013) WANG <i>et al.</i> (2016) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
1376 (negativa)	Redução das intensidades das vibrações e deformações da ligação H-C do formiato (HCOO [*]) adsorvido sobre o suporte. Indica um rompimento dessa ligação.	MARWOOD <i>et al.</i> (1994) ZHENG <i>et al.</i> (2016)
1295	Vibrações do formiato sobre o suporte.	PANAGIOTOPOULOU (2017) XU <i>et al.</i> (2016)

A partir de 90°C, ocorrem bandas negativas a 3747 cm⁻¹ e 3550 cm⁻¹, implicando o consumo de hidroxilas terminais livres na sílica. Observa-se que o mais aparente efeito do aumento da temperatura é o aumento das intensidades de todas as bandas reportadas acima. À medida que aumenta-se a temperatura, aumenta-se a energia cinética e potencial das moléculas, que interagem mais rapidamente, geram mais espécies adsorvidas e absorvem mais radiação infravermelha. Outro ponto interessante é que o CO gasoso é formado mesmo sem fluxo de H₂, indicando que o hidrogênio não deve estar envolvido na etapa mais lenta da formação do CO(g). Com as informações anteriores, é possível assumir que a quimissorção ou ativação do CO₂ gasoso ocorre em maior extensão por interações com hidroxilas livres e/ou ânions óxido desprotonados no suporte. Essas interações/reações geram as espécies bicarbonato e carbonato observadas (PANAGIOTOPOULOU, 2018; WANG *et al.*, 2016):



Supõe-se que a interação possa ser explicada por conceitos simples de acidez e basicidade de Lewis. O carbono da molécula de CO₂ possui uma carga parcial positiva (ácido de Lewis), devido ao posicionamento deslocado da nuvem eletrônica sobre os átomos de oxigênio da molécula. Assim, ele é suscetível a ser atacado por espécies nucleofílicas, como hidroxilas, que são bases de Lewis. A interação gera uma nova ligação que acaba redispersando geometricamente a nuvem eletrônica da molécula. Com 3 átomos de oxigênio ligados ao carbono trigonalmente, cada um polarizando elétrons numa direção diferente, cria-se uma configuração de ressonância onde existe uma distribuição de cargas mais uniforme e homogênea sobre a molécula, de forma que o carbono, localizado no centro dela, torna-se um centro menos eletrofílico e eletronicamente mais estabilizado (Figura 4.13).

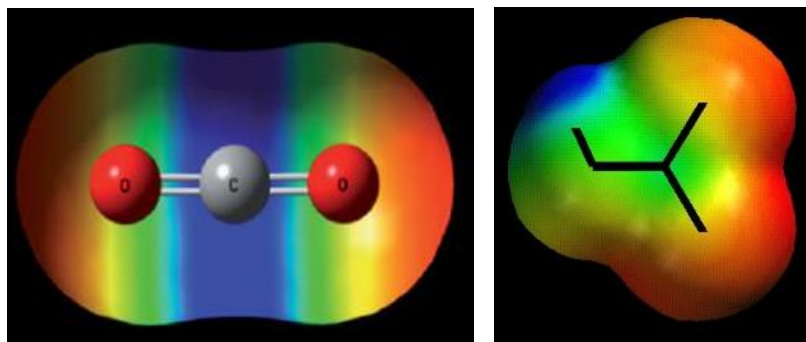


Figura 4.13: Mapas de potencial eletrostático das moléculas de CO₂ (esquerda) e bicarbonato (direita). Regiões azuis escuras possuem carga resultante positiva, enquanto as vermelhas escuras possuem carga resultante negativa. Autoria de ZHAO *et al.* (2015) e SHUSTERMAN e SHUSTERMAN (1997).

Diversos estudos na literatura mostram que a presença de formiato seria explicada pela ocorrência da decomposição do bicarbonato assistida por hidrogênio ativado adsorvido na sílica, provavelmente oriundo de fenômeno de *spillover* durante o processo de redução (averiguado pela TPR) ou quebras de ligações H-O de hidroxilas. No entanto, observava-se pelo espectrômetro de massas uma pequena liberação de água, sugerindo hidrogenação subsequente de hidroxilas livres. De acordo com estudos espectroscópicos transientes dirigidos por WANG *et al.* (2016), amparados por SOLYMOSI *et al.* (1989) e MARWOOD *et al.* (1997), o bicarbonato se difunde rapidamente do suporte até regiões próximas ou limítrofes (interfaciais) com partículas de rutênio por efeitos de gradiente de concentração e é transformado/decomposto a formiato nessas regiões, onde existe alta concentração de hidrogênio adsorvido:



A decomposição do bicarbonato assistida por hidrogênio ativado seria coerente, segundo os mesmos conceitos de acidez e basicidade de Lewis. O carbono do bicarbonato ainda permanece como centro eletrófilo, agindo como receptor de elétrons (ácido de Lewis). Átomos de hidrogênio adsorvidos possuem um elétron e atuam como espécies radiculares que espontaneamente atacam nucleofilicamente o carbono, formando uma ligação H-C e causando a liberação do grupo hidroxila ao qual estava ligado. Esta nova configuração mantém a capacidade de ressonância da molécula e torna o carbono eletrostaticamente mais neutralizado que na configuração anterior, pois há menor número de entidades eletronegativas polarizantes na molécula. Entidades eletronegativas podem

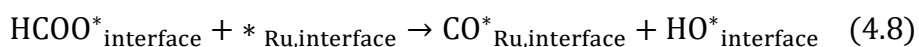
causar uma distribuição heterogênea das cargas de uma molécula em diferentes extensões. De modo geral, é intuitivo inferir que estabilização eletrostática por associação com hidrogênio leva um estado global de energia menor em ambientes onde há alta concentração de H*.

As espécies de CO adsorvidas podem ter diferentes origens. A ocorrência da adsorção dissociativa do CO₂ sobre os sítios das partículas de Ru (especificamente, sítios de terraço e sítios de maior adsorvidade e maior energia superficial/baixa coordenação como quinas, arestas e interface), certamente é um dos processos de geração de CO*:

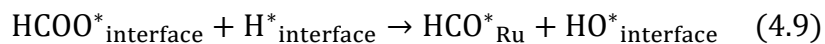


Esta transformação tem elevada barreira energética, como visto na seção de revisão da literatura, pois implica na quebra de uma ligação dupla. Porém, como evidência da sua possível ocorrência, sabe-se que existem espécies de CO adsorvidas sobre átomos de rutênio com estados de oxidação diferentes de 0, possivelmente devido à incorporação com oxigênio (O*) dissociado do CO₂. Além disso, como visto, espécies de CO* advindas da dissociação do CO₂ podem ser geradas e desorver na ausência de fluxo de H₂.

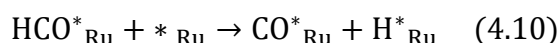
Muitos autores, como WU *et al.* (2015), ZHOU *et al.* (2016), MARWOOD *et al.* (1994, 1997) e ZHANG *et al.* (2014), propõem que outro processo de geração de espécies de CO adsorvidas seja a decomposição do formiato na interface gerando CO* em única etapa elementar:



Abordada dessa forma, essa decomposição parece complexa, visto que é difícil imaginar um processo de instabilização do formiato que leve à transferência intramolecular instantânea do hidrogênio (deslocamento de hidreto) da ligação covalente H-C para o um dos oxigênios e posterior ruptura da ligação C-O. Contudo, ela está de acordo com princípios de eletronegatividade dos átomos, uma vez que a migração acontece do carbono (mais eletropositivo) para um dos oxigênios da molécula (mais eletronegativos). Há ainda evidência espectroscópica de que ela possa realmente ocorrer: a banda negativa em 1376 cm⁻¹, atribuída à redução na absorção de radiação por ligações H-C do formiato, representada aqui pelo deslocamento de hidreto. Uma outra hipótese plausível que justifica a formação de CO*, proposta por WANG *et al.* (2016), envolve a decomposição do formiato assistida por H*, passando pelo intermediário formil (HCO*):



WANG *et al.* (2016) explica ainda que o formiato e hidroxilas se difundem da interface para o suporte na proporção que são gerados e aquelas espécies de formiato que continuam próximas das partículas de rutênio são mais propensas a sofrerem decomposição. Como não é observada nenhuma banda referente ao intermediário formil neste trabalho, acredita-se que ele seja instável, tenha baixa fração de cobertura e é rápida e irreversivelmente transformado em CO adsorvido sobre o rutênio, explicando a obtenção das bandas em 2110 e 1812 cm^{-1} , ou em outra espécie.



4.2.2 Medidas sob Fluxo de CO₂ + H₂ + He

Os espectros obtidos para o catalisador Ru/SiO₂ sob condições de hidrogenação de CO₂ (fluxo de CO₂ + H₂ + He) em função do aumento de temperatura são mostrados pela Figura 4.14. As bandas verificadas sob fluxo apenas de CO₂ + He são também observadas sob fluxo de CO₂ + H₂ + He. Uma banda adicional em 3015 cm^{-1} , correspondente à vibrações rotacionais do CH₄ gasoso, passa a ser visível no espectro a partir de 210°C, aumentando gradativamente de intensidade até a temperatura máxima de 350°C (MARWOOD *et al.*, 1994; XU *et al.*, 2016). Logo, conclui-se que o catalisador foi efetivamente funcional para a metanação apenas em temperaturas superiores a 210°C.

Outra banda, na forma de um pequeno ombro, localizada em 2005 cm^{-1} e referente ao CO adsorvido linearmente sobre o Ru⁰, surge no espectro (ZHENG *et al.* 2016; MARWOOD *et al.* 1994). Ela é a única que diminui de intensidade e eventualmente desaparece à medida que aumenta-se a temperatura e forma-se CH₄, sugerindo portanto que a espécie CO-Ru⁰ esteja diretamente relacionada à formação do CH₄, em acordo com conclusões de PANAGIOTOPOULOU (2017). Alternativamente, é possível imaginar que essa espécie (CO-Ru⁰) estivesse se dessorvendo com o aumento da temperatura, entretanto, a banda do CO(g) (2185 cm^{-1}) não parece crescer proporcionalmente ao decréscimo da banda em 2005 cm^{-1} . Logo, é razoável supor que a velocidade de dessorção da espécie CO-Ru⁰ seria inferior à velocidade de sua interação com H^{*}, gerando uma espécie mais reativa sobre sítios, possivelmente formil (HCO^{*}).

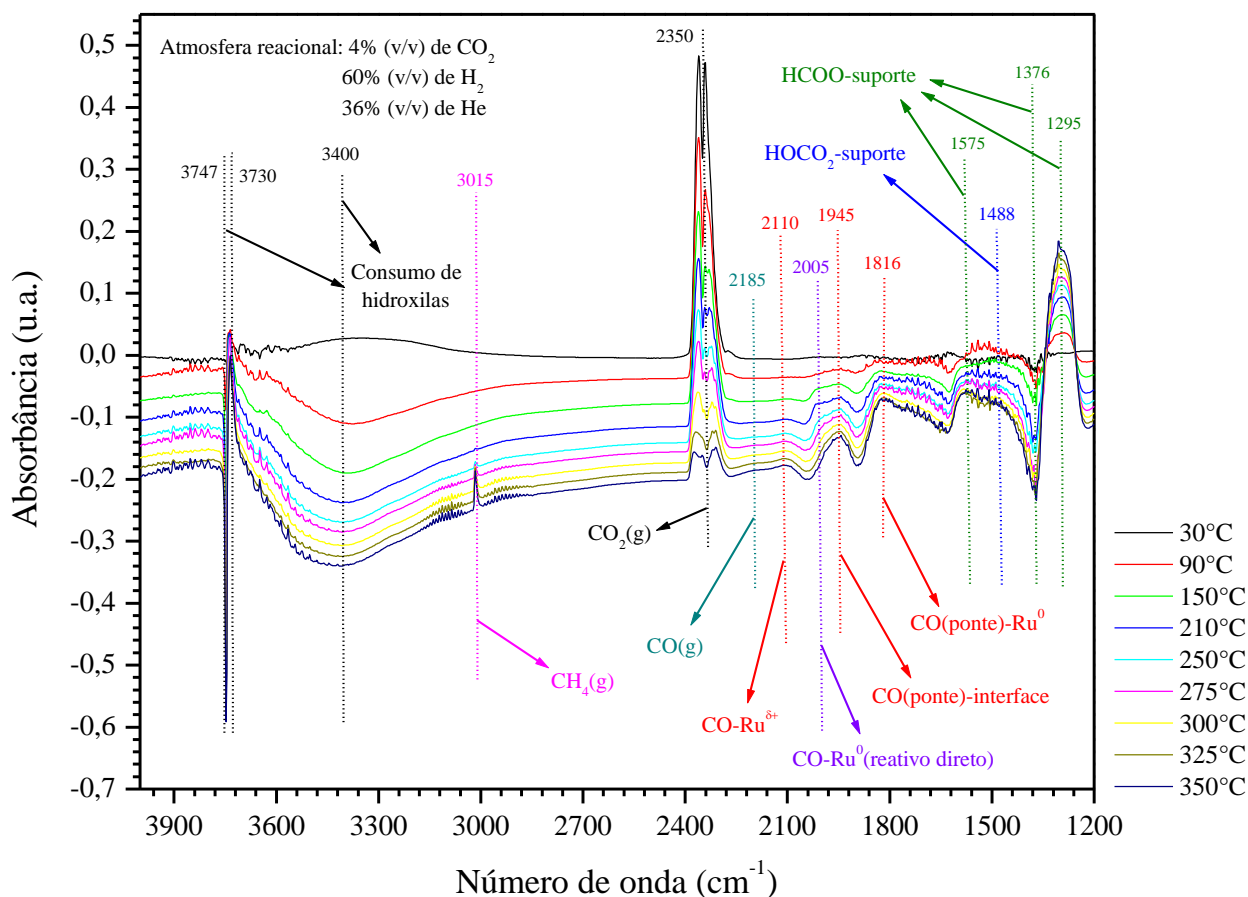


Figura 4.14: Espectro de DRIFTS sob fluxo de CO₂ + H₂ + He.

A conversão do CO₂ gasoso e consumo de hidroxilas foram bem expressivos em sob fluxo de CO₂ e H₂, chegando o CO₂ a ser quase completamente consumido em 350°C. Em termos fenomenológicos, as presenças das espécies correspondentes às bandas já foram previamente explicadas na subseção anterior.

Informações de PANAGIOTOPOULOU (2017), AKAMARU *et al.* (2014) e WANG *et al.* (2016) indicam que espécies de CO adsorvidas sobre a interface e sobre sítios de Ru⁰ de baixa coordenação na forma de ponte ou carbonilas geminais não são propícias a serem hidrogenadas até metano e podem se dessorver produzindo CO gasoso. Já aquelas espécies de CO que acessam e se adsorvem linearmente sobre sítios de terraço de Ru⁰, onde a adsorvidade é moderada (por serem mais eletronicamente estabilizados) e há mais hidrogênio ativado, são mais propensas a interagir com o hidrogênio ativado e, por consequência, serem hidrogenadas até metano, possivelmente passando pelo intermediário formil (HCO*). Essas explicações são corroboradas pelas observações experimentais exibidas neste trabalho, implicando que a RWGSR e a metanação são

reações sequenciais (denominadas em série ou consecutivas). Portanto, quanto à atuação do CO adsorvido na formação de metano, os resultados são relativamente conclusivos.

Há estudos específicos acerca da metanação do CO que asseveram que espécies de CO linearmente adsorvidas sobre o Ru⁰ são as verdadeiras precursoras diretas do CH₄, a citar: PANAGIOTOPOULOU *et al.* (2008, 2009, 2012, 2017), TADA *et al.* (2013, 2014, 2015). Reafirma-se então que existem dois tipos de CO adsorvido: um tipo que é intermediário reativo direto na formação de metano (CO linearmente adsorvido sobre sítios de terraço de Ru⁰) e outro tipo que é não-reativo à metanação (quaisquer outras espécies de CO adsorvidas). Pontuam-se aqui duas hipóteses práticas:

- HOCO₂^{*}, HCOO^{*}, CO^{*} e HO^{*} são espécies com alta concentração sobre a superfície do catalisador sob fluxo de CO₂ + H₂ + He, uma vez que são claramente identificadas pela DRIFTS. Porém, sabendo que o CH₄ é efetivamente produzido sobre sítios das partículas de Ru, apenas estes serão considerados no balanço de sítios da reação. Portanto, somente as espécies de CO adsorvidas sobre partículas de rutênio são dadas como espécies intermediárias abundantes até o momento, pois são as únicas localizadas nesta fase. Sítios ocupados por outras espécies citadas (HOCO₂^{*}, HCOO^{*} e HO^{*}) não são contabilizados no balanço final de sítios. As espécies de CO linearmente adsorvidas sobre o Ru⁰ são as únicas nesta fase que foram diretamente associadas à formação do CH₄.
- Em virtude das maiores ocorrências e intensidades de bandas do formiato (1575 e 1295 cm⁻¹) e CO (2110, 2005, 1945 e 1816 cm⁻¹), acredita-se que um ou outro esteja diretamente envolvido na etapa cineticamente determinante (ou mais lenta) de todo o mecanismo de formação do CH₄(g) e também do CO(g). Em outras palavras, a observação dessas espécies nos espectros sugere que elas não são rapidamente consumidas/transformadas em intermediários subsequentes do mecanismo, estando provavelmente envolvidas em etapas lentas. No equilíbrio e estado estacionário, estando anulados os efeitos de acumulação ou desacumulação devido à reversibilidade das etapas elementares, um intermediário rapidamente formado e lentamente consumido mantém sua concentração relativamente alta sobre os sítios, absorvendo mais radiação.

4.2.3 Análise Comparativa em Baixa e Alta Temperatura

Para entender se o hidrogênio afeta os estados adsorvidos de espécies advindas do CO_2 , espectros sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{He}$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{He}$ foram visualmente contrastados em duas temperaturas: uma baixa, 150°C ; outra alta, 350°C . Buscou-se verificar alterações nas intensidades das bandas que pudessem indicar se o hidrogênio ativado compete ou não pelos sítios e se há a efetiva participação das espécies durante a hidrogenação. A Figura 4.15 compara os espectros a 150°C .

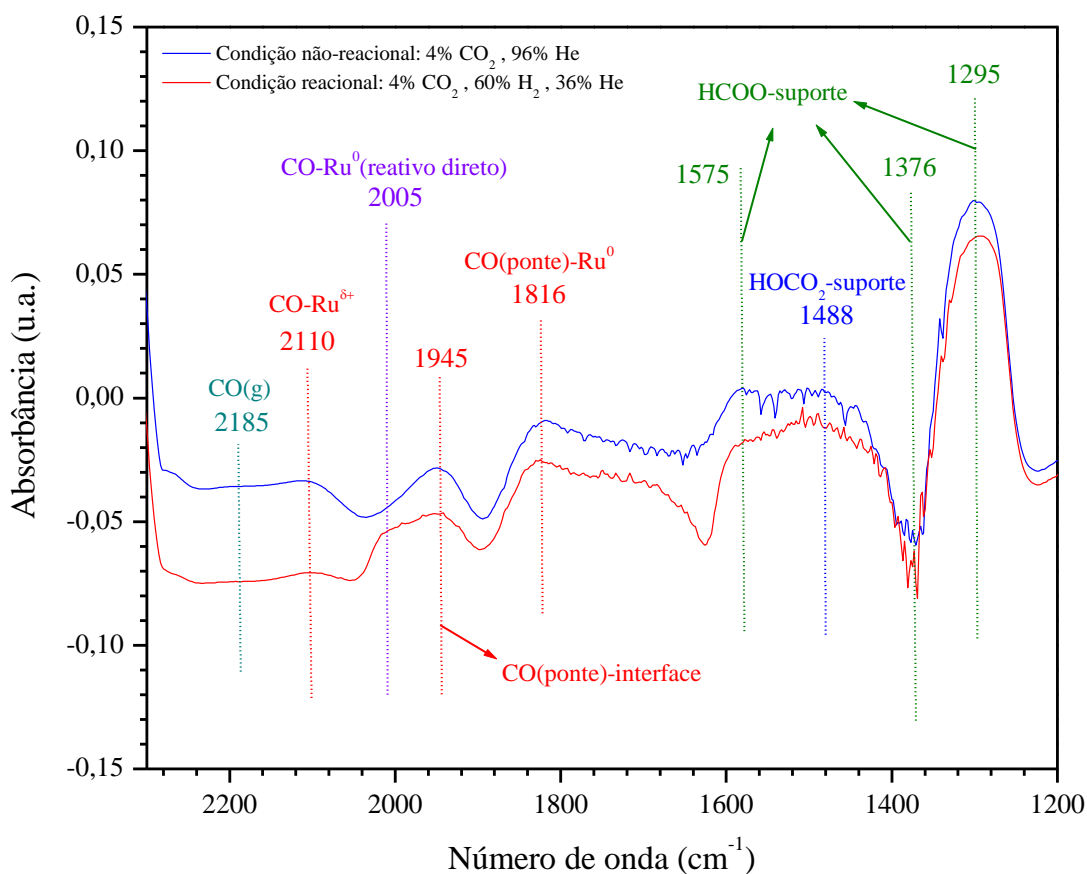


Figura 4.15: Comparação dos espectros de DRIFTS sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{He}$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{He}$ a 150°C .

Na temperatura de 150°C , o hidrogênio parece realmente tolher a adsorção linear do CO sobre o $\text{Ru}^{\delta+}$ (redução da intensidade da banda em 2110 cm^{-1}) e também inibe a formação de CO gasoso (leve redução da intensidade da banda em 2185 cm^{-1}). Hidrogênio se adsorve sobre as partículas de Ru e compete pelos sítios oxidados com espécies de CO menos fortemente ligadas ao rutênio. Acredita-se que o hidrogênio ativado evite a adsorção dissociativa do CO_2 sobre o Ru e/ou reduza os sítios de $\text{Ru}^{\delta+}$, causando a migração das espécies de CO linearmente adsorvidas sobre $\text{Ru}^{\delta+}$ para sítios de Ru^0 , onde permanecem linearmente adsorvidas (surgimento da banda 2005 cm^{-1}). É possível

também que, com a redução dos sítios, haja apenas a interconversão de uma banda em outra, sem fenômenos de migração ou deslocamento das espécies de CO linearmente adsorvidas. A banda em 1945 cm^{-1} não é significativamente afetada pela presença de hidrogênio, portanto espécies de CO adsorvidos em ponte sobre a interface são inativas.

Apesar da menor resolução das bandas em 1816 cm^{-1} quanto à linha de base do espectro sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{He}$, uma análise mais cuidadosa de deconvolução mostra que ela tem intensidade e área muito próximas nas duas condições. Logo, o hidrogênio, mesmo em alta concentração na fase gasosa, não consegue competir, interagir significativamente com CO ligadas ao rutênio metálico na forma de ponte, uma vez que elas estão mais fortemente quimissorvidas. Também não é capaz de obstar a formação dessas espécies. As bandas em 1575 , 1488 e 1295 cm^{-1} , relativas às espécies formiato e bicarbonato adsorvidas sobre o suporte, parecem ser mitigadas com o fluxo de hidrogênio. É possível portanto que haja participação do formiato e bicarbonato em baixa extensão na reação via interações com H^* , segundo as Equações 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9, as quais representam etapas elementares de ativação e redução parcial do CO_2 a CO e que tipificam a reação reversa de deslocamento gás-água. Nota-se que hidroxilas foram muito mais consumidas sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{He}$ por consequência maior da produção de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

A Figura 4.16 mostra a comparação dos espectros na temperatura de 350°C . A diferença mais clara entre as duas condições é o maior consumo de CO_2 e hidroxilas e a efetiva produção de CH_4 . Uma análise um pouco mais refinada mostra que, sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{He}$, a banda em 2110 cm^{-1} possui intensidades e áreas levemente menores. Esse efeito é o mesmo observado em temperatura baixa, porém em bem menor extensão, pois em maiores temperaturas as interações adsorptivas do rutênio com o hidrogênio são mais fracas. Analogamente à situação anterior, a presença de H_2 causa uma sutil diminuição nas intensidades relativas das bandas em 1575 e 1488 cm^{-1} , indicando que, em temperaturas maiores, o formiato e bicarbonato adsorvidos sobre o suporte ainda podem estar envolvidos na formação de CO^* em baixa extensão. Em contrapartida, as bandas em 1945 cm^{-1} (CO adsorvido em ponte sobre a interface) e 2185 cm^{-1} (associada ao CO gasoso) têm intensidades e áreas sutilmente maiores sob fluxo de H_2 em temperaturas mais elevadas, condições tais que agora parecem promover a formação de CO adsorvido na interface (possivelmente por meio da ocorrência das reações mostradas pelas Equações 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 ou 4.10), o qual desorve em maiores taxas formando $\text{CO}(\text{g})$. A banda referente à espécie de CO adsorvida em ponte sobre átomos de Ru^0 (1816

cm^{-1}) não é significativamente afetada pela presença do H_2 , assim essas espécies definitivamente devem ser de fato inativas (ou muito pouco reativas) para posteriores hidrogenações, assim como o CO adsorvido em ponte sobre a interface.

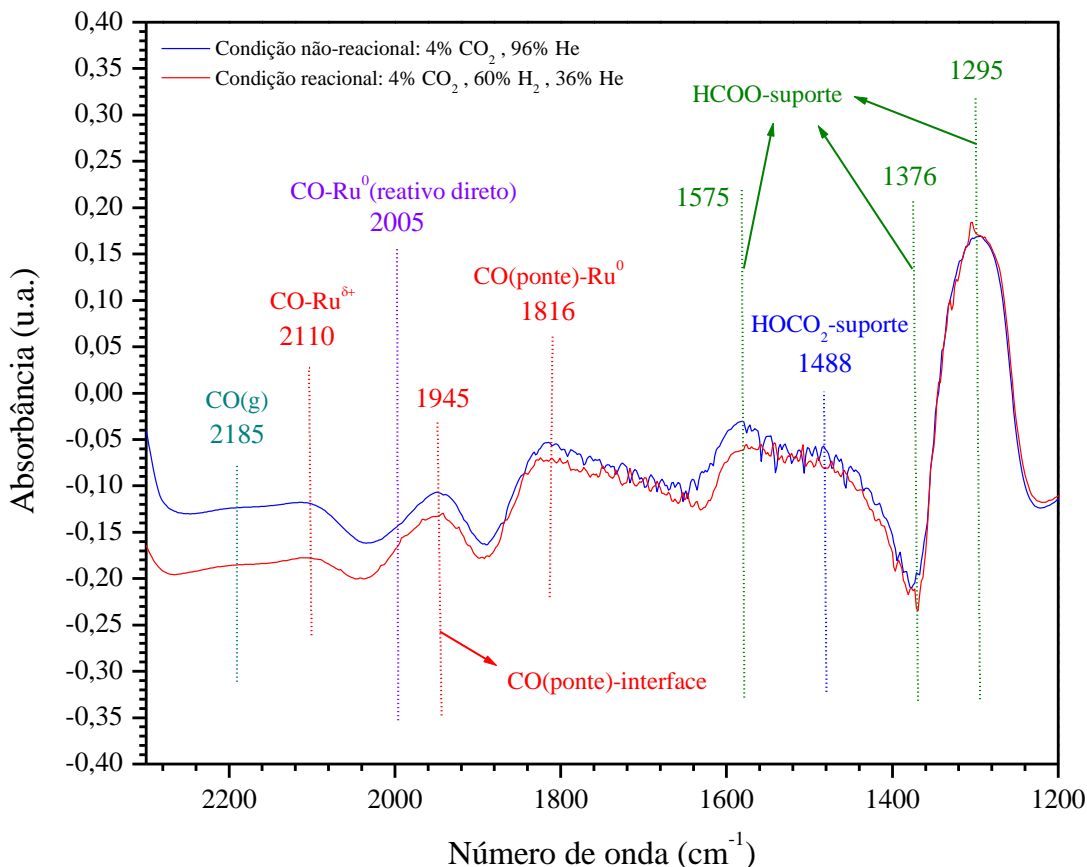


Figura 4.16: Comparação dos espectros de DRIFTS sob fluxo de $\text{CO}_2 + \text{He}$ e $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{He}$ a 350°C .

Segundo fundamentos da teoria clássica de adsorção de Langmuir, BERTHOLD *et al.* (2008) calcularam uma constante de equilíbrio de adsorção do H_2 sobre Ru/SiO_2 numericamente pequena em temperaturas ambientes ($0,18 \text{ mbar}^{-1}$). Como a adsorção é dificultada para maiores temperaturas, presumiria-se que constante de adsorção iria diminuir ainda mais e a fração dos sítios catalíticos individual e exclusivamente ocupados por hidrogênio ativado sobre a superfície das partículas de rutênio fosse provavelmente bem pequena em temperaturas reacionais. No entanto, especula-se que o hidrogênio ativado seja capaz de se adsorver sobre diferentes tipos sítios de partículas metálicas (topo de átomos, regiões intersticiais atômicas) e de se mover entre eles, possivelmente sem afetar outras espécies adsorvidas nas proximidades ou sobre os mesmos sítios (GOMEZ *et al.*, 2017). Alguns autores comentam até a capacidade de o H^* se adsorver e difundir

em camadas atômicas subsuperficiais (FERRIN *et al.*, 2012). Outrossim, ele rapidamente se associa a espécies adsorvidas reativas. Esses fatores tornam imprecisa a estimação de uma fração efetiva de cobertura superficial de hidrogênio ativado sobre o catalisador.

Não obstante a essas incertezas, diversos autores como WANG *et al.* (2016), XU e FROMENT (1989), KARELOVIC e RUIZ (2013) e KOSHANY *et al.* (2016) incluíram o hidrogênio ativado como uma espécie relevante para o balanço de sítios e tiveram êxito na elaboração de uma equação de taxa representativa de seus dados experimentais. Em contrapartida, os melhores modelos cinéticos desenvolvidos por LIM *et al.* (2016) e BARTHOLOMEW e WEATHERBEE (1982) não contemplavam o H^* como um intermediário abundante e sua fração de cobertura dos sítios foi omitida. Como, em princípio, todas as espécies intermediárias verdadeiramente reativas (que efetivamente levam ao metano) e adsorvidas sobre o Ru deveriam ser contabilizadas no balanço de sítios, a significância estatística da fração de cobertura do H^* foi determinada pela estimação de parâmetros.

Portanto, duas espécies superficiais intermediárias reativas são consideradas relevantes para o balanço de sítios nas partículas de rutênio: H^* e CO^* linearmente adsorvido sobre o Ru^0 . Outras espécies de CO adsorvidas sobre o rutênio, não-reativas para a metanação e que podem dessorver formando $CO(g)$, também são contabilizadas no balanço de sítios por meio do equilíbrio de dessorção. Assim, as espécies intermediárias superficiais mais abundantes (MASI) contempladas no balanço de sítios são: H^* , $CO^*_{reativo}$ e $CO^*_{inativo}$. Essas informações foram utilizadas numa investigação mais aprofundada sobre o mecanismo da reação na seção de modelagem (Seção 4.4).

4.3 TESTES CATALÍTICOS E AVALIAÇÃO CINÉTICA

4.3.1 Testes Cinéticos na Temperatura de 275°C

As taxas intrínsecas (TOF) foram determinadas de modo que se pudesse verificar tendências que indicassem como as pressões parciais dos reagentes influenciavam as taxas de formação dos produtos. As Figuras 4.17 e 4.18 mostram os resultados das TOF_{CH_4} corrigidas dos efeitos de desativação.

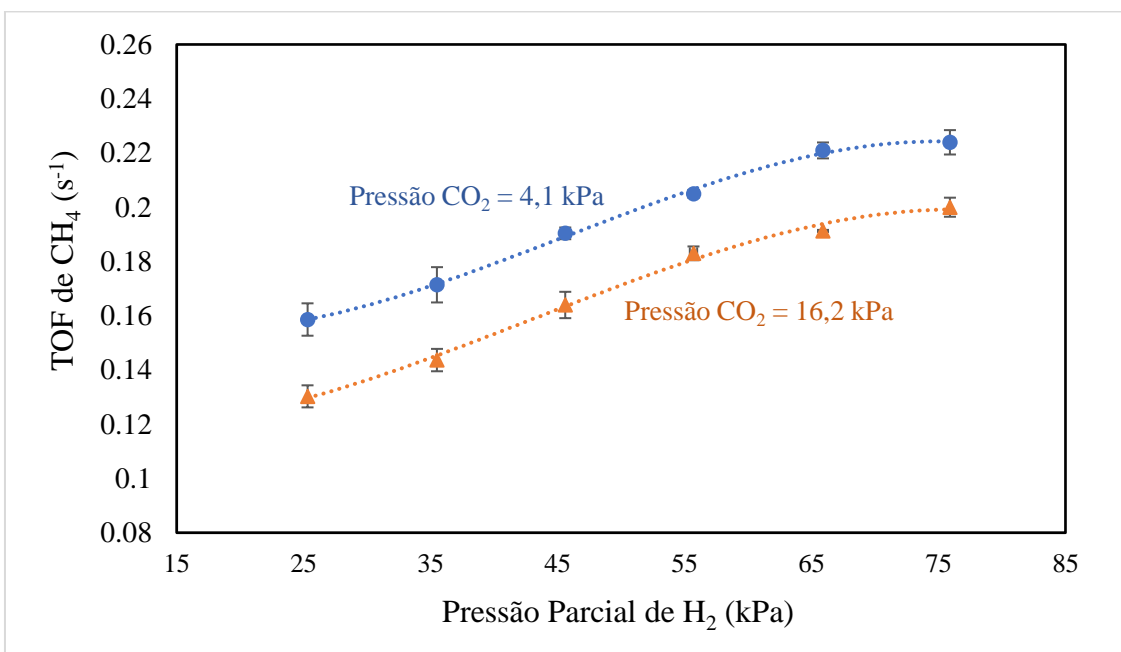


Figura 4.17: TOFs de CH_4 a 275°C em condições isobáricas de CO_2 e estado estacionário.

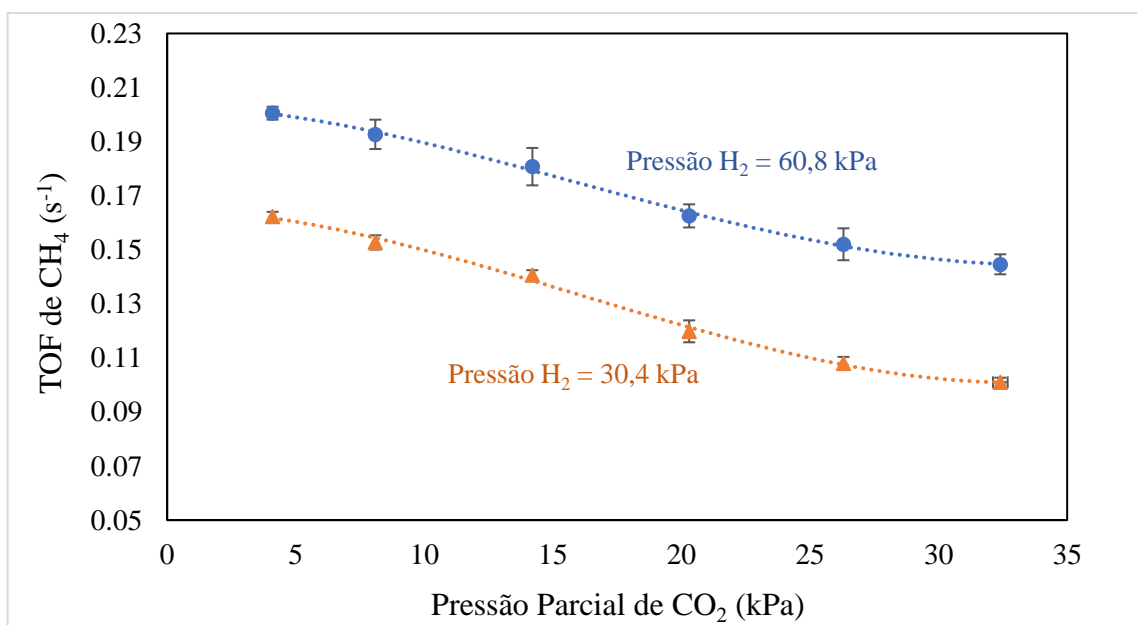


Figura 4.18: TOFs de CH_4 a 275°C em condições isobáricas de H_2 e estado estacionário.

As conversões de CO_2 em cada condição experimental são exibidas pelas Figuras 4.19 e 4.20. De modo geral, sob regime cinético, a capacidade de transformação catalítica do reagente limitante de interesse (CO_2) é determinada pela temperatura e pela concentração do reagente não-limitante. Logo, numa mesma temperatura, as conversões de CO_2 naturalmente diminuem com o aumento de sua pressão parcial/vazão, indicando que o catalisador já atuava com máxima atividade de transformação catalítica do CO_2 desde a menor pressão/vazão empregada.

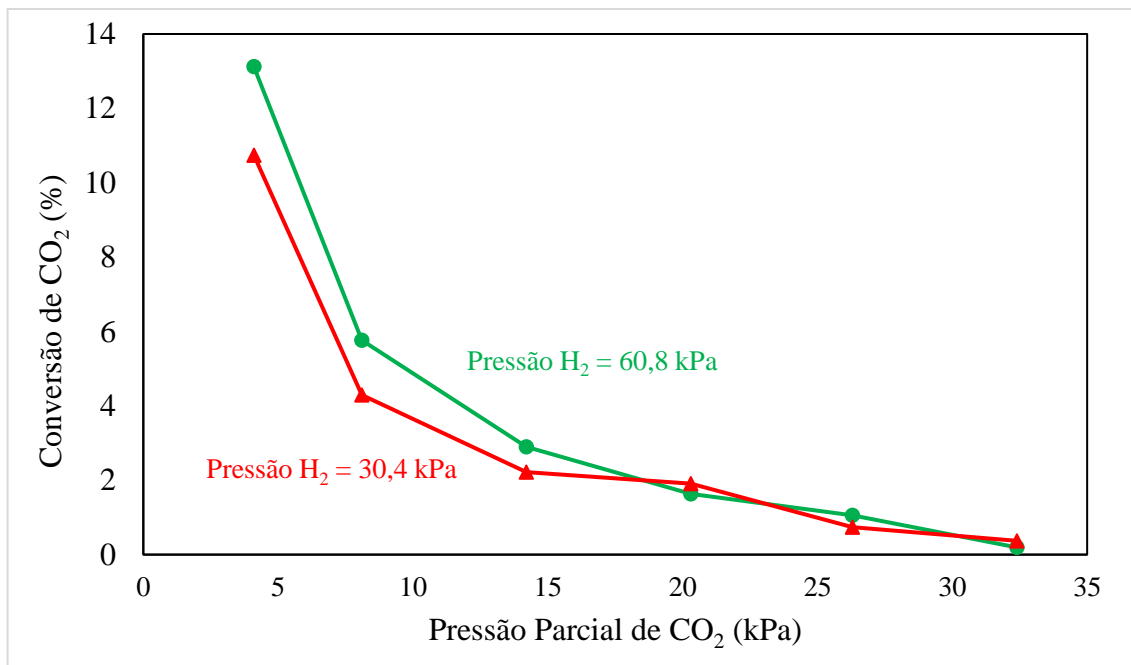


Figura 4.19: Conversões de CO_2 a 275°C em condições isobáricas de H_2 .

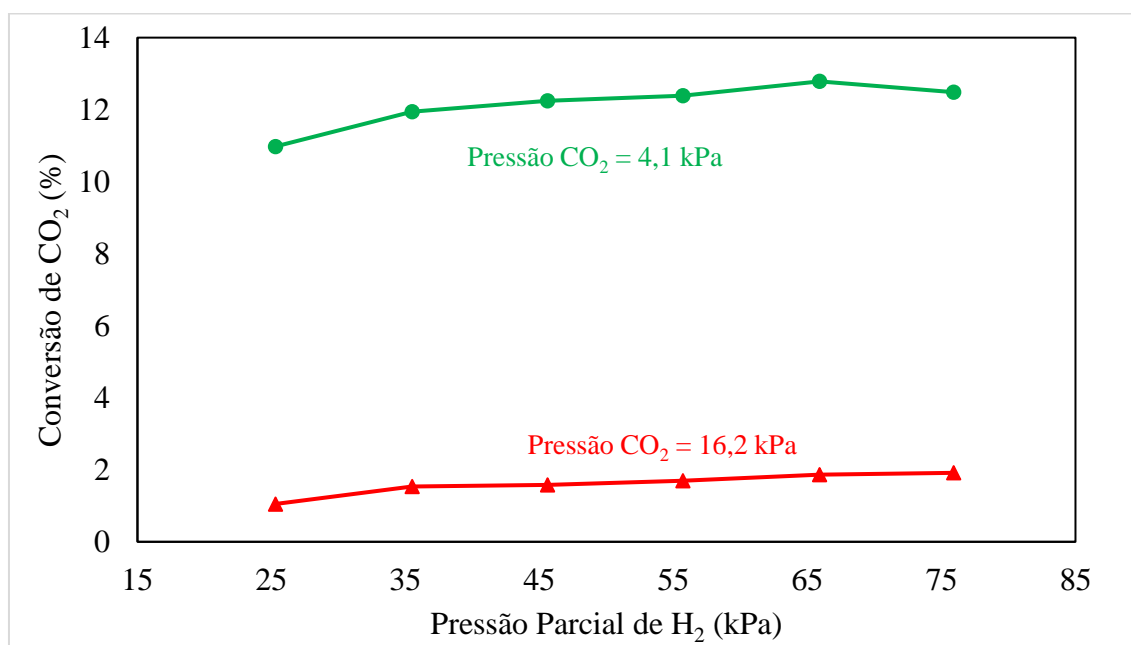


Figura 4.20: Conversões de CO_2 a 275°C em condições isobáricas de CO_2 .

Extraem-se informações importantes das Figuras 4.17 e 4.18. Assim como concluiu ALMEIDA (2017) e KARELOVIC e RUIZ (2013), observa-se que a TOF_{CH_4} é diretamente aumentada com o aumento da pressão de H_2 . Portanto, obteve-se um indício de que o hidrogênio ativado (H^*) de fato deva estar diretamente envolvido na etapa cineticamente determinante de formação do CH_4 . Muitos trabalhos mostram graficamente a dependência direta entre TOF_{CH_4} e a P_{H_2} : LEFEBVRE *et al.* (2018), LIM *et al.* (2016), HUBBLE *et al.* (2016), WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982), MAATMAN e HIEMSTRA (1980); KARELOVIC e RUIZ (2013).

O reagente CO_2 , por outro lado, tem um efeito inibitório sobre a TOF_{CH_4} , claramente observado pela Figura 4.18. Os menores valores testados para a vazão/pressão de CO_2 já foram suficientes para saturar a superfície com espécies reativas e seu aumento diminui/inibe a atividade do catalisador por ocupação dos sítios de Ru por espécies inativas, obstaculizando a hidrogenação de espécies intermediárias reativas. Nota-se que, à medida que aumentam-se as pressões parciais de CO_2 e H_2 , a taxa intrínseca de metano parece tender a independência das mesmas, uma vez que os sítios atingem cobertura máxima de equilíbrio. O valor médio global para a TOF_{CH_4} nesta temperatura neste trabalho foi de $0,166 s^{-1}$. O desempenho do catalisador deste trabalho aparentemente apresentou-se superior a outros da literatura, mesmo tendo estes sido operados em temperaturas maiores. A exemplo, WANG *et al.* (2016) reportaram TOF_{CH_4} entre $0,06$ e $0,20 s^{-1}$ para um catalisador de $5\%Ru/Al_2O_3$ e entre $0,04$ e $0,1 s^{-1}$ para um catalisador de $0,5\%Ru/Al_2O_3$, ambos a $300^\circ C$ e testados numa ampla faixa de pressões parciais.

Com o objetivo de visualizar uma tendência espacial e região ótima dos dados de taxa (maximização da TOF_{CH_4}) na região experimental explorada, realizou-se no Statistica 10 uma análise de experimentos de compósito central não-fatorial, empregando um modelo polinomial combinatório de segundo grau em função dos fatores P_{H_2} e P_{CO_2} . Modelos polinomiais como este tendem a fornecer bons ajustes a qualquer conjunto de dados experimentais que se disponha a modelar, contudo sua função aqui foi apenas de permitir uma análise diferenciada das tendências das respostas experimentais. Os valores obtidos para os parâmetros desse modelo não têm significado relevante para a fenomenologia da reação. O nível de confiança foi 95%. Pela Figura 4.21, percebe-se que não há um ponto ótimo ou mínimo de produção de metano bem definido. Sugere-se que situações de alta pressão parcial de H_2 e baixa pressão parcial de CO_2 são favoráveis.

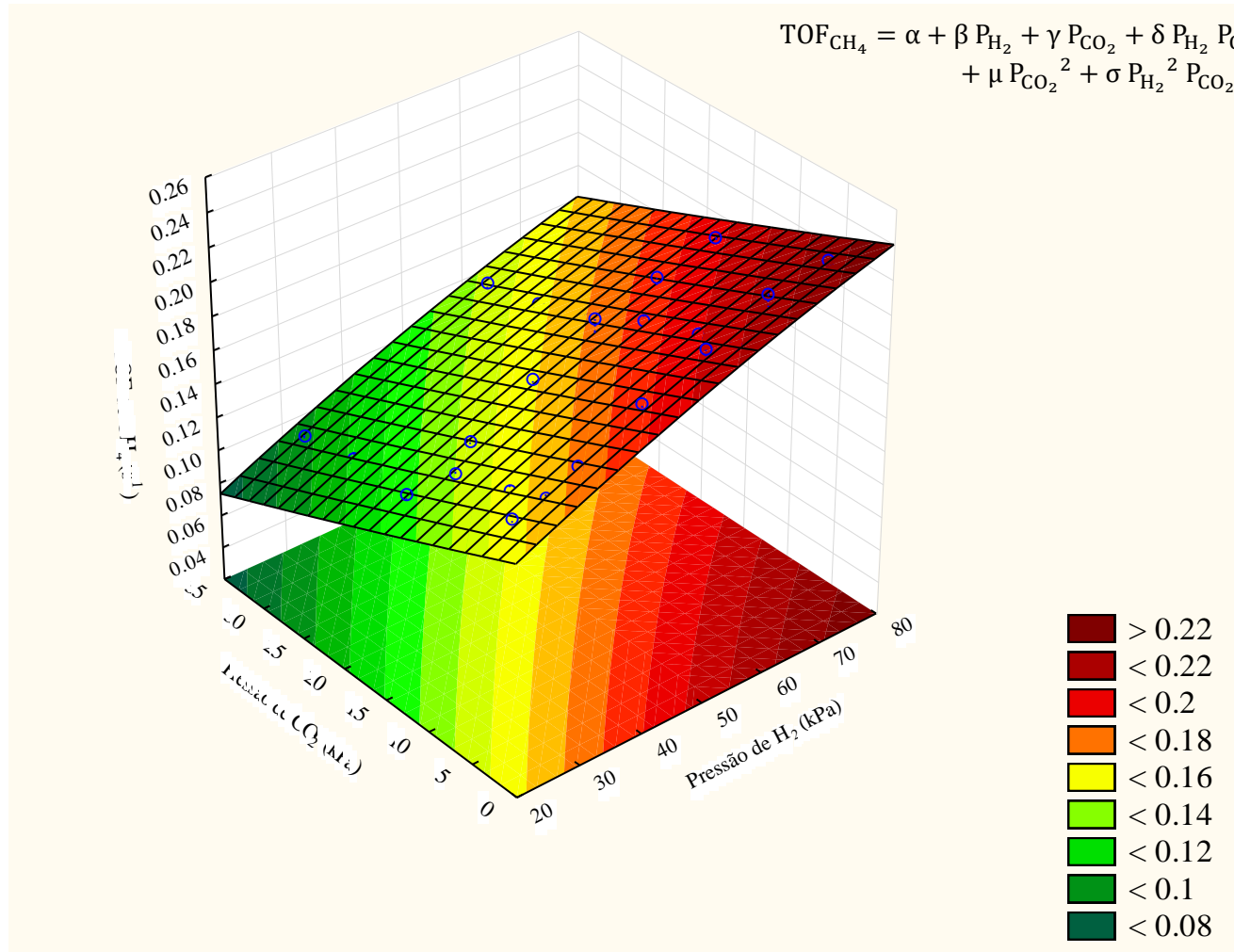


Figura 4.21: Superfície de resposta para a TOF_{CH_4} a 275°C . Ajuste com $R = 0,981$.

As TOF_{CO} também foram determinadas e são mostradas pelas Figuras 4.22 e 4.23. Nesta temperatura, condições mais ricas em CO_2 e pobres em H_2 levam a maiores taxas de formação de CO gasoso. Tratam-se do oposto das condições de maximização da produtividade de CH_4 .

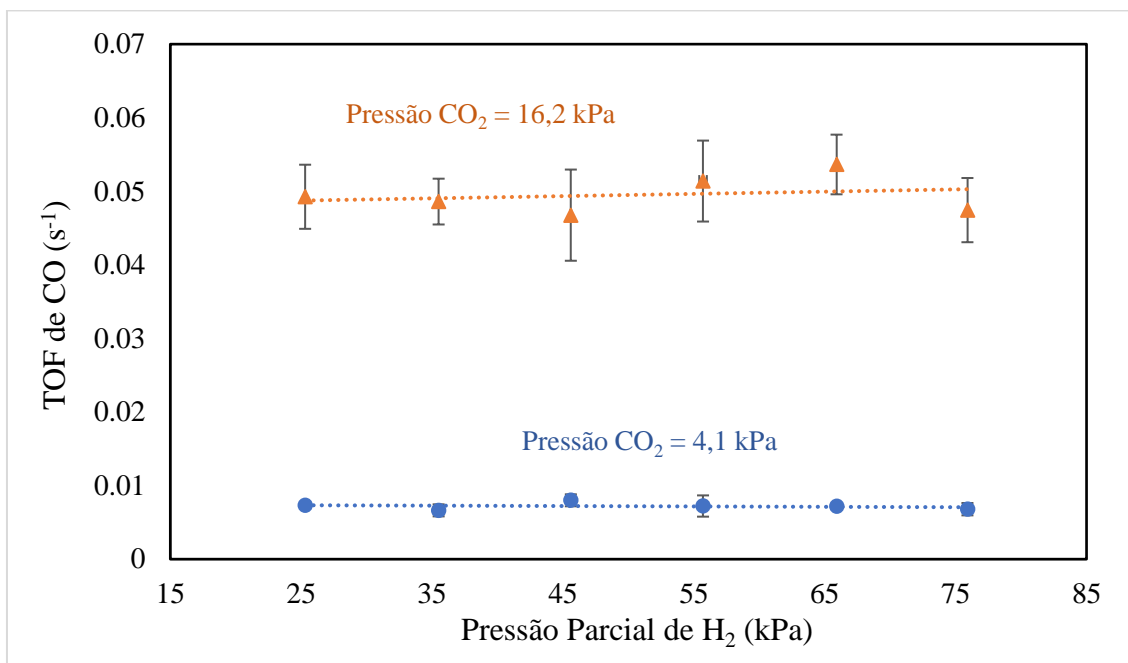


Figura 4.22: TOFs de CO a 275°C em condições isobáricas de CO_2 e estado estacionário.

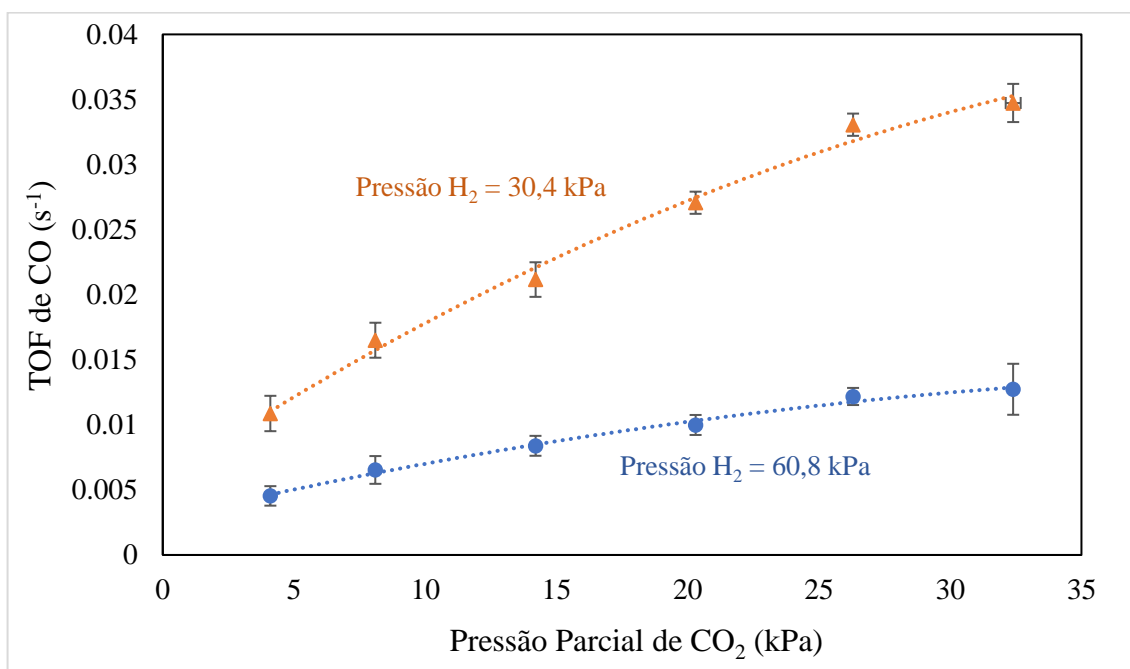


Figura 4.23: TOFs de CO a 275°C em condições isobáricas de H_2 e estado estacionário.

Os resultados para a TOF_{CO} na faixa experimental explorada mostra que seu comportamento tem uma relação inversa com a P_{H_2} e é diretamente dependente da P_{CO_2} . Esses dados corroboram com aqueles da DRIFTS, sugerindo que a etapa mais lenta do mecanismo de produção de $\text{CO}(\text{g})$ não deve envolver diretamente o hidrogênio ativado, o qual suprime sua formação em baixas temperaturas. O aumento da concentração de CO_2 leva à formação de maiores quantidades de espécies de CO adsorvidas sobre a interface e em ponte sobre átomos de Ru, as quais são dadas como inativas para a metanação e possivelmente desorvem gerando CO gasoso. Não são frequentemente reportadas na literatura informações acerca da cinética de formação de CO num sistema de metanação de CO_2 , sendo portanto um diferencial deste trabalho.

Contudo, ALMEIDA (2017), obteve as mesmas tendências para a TOF_{CO} a 300°C . SHARMA *et al.* (2011) obtiveram CO como produto em catalisadores de céria dopada com Pd, Ni e Co. PANAGIOTOPOULOU *et al.* (2017) praticamente obtiveram apenas CO como produtos em catalisadores de Pd e Pt. Avaliando catalisadores de 0,1 - 5%Ru/ Al_2O_3 , KWAK *et al.* (2013) reportam que aqueles com menores partículas metálicas tendem a produzir mais CO , que não é intermediário direto na formação de metano e inicia sua produção a 300°C , com TOFs em torno de $0,04 \text{ s}^{-1}$. Eles observaram também que a produção de $\text{CH}_4(\text{g})$ se iniciava em temperaturas menores que a do $\text{CO}(\text{g})$ e, por esse motivo, a energia de ativação para formação de CO (82 kJ/mol) era superior à energia de formação do metano (62 kJ/mol). Neste trabalho, ao contrário, observou-se pela DRIFTS que a formação de $\text{CO}(\text{g})$ inicia-se antes do CH_4 e em temperaturas bem menores, a 150°C , mesmo em condições de ausência de H_2 , indicando que a dissociação do CO_2 pode ser um mecanismo de formação de $\text{CO}(\text{g})$.

O mesmo procedimento de determinação de condições ótimas de formação de $\text{CO}(\text{g})$ na região experimental foi feito no Statistica 10 com o modelo polinomial combinatório de segundo grau em função dos fatores P_{H_2} e P_{CO_2} . Como mostra a Figura 4.24, a superfície resposta apresentou um ponto de sela e não foi representativa. Contudo, já havia sido possível detectar situações favoráveis para produção de $\text{CO}(\text{g})$ neste catalisador pela análise dos gráficos anteriores: menores razões H_2/CO_2 . Com os valores de TOF_{CH_4} e TOF_{CO} , as seletividades do catalisador para as reações de metanação e RWGSRR puderam ser calculadas em cada condição e estão mostradas pelas Figuras 4.25 A, B, C e D. As mesmas tendências das curvas de taxas são constatadas nas curvas de seletividade, sendo a seletividade média global à metanação igual a 88% nesta temperatura.

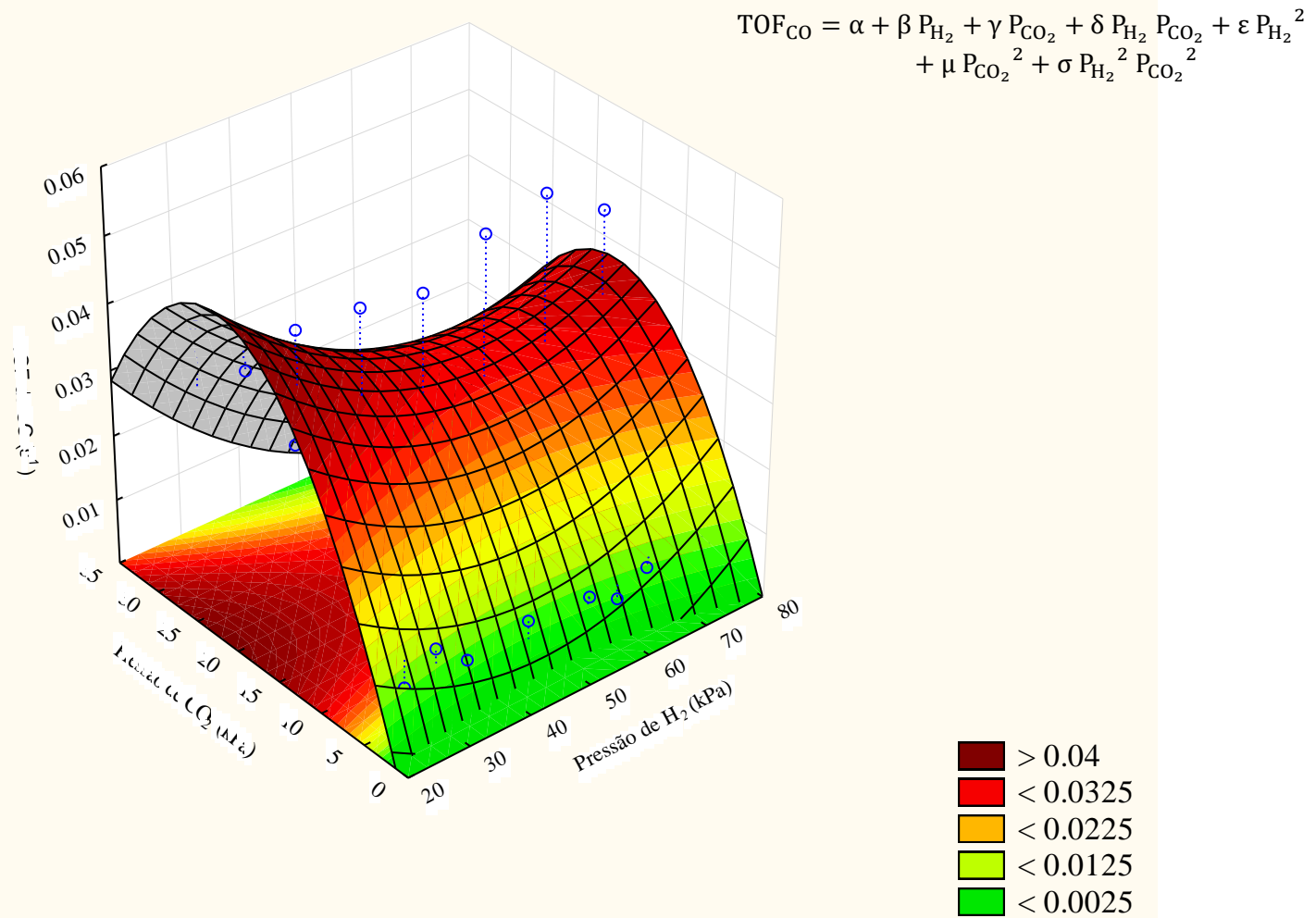


Figura 4.24: Superfície de resposta para a TOF_{CO} a 275°C. Ajuste com R = 0.552.

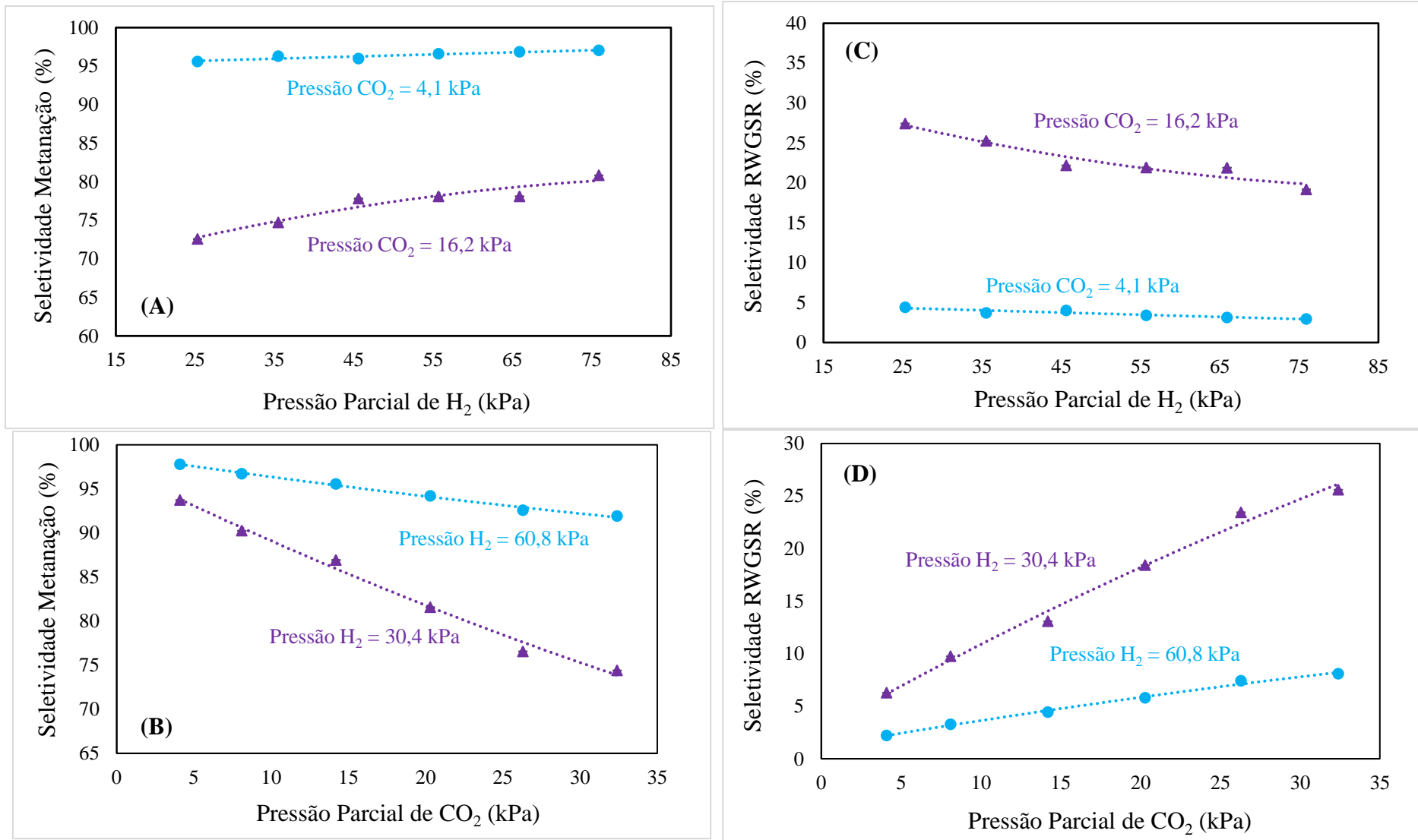


Figura 4.25: Seletividades a 275°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.

4.3.2 Testes Cinéticos na Temperatura de 300°C

Em acordo com a Equação de Arrhenius, o aumento da temperatura elevou as taxas de formação de metano. Em comparação ao valor médio global da TOF_{CH_4} a 275°C, a TOF_{CH_4} média global a 300°C apresentou um valor 120,5% superior, igual a $0,366 \text{ s}^{-1}$. As Figuras 4.26 e 4.27 mostram os resultados isentos dos efeitos de desativação.

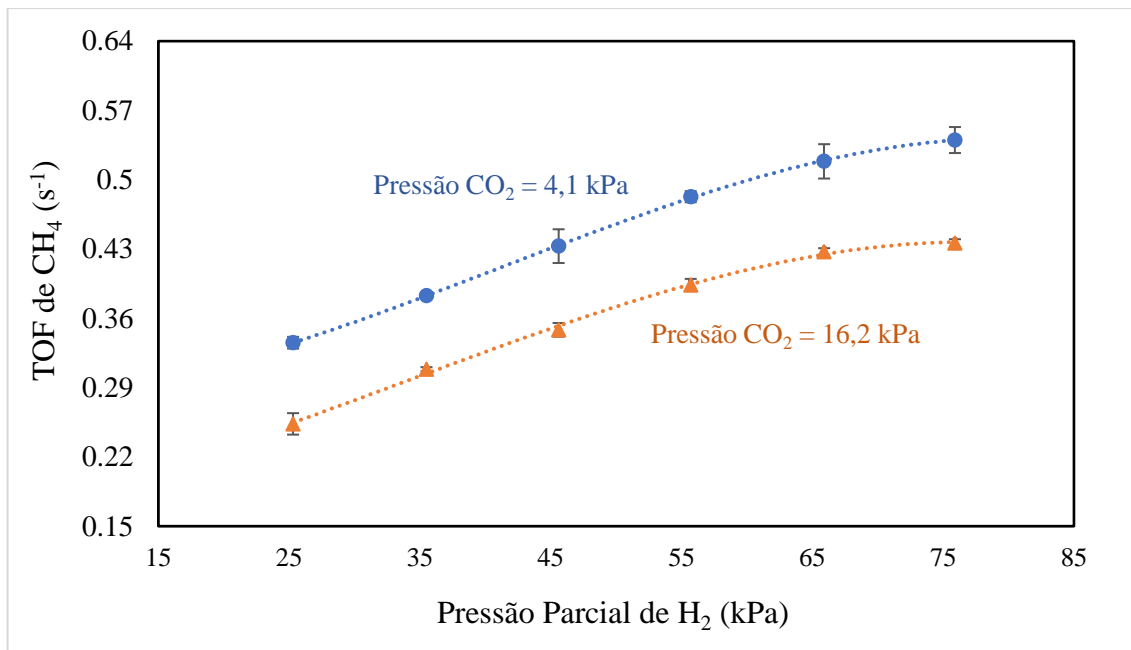


Figura 4.26: TOFs de CH₄ a 300°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.

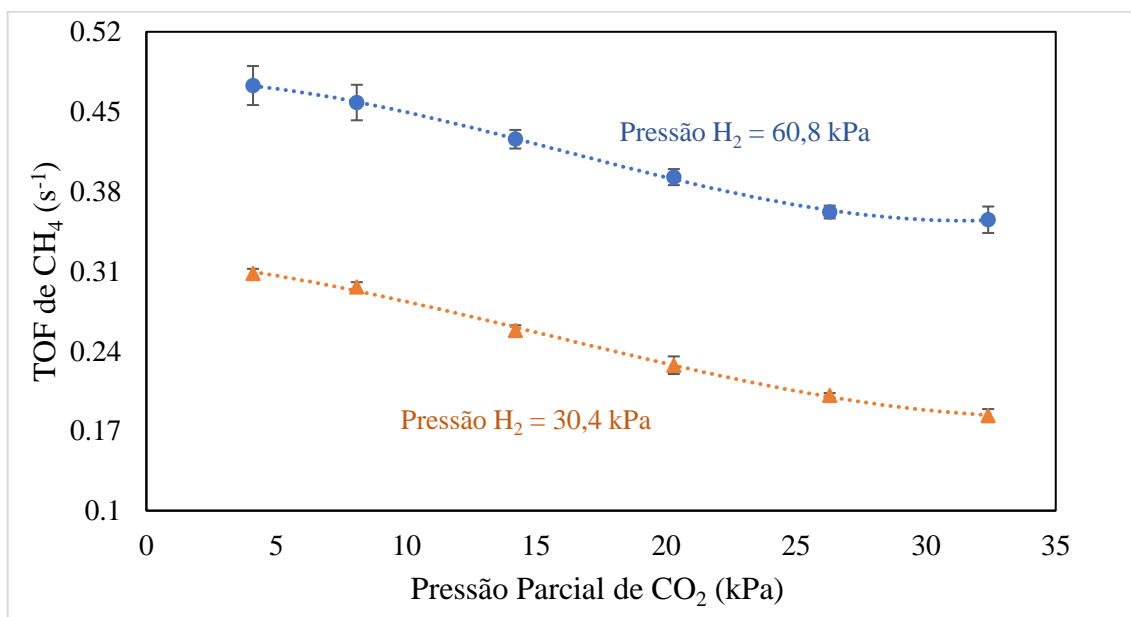


Figura 4.27: TOFs de CH₄ a 300°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

As Figuras 4.28 e 4.29 trazem as taxas intrínsecas de formação de CO, que também foram aumentadas. Enquanto a TOF_{CO} média global a 275°C foi $0,022\text{ s}^{-1}$, a 300°C ela passou a ser $0,053\text{ s}^{-1}$, representando um aumento de 140%.

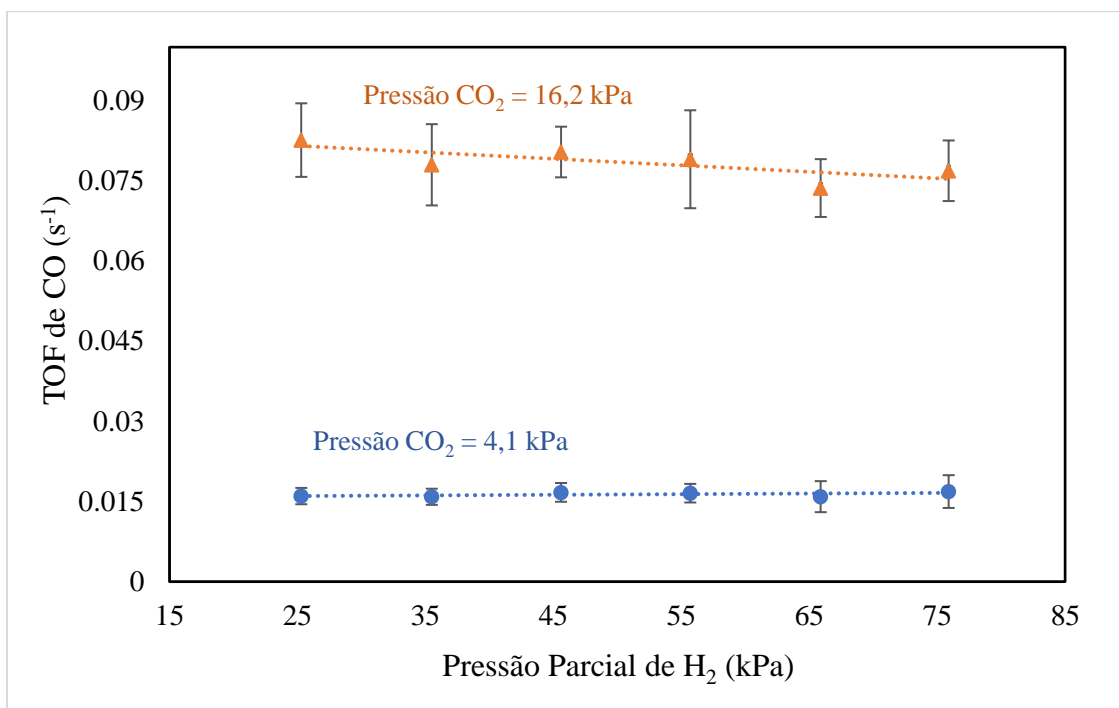


Figura 4.28: TOFs de CO a 300°C em condições isobáricas de CO_2 e estado estacionário.

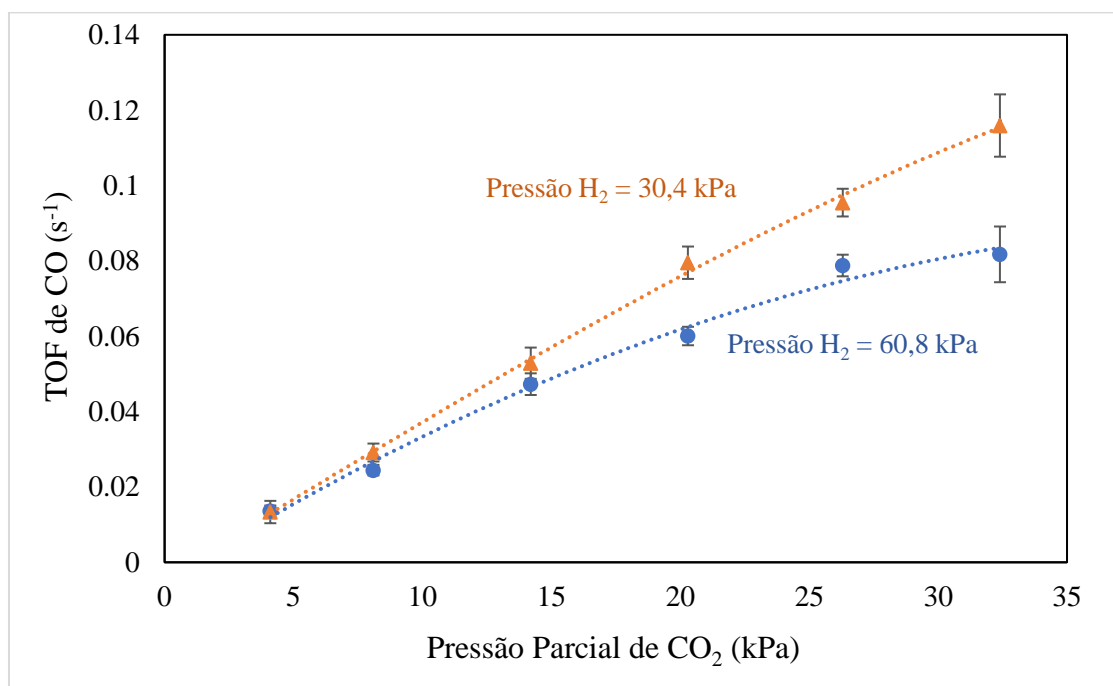


Figura 4.29: TOFs de CO a 300°C em condições isobáricas de H_2 e estado estacionário.

Os valores da conversão de CO_2 em função das pressões parciais de H_2 e CO_2 são mostrados pelas Figuras 4.30 e 4.31. Elas não foram superiores àquelas da temperatura de 275°C , pois a massa de catalisador foi diminuída de forma a manter a aproximação de reator diferencial também nesta temperatura.

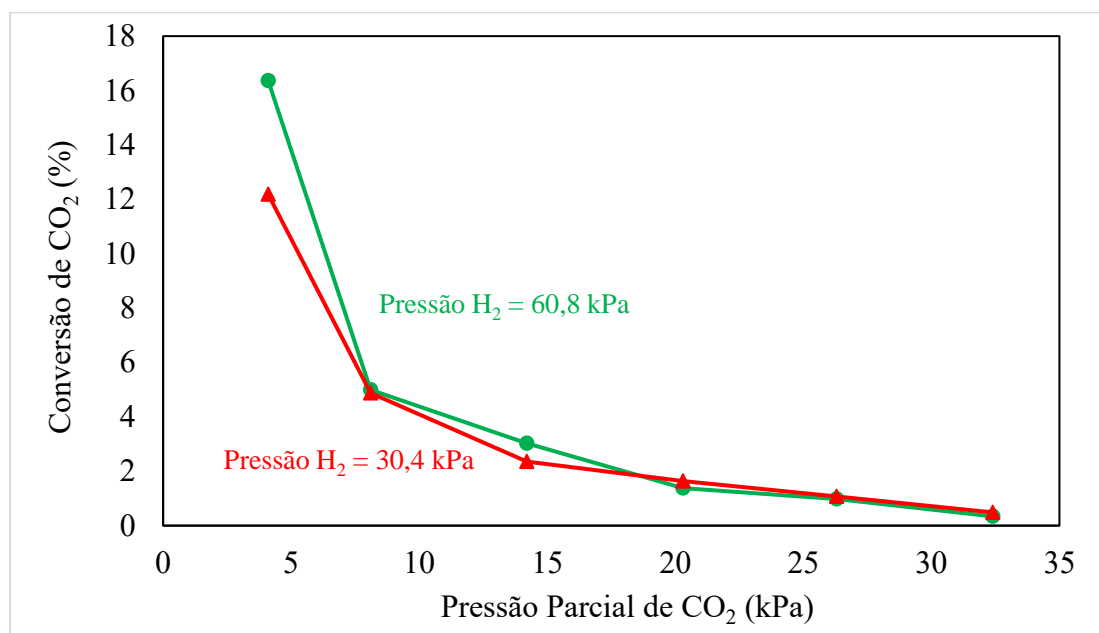


Figura 4.30: Conversões de CO_2 a 300°C em condições isobáricas de H_2 .

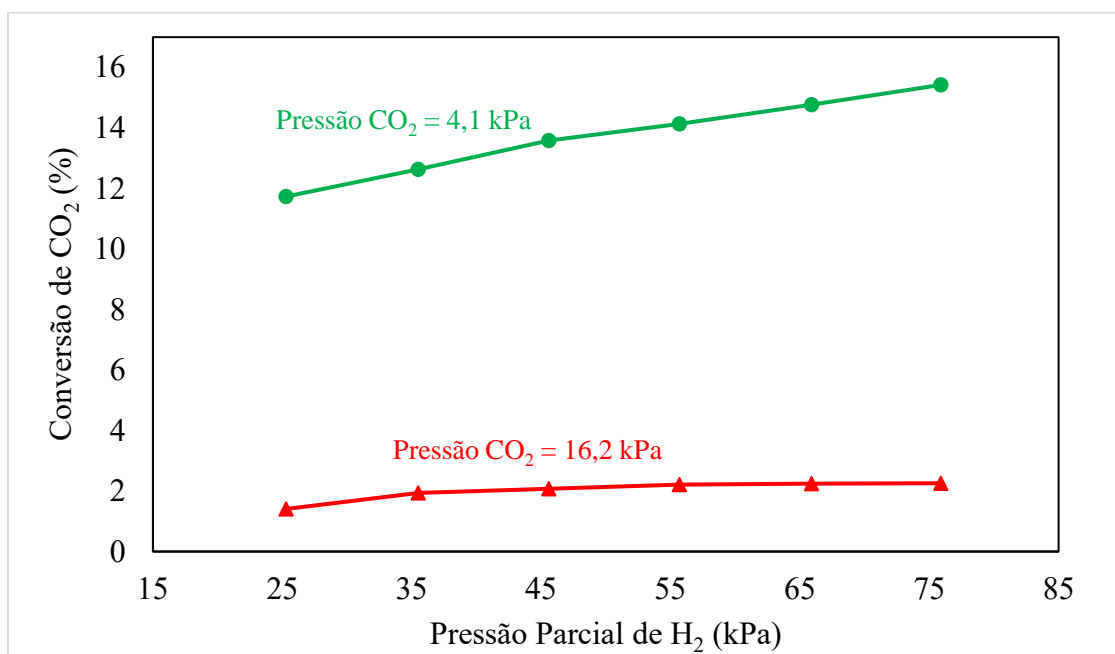


Figura 4.31: Conversões de CO_2 a 300°C em condições isobáricas de CO_2 .

Não observaram-se mudanças de comportamento das taxas em função da P_{H_2} ou P_{CO_2} . Todavia, nota-se uma aproximação das curvas de TOF_{CO} nas diferentes condições isobáricas de H_2 . Em comparação com ALMEIDA (2017), que trabalhou nesta mesma temperatura e também sob regime de reator diferencial, observa-se uma melhor performance do catalisador deste trabalho. A $300^\circ C$, ALMEIDA (2017) obteve valores de TOF_{CH_4} e TOF_{CO} que variaram entre 0,05 e $0,25\ s^{-1}$ para diversas razões H_2/CO_2 (faixa experimental similar à deste trabalho), empregando um catalisador de Ru/SiO_2 com teor metálico 5 vezes maior (3% m/m) que o deste trabalho. Entretanto, foi possível obter aqui maiores taxas de metano e menores taxas de CO.

Aplicando o procedimento de análise de experimentos de compósito central não-fatorial com modelo polinomial combinatório, obtiveram-se as superfícies de respostas experimentais para as TOF_{CH_4} e TOF_{CO} em função das pressões parciais dos reagentes nesta temperatura. Como mostra a Figura 4.32, o modelo novamente adequou-se satisfatoriamente aos dados de taxas intrínsecas do metano. A superfície exibiu uma curvatura diferente da situação anterior, que havia sido praticamente um plano. Porém, como esperado, o comportamento dos dados foi o mesmo. Quanto às taxas intrínsecas de CO, observa-se nítida melhora no ajuste do modelo através da Figura 4.33.

Os valores da seletividade do catalisador a $300^\circ C$ em relação às reações de metanação e reversa de deslocamento gás-água são mostrados pela Figura 4.34. Comparativamente à temperatura de $275^\circ C$, na qual a seletividade média global para a metanação havia sido de 88%, a seletividade média global a $300^\circ C$ foi um pouco inferior, 86,4%. Como visto, as taxas intrínsecas de CO tiveram um aumento ligeiramente maior, o que levou ao leve decréscimo na seletividade global para a metanação.

Como observação adicional, nota-se nestas temperaturas (275 e $300^\circ C$) que, dentro da faixa de erro experimental, as TOF_{CH_4} são consistentemente próximas em condições experimentais similares pertencentes à curvas cinéticas diferentes (comparando taxas das Figuras 4.17 e 4.18; e das Figuras 4.28 e 4.29). O mesmo não ocorre para as TOF_{CO} , sugerindo que sua cinética/mecanismo de produção foi mais sensível à carga de reagentes ou à interferências instrumentais. Deve ser mencionado que problemas instrumentais eram comumente enfrentados na detecção dos picos cromatográficos do $CO(g)$, os quais eram muito pequenos (por muitas vezes similares a ruídos na linha de base). Cromatogramas típicos podem ser vistos no Apêndice D.

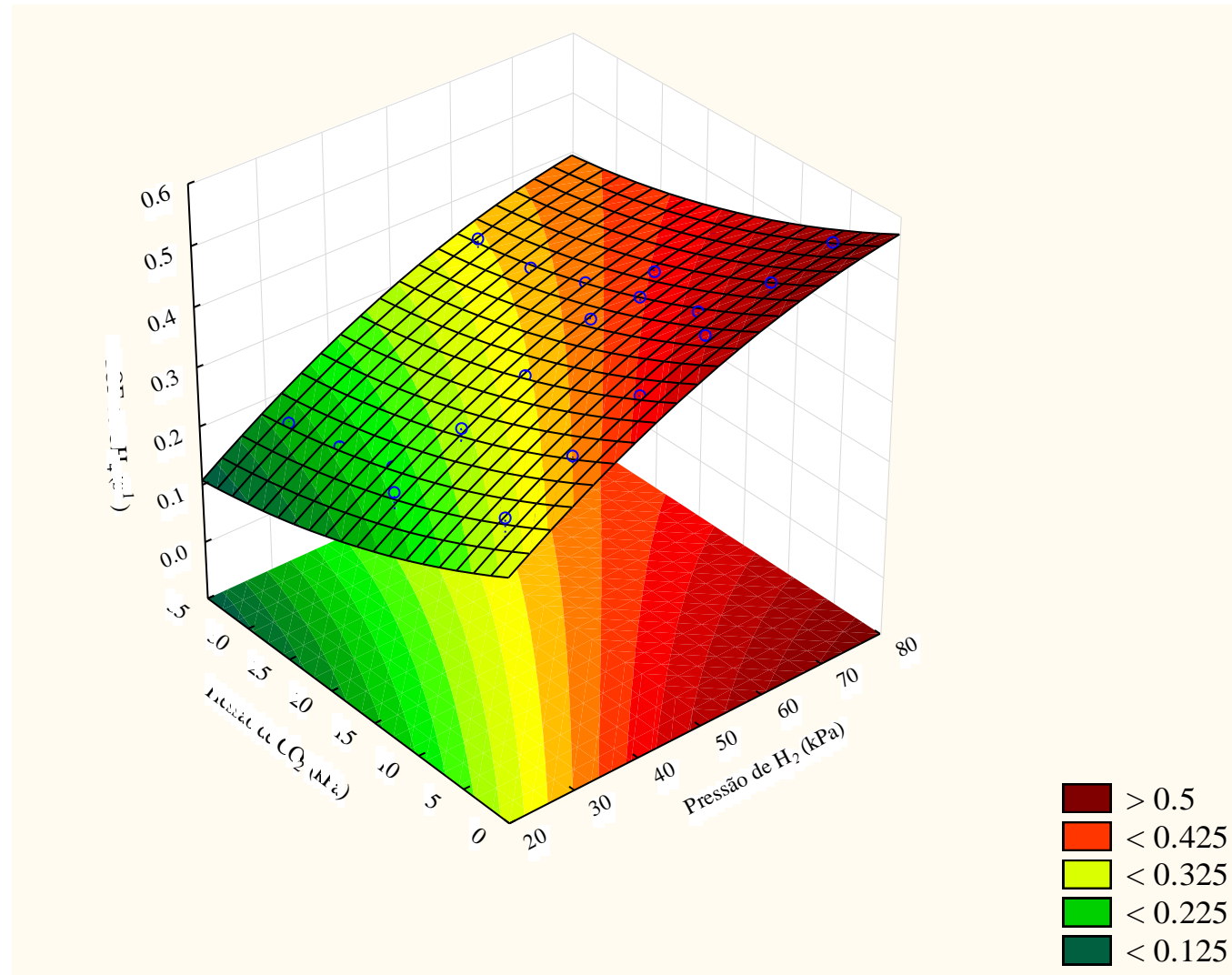


Figura 4.32: Superfície de resposta para a TOF_{CH₄} a 300°C. Ajuste com R = 0,978.

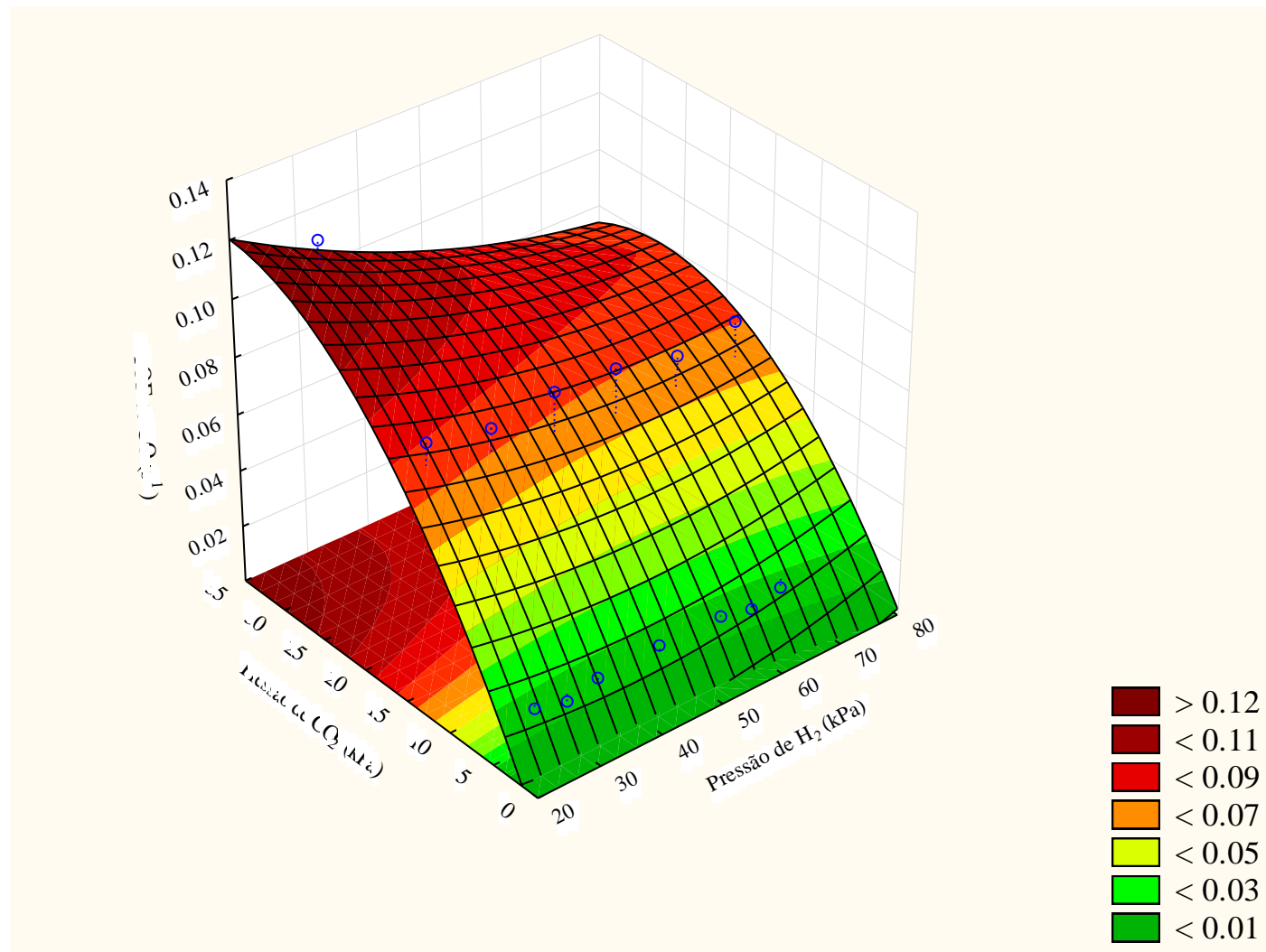


Figura 4.33: Superfície de resposta para a TOF_{CO} a 300°C. Ajuste com R = 0,936.

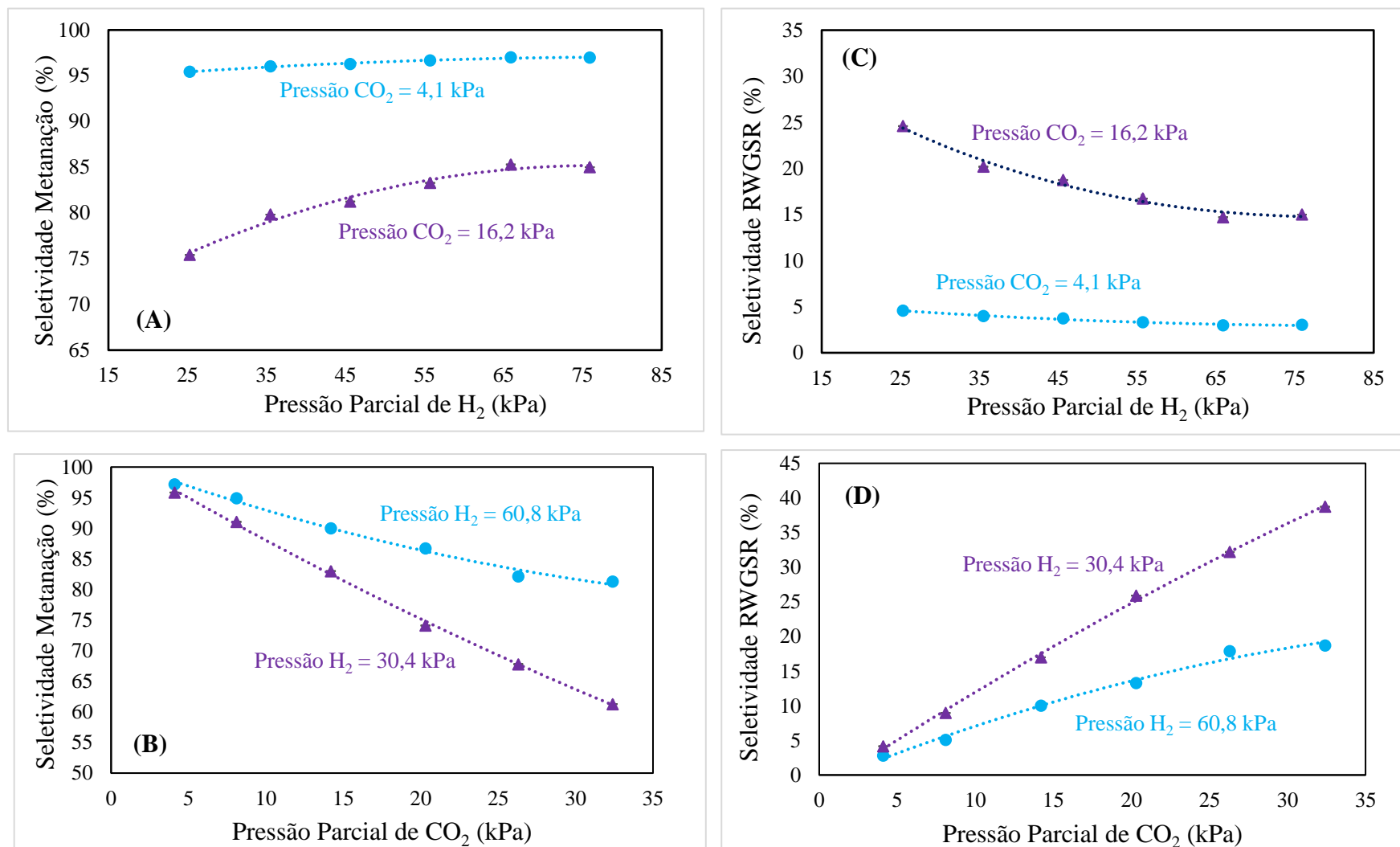


Figura 4.34: Seletividades a 300°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.

4.3.3 Testes Cinéticos na Temperatura de 325°C

Como conjecturado, as taxas intrínsecas de metano sofreram novamente um aumento relevante com aumento da temperatura. Desta vez, a TOF_{CH_4} média global a 325°C atingiu o valor de $0,578 \text{ s}^{-1}$, representando um aumento de 58% com relação ao valor na temperatura de 300°C. As Figuras 4.35 e 4.36 exibem as curvas cinéticas da TOF_{CH_4} a 325°C.

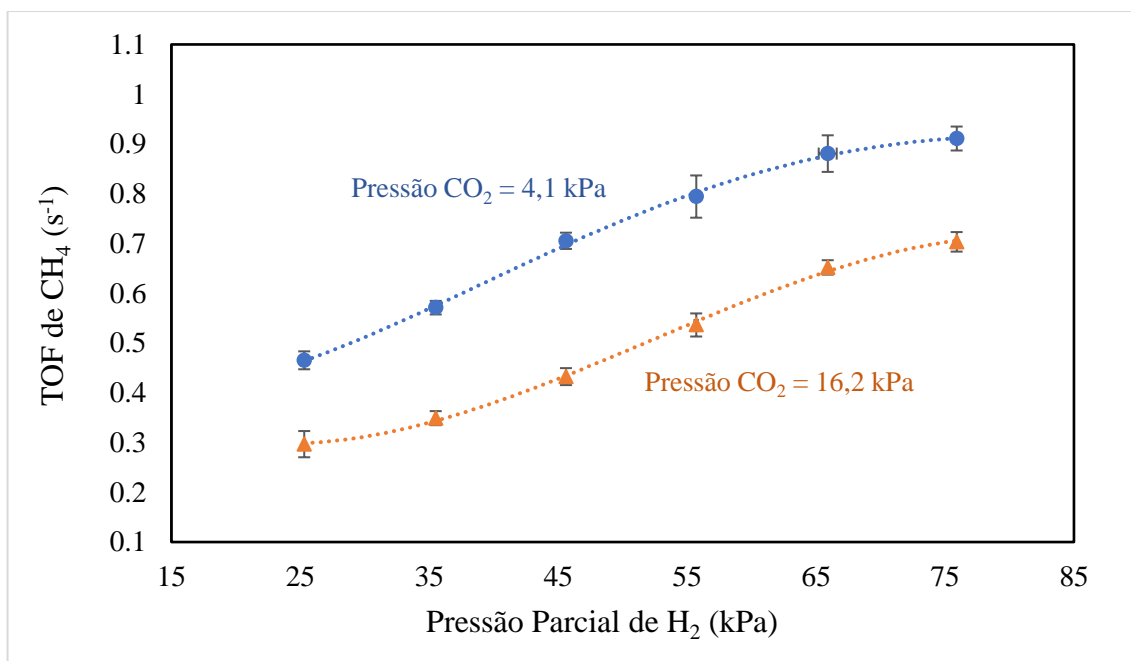


Figura 4.35: TOFs de CH₄ a 325°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.

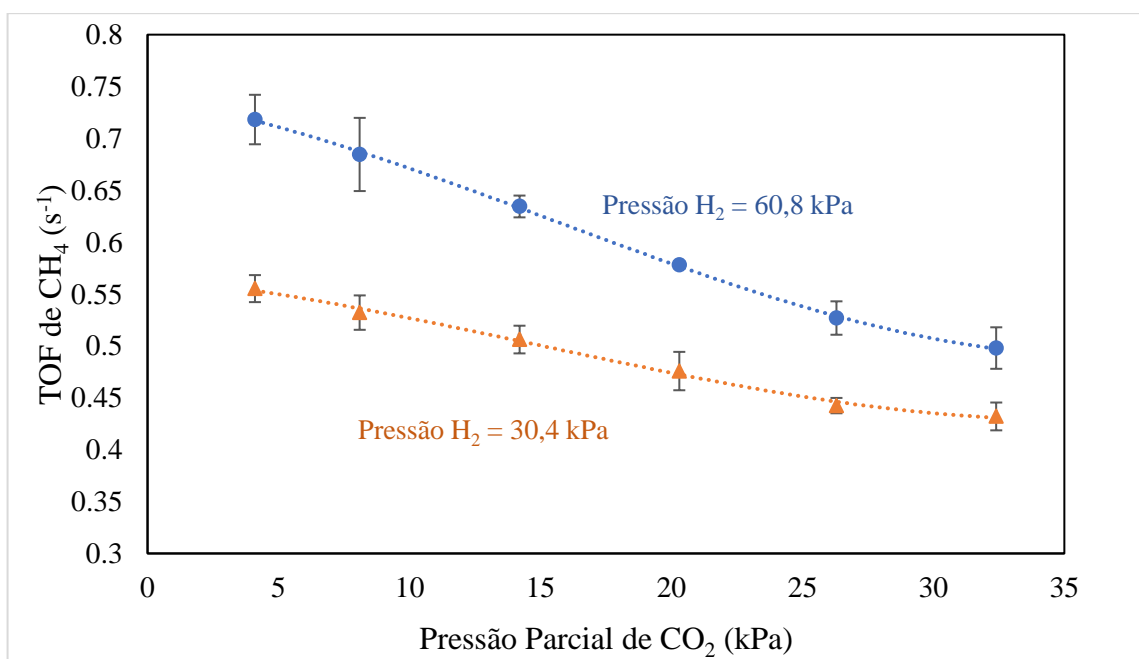


Figura 4.36: TOFs de CH₄ a 325°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

As TOF_{CO} tiveram aumento ainda maior, como mostram as Figuras 4.37 e 4.38. A 325°C , TOF_{CO} média global foi $0,172 \text{ s}^{-1}$. Em comparação à temperatura de 300°C , o acréscimo percentual foi de $224,5\%$. Os erros experimentais tornaram-se grandes em algumas condições. Em virtude de os picos de $\text{CO}(\text{g})$ serem pouco intensos, uma pequena variação representava um desvio significativo.

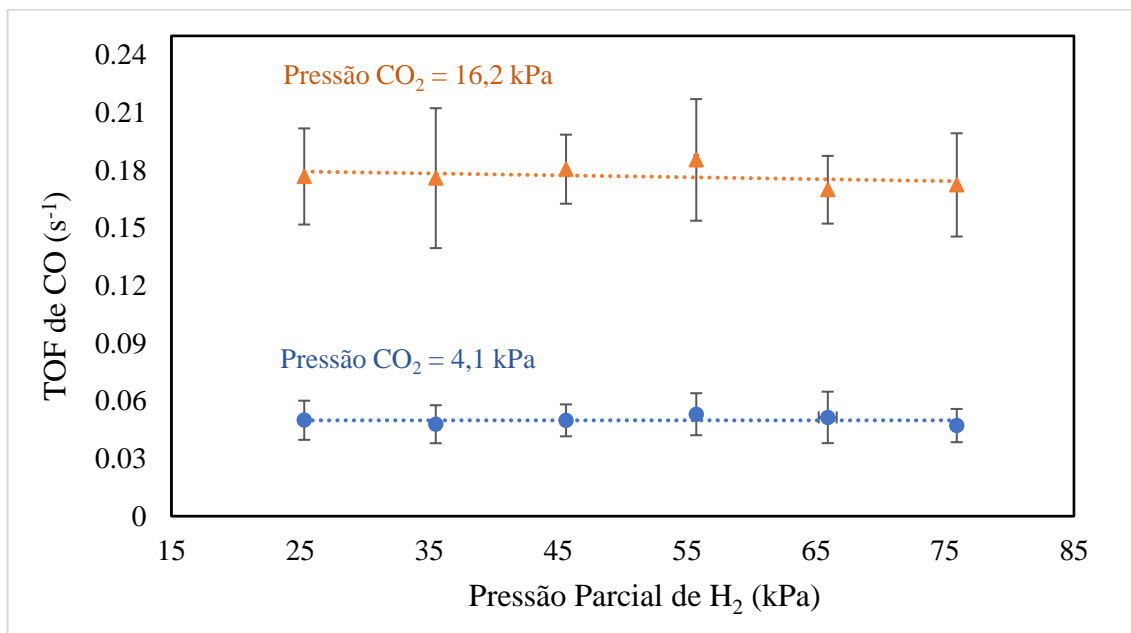


Figura 4.37: TOFs de CO a 325°C em condições isobáricas de CO_2 e estado estacionário.

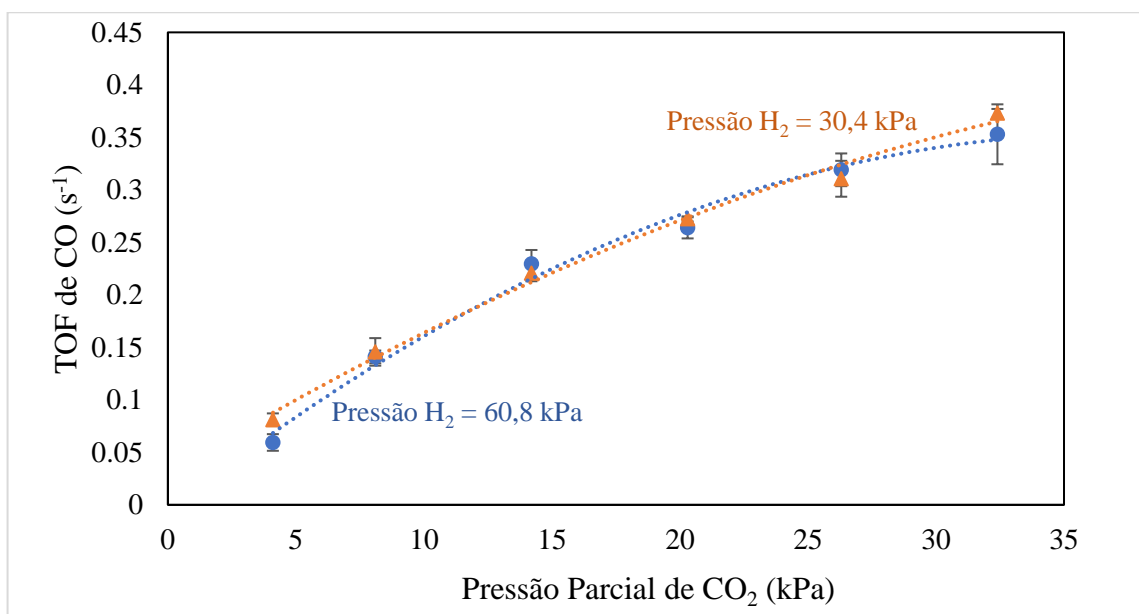


Figura 4.38: TOFs de CO a 325°C em condições isobáricas de H_2 e estado estacionário.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram as conversões de CO_2 em cada condição experimental. Percebe-se que, em todas as temperaturas discutidas até aqui, houve pontos que registraram conversões entre 10 e 15%. Contudo, não comprometeu-se a aproximação de reator diferencial. A maioria deles forneceu conversões menores que 10%.

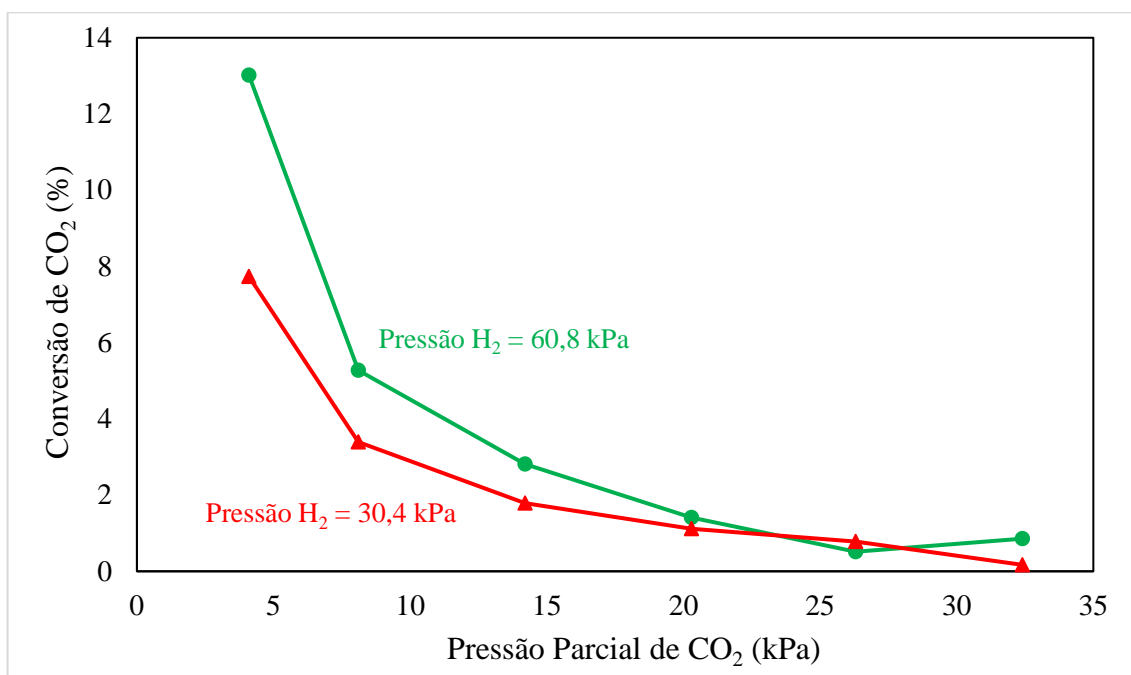


Figura 4.39: Conversões de CO_2 a 325°C em condições isobáricas de H_2 .

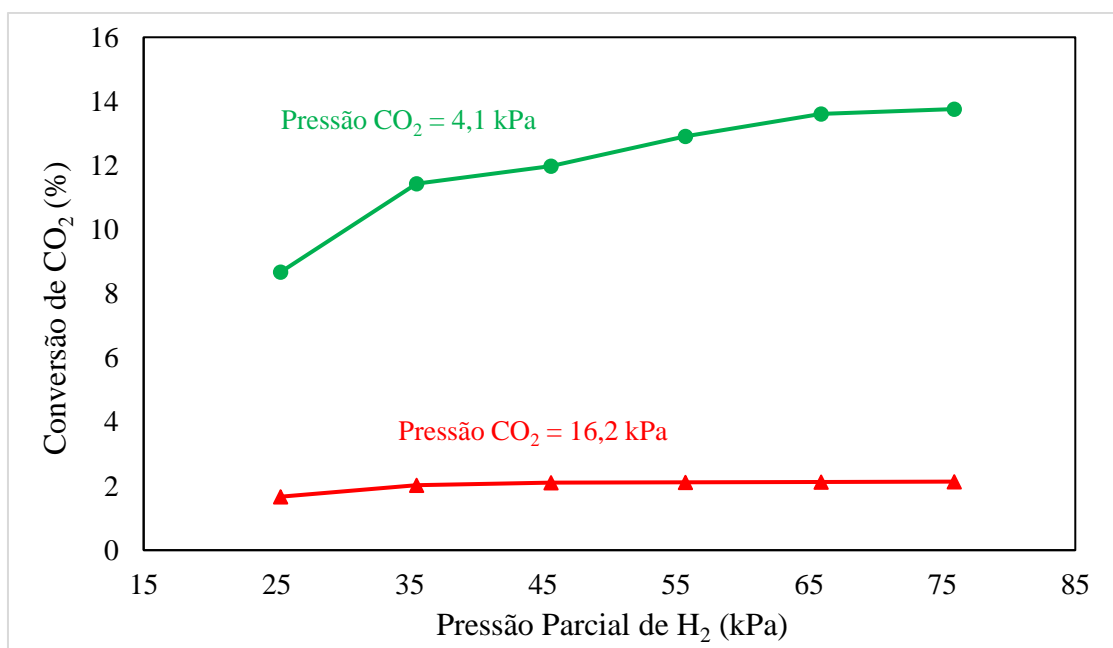


Figura 4.40: Conversões de CO_2 a 325°C em condições isobáricas de CO_2 .

Aparentemente, não houve mudanças no comportamento cinético da produção de metano que evidenciassem alguma alteração mecanística em sua formação nesta temperatura. Entretanto, quanto à TOF_{CO} , reporta-se aqui uma situação diferente, não verificada em nenhum outro trabalho da literatura. A TOF_{CO} tornou-se totalmente independente da pressão parcial de H_2 (as curvas cinéticas de TOF_{CO} sobrepueram-se na Figura 4.38), sugerindo que o efeito inibitório do hidrogênio sobre a formação de $\text{CO}(\text{g})$ parece se extinguir com o aumento da temperatura. Como visto na análise comparativa dos resultados de DRIFTS, em temperaturas mais elevadas, o hidrogênio ativado pouco afeta, interage ou desloca espécies de CO adsorvidas sobre o Ru e estas acabam se dessorvendo formando $\text{CO}(\text{g})$. É provável que o principal processo de produção de CO seja ainda a dissociação do CO_2 .

Aplicou-se novamente aos dados o procedimento de análise de experimentos de composto central não-fatorial com modelo polinomial combinatório. As superfícies de resposta para a taxa de metano e CO são mostradas pelas Figuras 4.41 e 4.42. Primeiramente, nota-se desta vez que a qualidade do ajuste para as taxas experimentais do CO foi levemente superior àquela relativa às taxas de metano. Contudo, ambas foram satisfatórias, com coeficiente de correlação acima 0,9. A superfície de resposta para a TOF_{CH_4} apresentou concavidade diferente das situações anteriores, enquanto a superfície de resposta para a TOF_{CO} tornou-se um praticamente um plano independente da variável P_{H_2} , com equação $\text{TOF}_{\text{CO}} \cong 0,01143 \frac{\text{s}^{-1}}{\text{kPa}} P_{\text{CO}_2}$.

As seletividades do catalisador a 325°C para as reações de metanação do CO_2 e de deslocamento gás-água são mostradas pela Figura 4.43. A seletividade global do catalisador para a metanação caiu para 76,8% nesta temperatura. Outrossim, percebe-se que curvas de seletividade possuem sensibilidade bem maior às pressões dos reagentes, em especial, do CO_2 . Verificam-se agora tendências com derivadas acentuadas e não-constantes, principalmente nas condições onde a pressão de CO_2 manteve-se fixa em 16,2 kPa ou foi variada. Isso naturalmente se deve ao aumento exacerbado das taxas de CO , que depende fortemente da pressão de CO_2 . As seletividades para a metanação ainda estiveram-se acima de 90% para as condições nas quais a P_{CO_2} era 4,1 kPa.

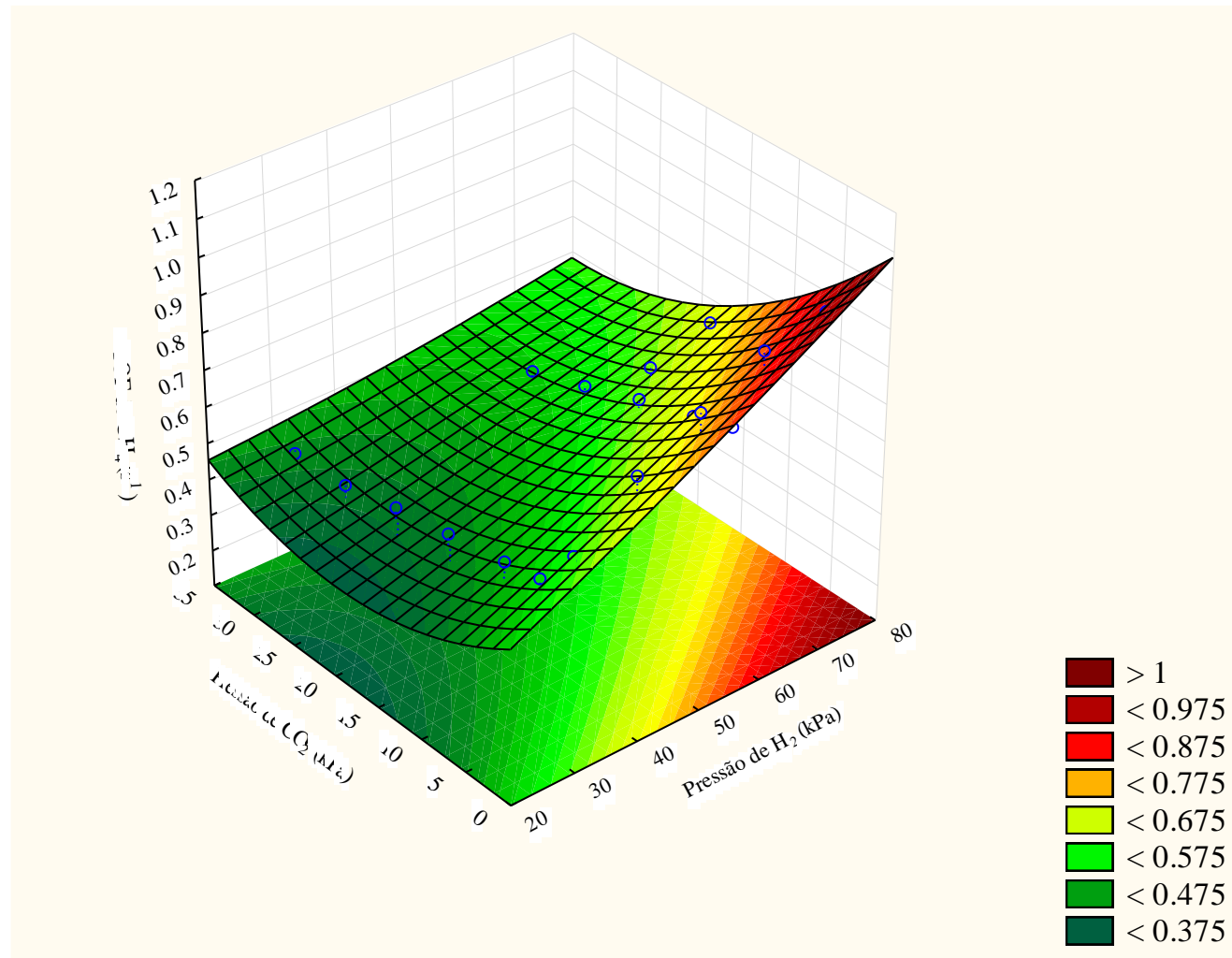


Figura 4.41: Superfície de resposta para a TOF_{CH_4} a $325^\circ C$. Ajuste com $R = 0,903$.

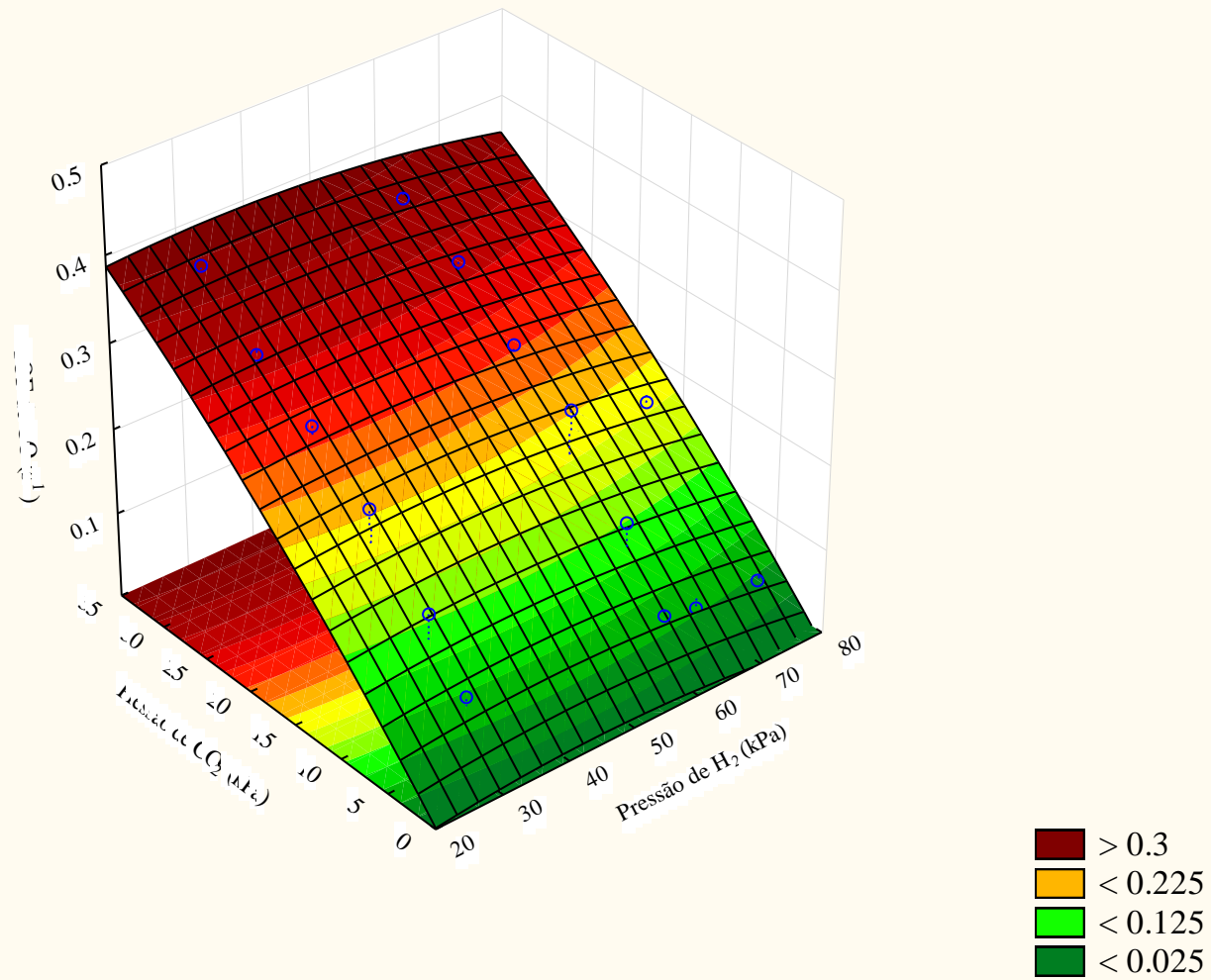


Figura 4.42: Superfície de resposta para a TOF_{CO} a 325°C. Ajuste com R = 0,952.

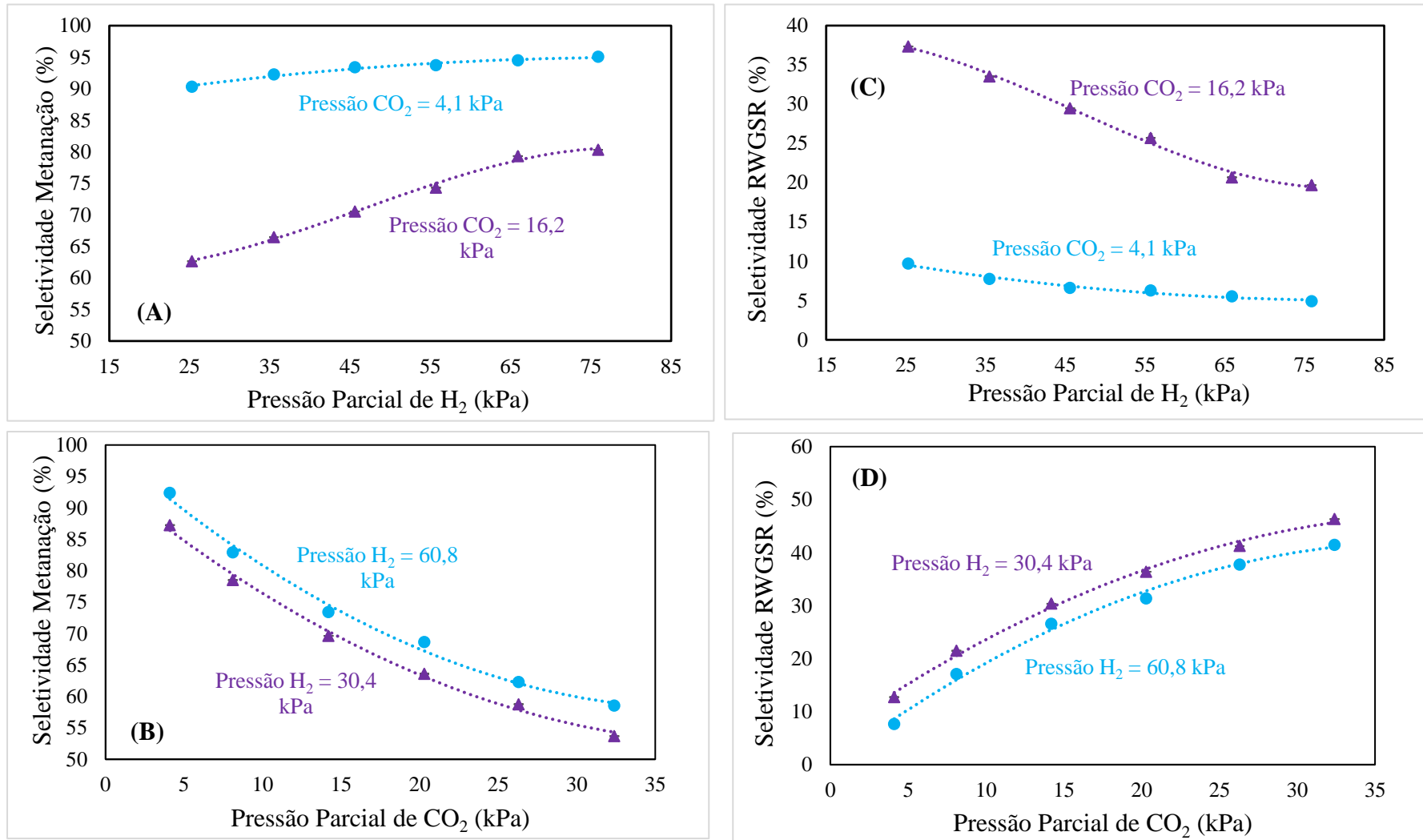


Figura 4.43: Seletividades a 325°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.

4.3.4 Testes Cinéticos na Temperatura de 350°C

As taxas intrínsecas de metano atingiram os valores mais elevados na temperatura de 350°C. A TOF_{CH_4} média global foi igual a $1,038 \text{ s}^{-1}$ nesta temperatura, a qual foi 80% maior que aquela obtida na temperatura de 325°C. As Figuras 4.44 e 4.45 mostram as curvas cinéticas para a produção de metano corrigidas dos efeitos de desativação.

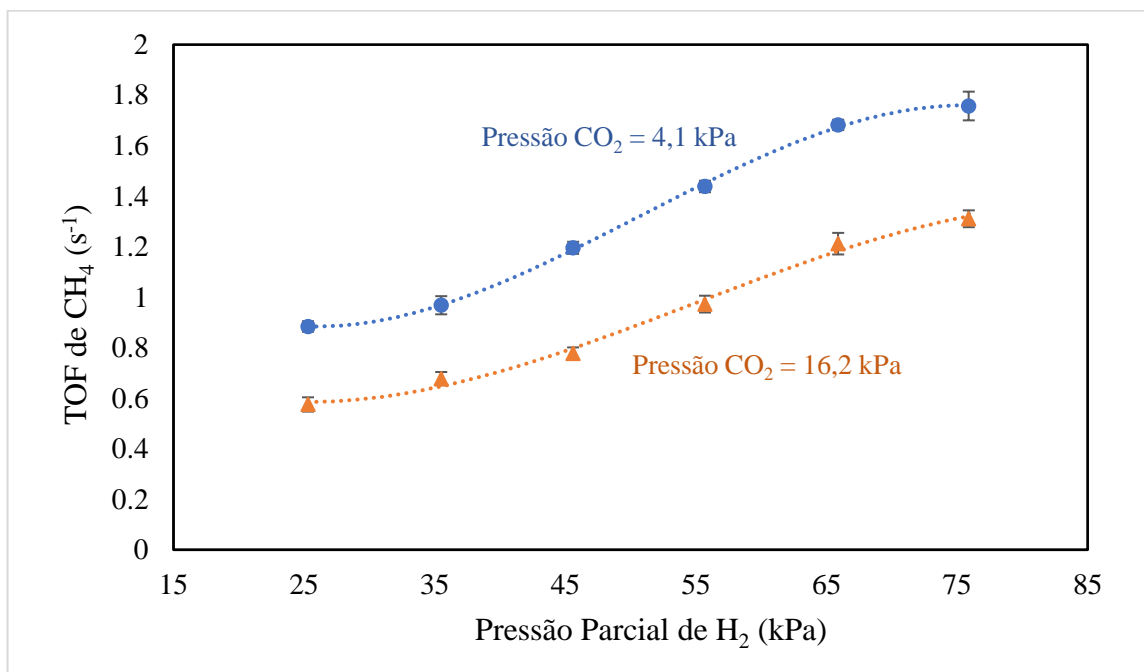


Figura 4.44: TOFs de CH₄ a 350°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.

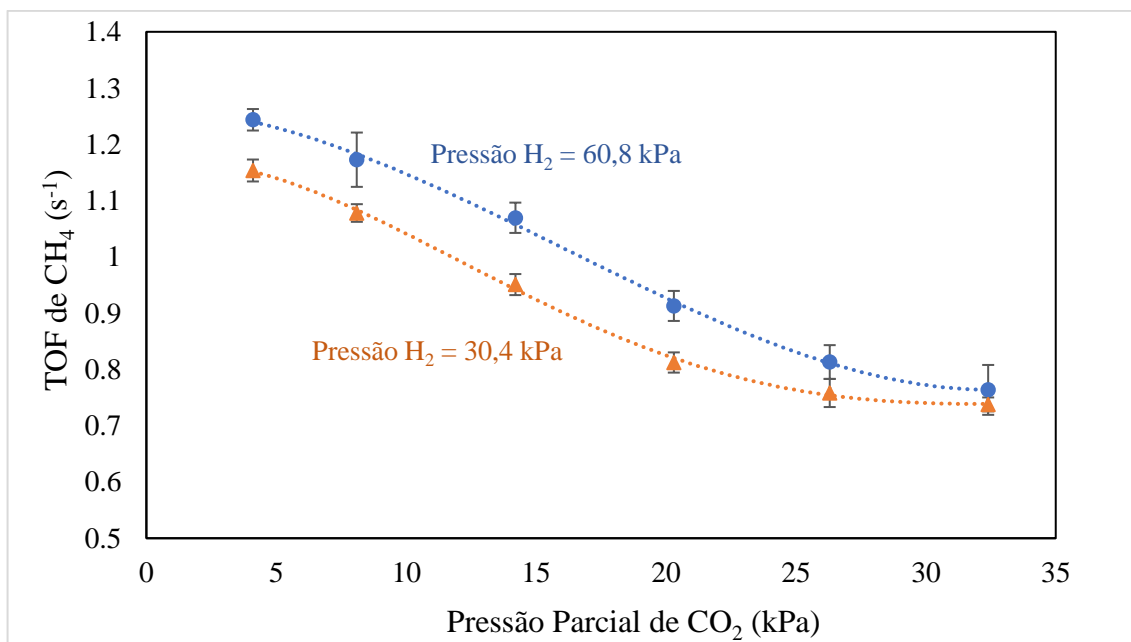


Figura 4.45: TOFs de CH₄ a 350°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

Da mesma forma, as taxas de CO a 350°C foram as maiores registradas, com valor médio global de $0,517 \text{ s}^{-1}$, sendo 200% maior que a 325°C. As Figuras 4.46 e 4.47 trazem os resultados. Como para as outras temperaturas, conclui-se que, para a larga faixa de pressões testadas, expressões de taxa na forma de leis de potência para a TOF_{CH_4} e TOF_{CO} devem definitivamente possuir ordens de reação parciais diferentes de 0, 1, bem como devem ser também diferentes dos coeficientes estequiométricos das reações.

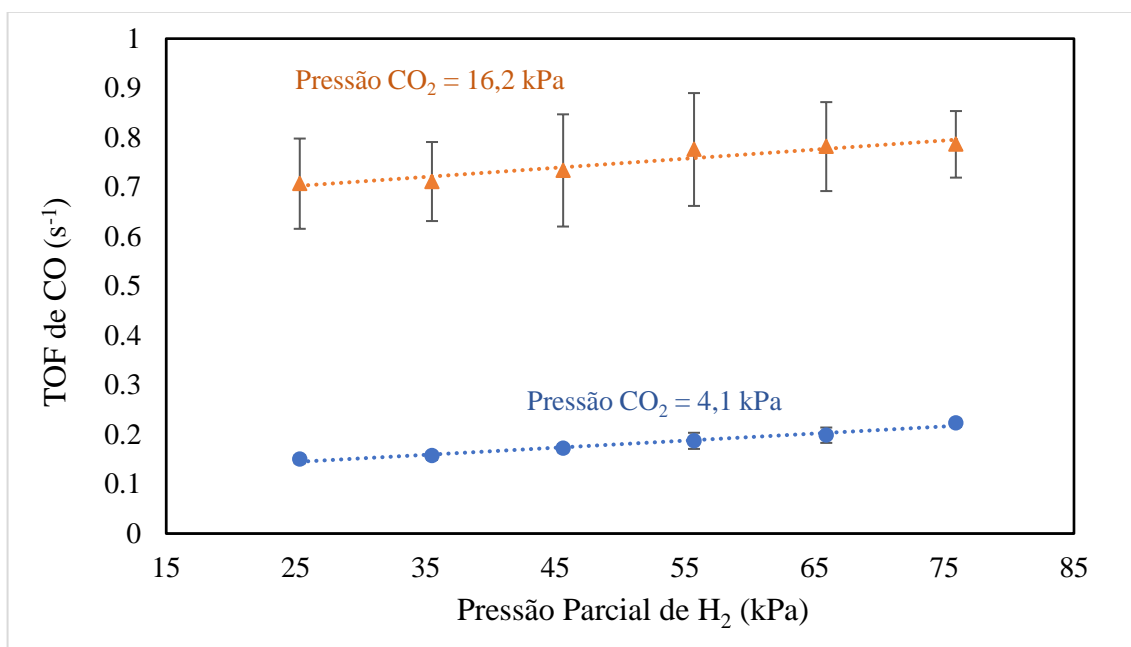


Figura 4.46: TOFs de CH₄ a 350°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.

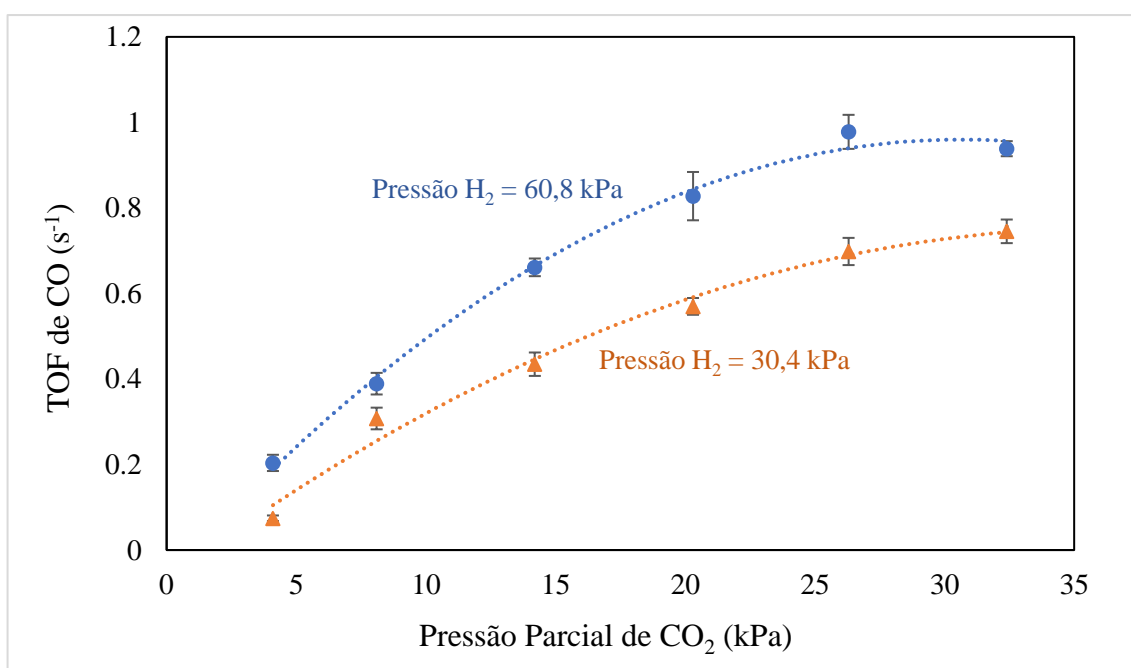


Figura 4.47: TOFs de CO a 350°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

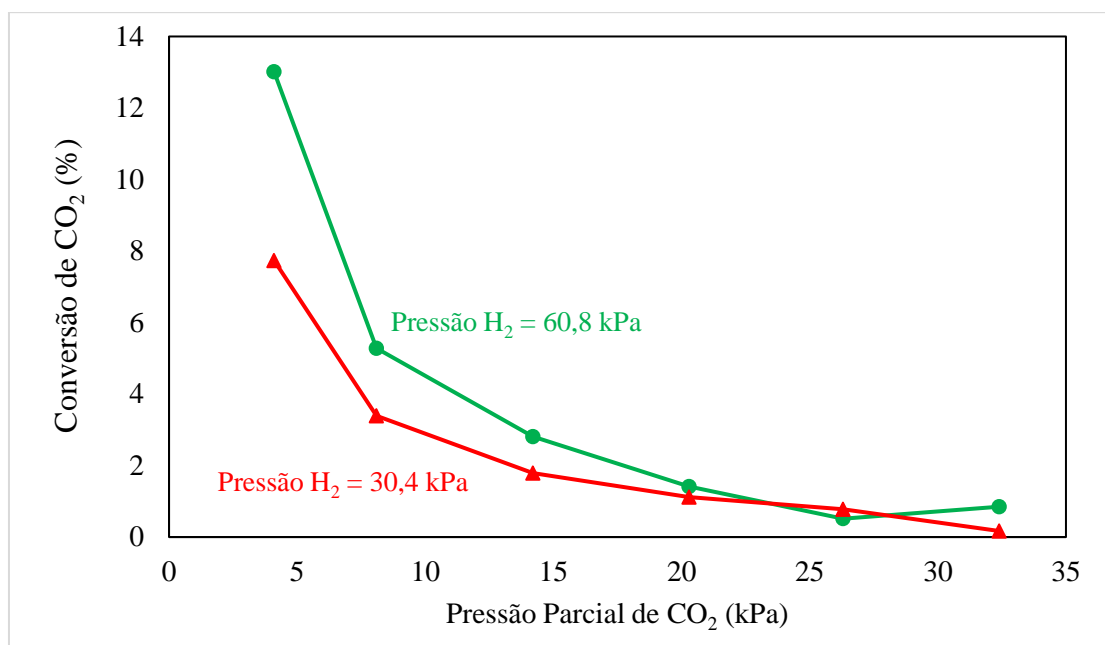


Figura 4.48: Conversões de CO₂ a 350°C em condições isobáricas de H₂.

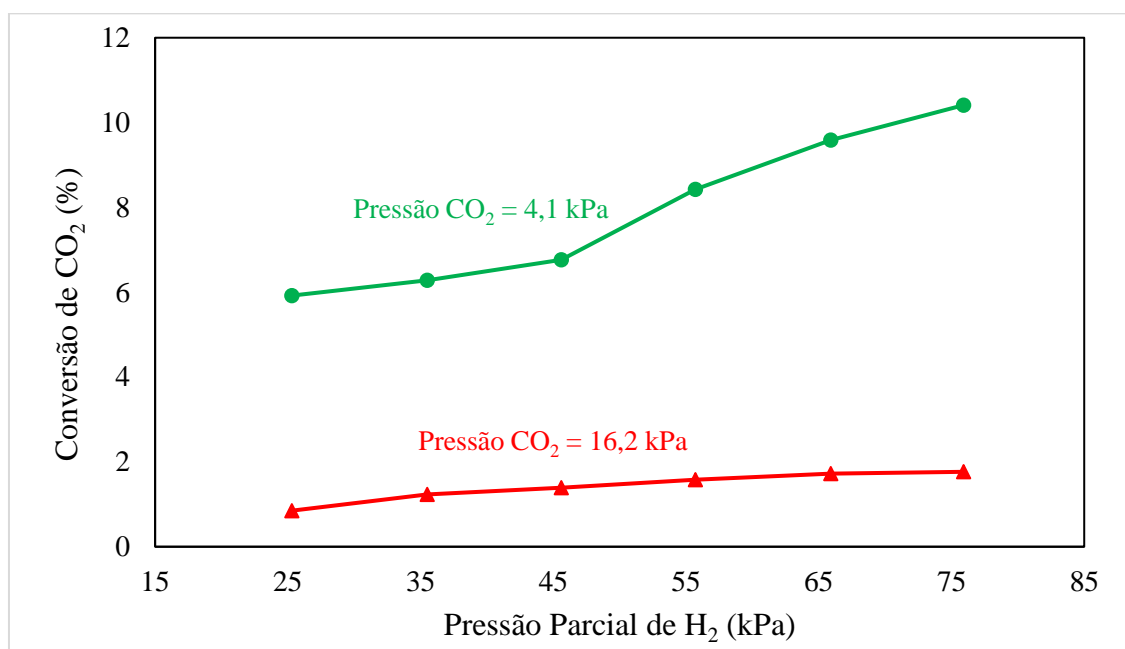


Figura 4.49: Conversões de CO₂ a 350°C em condições isobáricas de CO₂.

Averiguou-se um comportamento consistente da TOF_{CH_4} entre 275 e 350°C. Reitera-se a ideia de que o hidrogênio ativado esteja diretamente envolvido com a etapa cineticamente determinante na formação de CH₄, podendo esta ser a decomposição assistida por H* do bicarbonato ou formiato sobre a interface, alguma etapa que envolva conjuntamente a espécie CO adsorvida linearmente sobre o Ru⁰ e o hidrogênio ativado ou até mesmo a adsorção dissociativa do H₂ sobre partículas de Ru. Investigações mecânicas detalhadas acerca da metanação serão feitas na seção seguinte. O CO₂ tem

efeito inibitório para sua própria metanação, pois em maiores concentrações gera espécies CO adsorvidas que não são reativas para hidrogenação e desorvem formando CO.

O mecanismo de formação do CO, por outro lado, foi mais sensivelmente afetado pela temperatura. Acredita-se que até a temperatura de 300°C, a rota de dissociação direta do CO₂ seja a dominante na formação de CO. O aumento da pressão de H₂ não leva a maiores produções de CO; pelo contrário, inibe sua formação por efeitos discutidos anteriormente. A 325°C, havia sido observado o desvanecimento do efeito inibitório do hidrogênio sobre a reação reversa de deslocamento gás-água. A 350°C, verifica-se pelas curvas cinéticas das Figuras 4.46 e 4.47 que o aumento da pressão de H₂ passa a favorecer a produção de CO(g), em acordo com a DRIFTS, insinuando alteração mecanística na formação do CO. Em temperaturas maiores, é possível que a rota bicarbonato-formiato-CO (a qual é promovida por H^{*} e conta com a participação de espécies com hidrogênio em sua composição) acabe adicionalmente gerando mais espécies inativas de CO na interface, resultando em maiores taxas de desorção dessa espécie. Essas observações não foram encontradas na literatura e tratam-se portanto de informações novas sobre a reação.

As Figuras 4.50 e 4.51 trazem as superfícies de resposta para as taxas a 350°C ao aplicar-se o procedimento de análise de experimentos e a Figura 4.52 mostra as curvas de seletividade. A seletividade global para a metanação nesta temperatura caiu para 67,3%. Testemunha-se portanto que, com o aumento da temperatura e das pressões parciais dos reagentes no sistema catalítico, as interações cinético-mecanísticas entre as espécies superficiais de fato sucedem-se de forma a favorecer a RWGSR (endotérmica) e suprimir a reação de metanação (exotérmica), por distintos modos naturais, em consonância com princípios que irrefutavelmente foram teorizados pela termodinâmica.

A desativação relativa do catalisador (decréscimo temporal na conversão de CO₂ na condição padrão) foi monitorada ao longo dos experimentos contínuos e pode ser analisada em graficamente no Apêndice F. Com o aumento da temperatura, a desativação tendeu a atingir patamares mais elevados, porém ainda assim adotou-se o procedimento de correção das taxas descrito na Seção 3.4.4. Como mencionado, os valores apresentados de TOF dos produtos estão todos corrigidos dos efeitos de desativação. A desativação possivelmente ocorreu devido à perdas de grupos nucleofílicos de interação com CO₂ no suporte (condensação/hidrogenação de HO^{*}) e também por sinterização das partículas de Ru, fenômeno que diminui a quantidade global de sítios para adsorção dissociativa direta do CO₂. Alguma regeneração pode ser conseguida através da geração de novas HO^{*} por adsorção de H₂O.

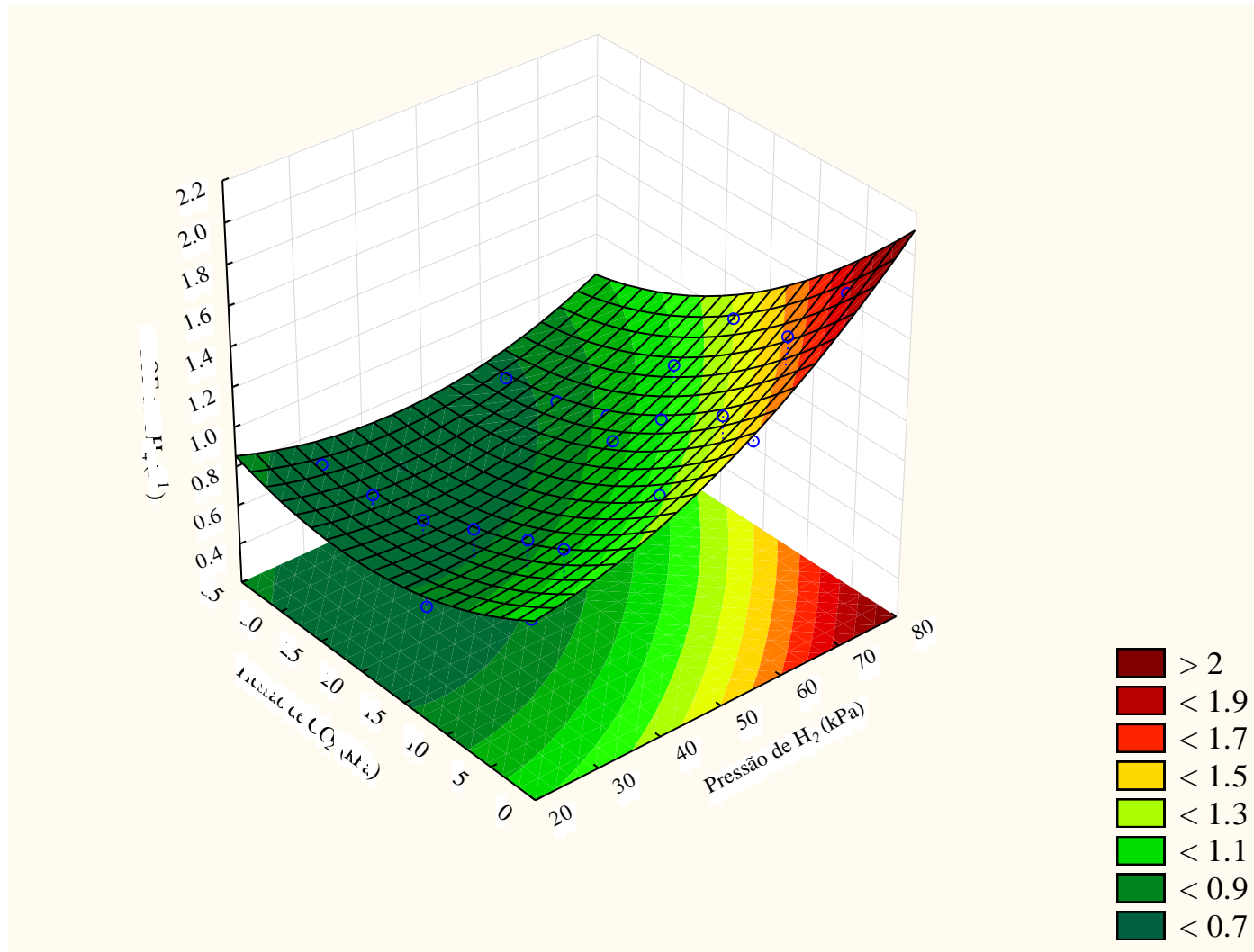


Figura 4.50: Superfície de resposta para a TOF_{CH_4} a $350^\circ C$. Ajuste com $R = 0,886$.

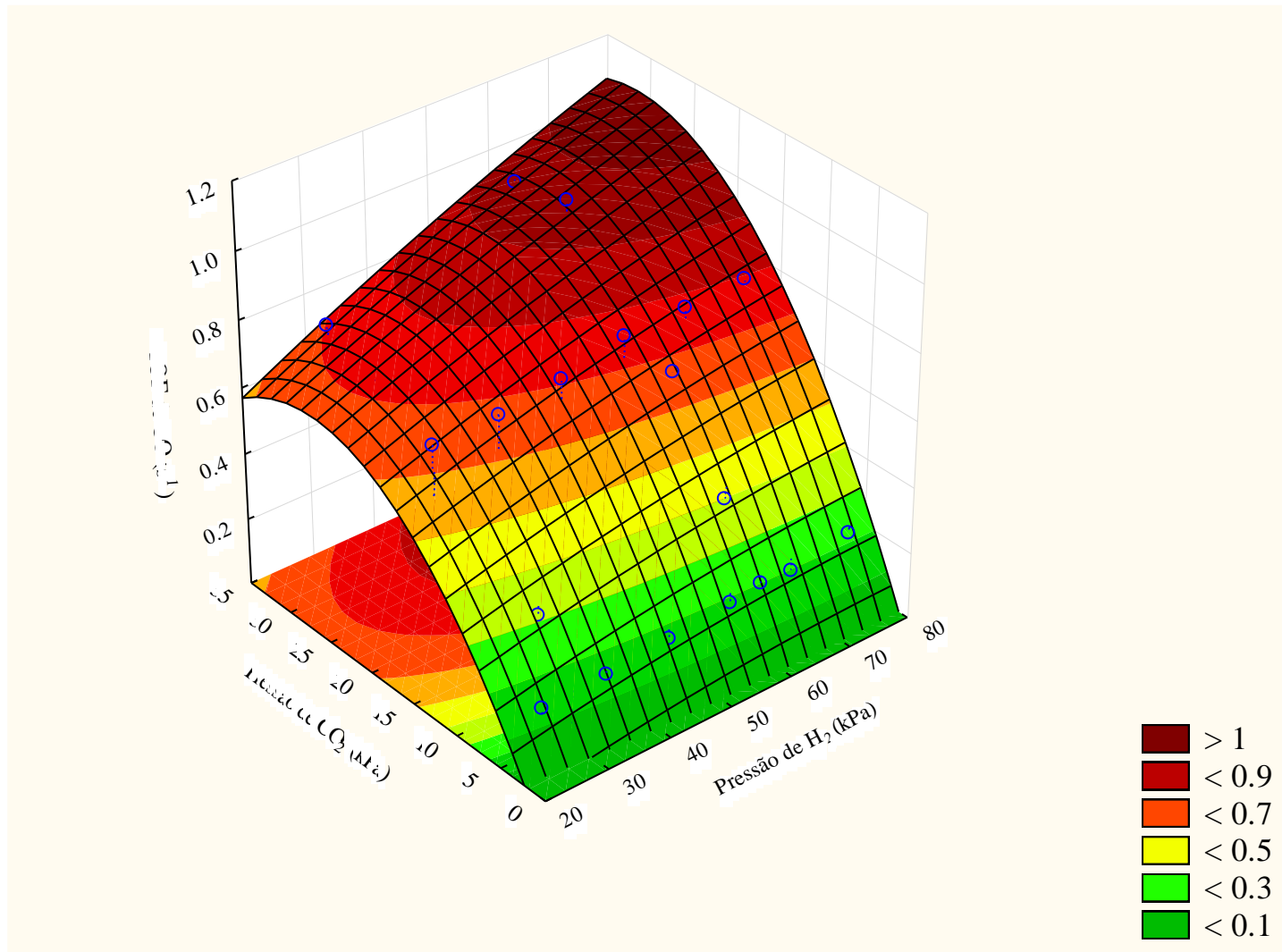


Figura 4.51: Superfície de resposta para a TOF_{CO} a 350°C. Ajuste com R = 0,966.

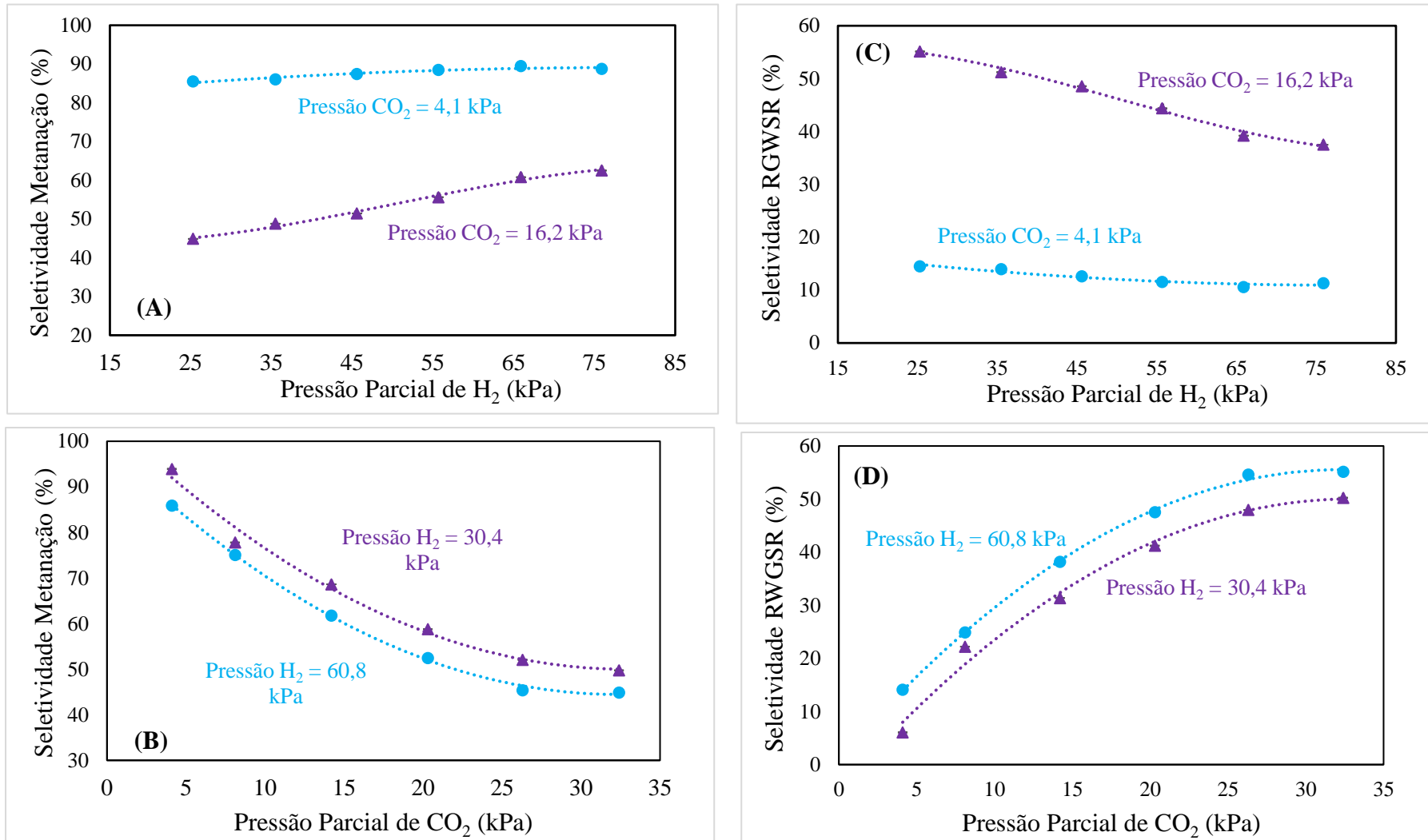


Figura 4.52: Seletividades a 350°C para as reações de: (A) e (B) metanação; (C) e (D) reversa de deslocamento gás-água.

4.4 MODELAGEM MECANÍSTICA E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

4.4.1 Modelagem das Taxas Intrínsecas de Formação de Metano por Lei de Potências e Determinação da Energia Aparente de Ativação e Ordens Parciais Aparentes de Reação

Utilizando os valores de TOF_{CH_4} obtidos para a razão H_2/CO_2 mais próxima da estequiométrica (Condição 23: $P_{\text{H}_2} = 65,9 \text{ kPa}$; $P_{\text{CO}_2} = 16,2 \text{ kPa}$; $P_{\text{H}_2}/P_{\text{CO}_2} = 4,1$) nas temperaturas testadas, determinou-se a energia aparente de ativação da metanação por meio da substituição da equação da Arrhenius (Equação 4.11) na equação de taxa na forma de lei de potências (Equação 4.12).

$$k = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (4.11)$$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k P_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}_2}^b \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_0 e^{-E_a/RT} P_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}_2}^b \quad (4.12)$$

Tomando o negativo do logaritmo natural de ambos os lados da Equação 4.12 e aplicando a propriedade do produto logarítmico, faz-se uma regressão linear da expressão com relação à $1/T$:

$$\begin{aligned} -\ln(\text{TOF}_{\text{CH}_4}) &= -\ln(e^{-E_a/RT} k_0 P_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}_2}^b) \rightarrow \\ -\ln(\text{TOF}_{\text{CH}_4}) &= \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} - \ln(k_0 P_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}_2}^b) \quad (4.13) \end{aligned}$$

Na Expressão 4.13, o termo $-\ln(\text{TOF}_{\text{CH}_4})$ equivale analogamente à ordenada, $\frac{1}{T}$ equivale analogamente à abscissa e os termos $\frac{E_a}{R}$ e $-\ln(k_0 P_{\text{H}_2}^a P_{\text{CO}_2}^b)$ equivalem aos coeficientes angular e linear, respectivamente. A plotagem de um gráfico $-\ln(\text{TOF}_{\text{CH}_4})$ versus $1/T$ deve fornecer uma portanto uma reta, de fato mostrada pela Figura 4.53. O coeficiente angular calculado pelo ajuste linear é igual a 8158,7 K. Multiplicando-o pela constante dos gases ($R = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$), obtém-se uma energia aparente de ativação para a metanação aproximadamente igual a 68 kJ/mol. Esse valor é bastante compatível com outros da literatura (ver Tabela 4.9).

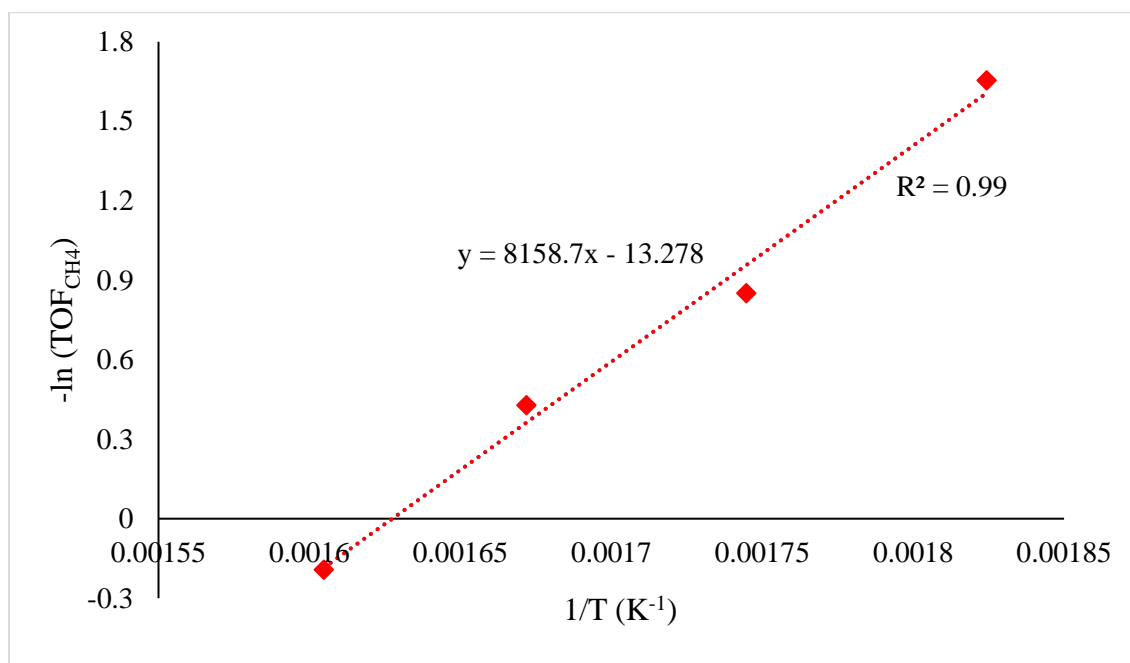


Figura 4.53: Plot de Arrhenius para a taxa intrínseca de formação de CH₄ sobre o catalisador Ru/SiO₂ nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C (548,15 K a 623,15 K).

A determinação das ordens parciais de reação requer um procedimento de estimação em cada temperatura. Com o auxílio do Statistica 10, empregaram-se os métodos de *Hooke-Jeeves* e *Rosenbrock Pattern Search* combinados ao *Quasi-Newton* para a minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados nas variâncias experimentais. Para um modelo com 3 parâmetros, como a lei de potências, e 24 experimentos, o número de graus de liberdade é igual a 21. Dado o nível de confiança igual a 95%, espera-se que o valor final da função objetivo esteja idealmente dentro do intervalo $11,59 < F_{obj} < 32,67$, o qual é definido pela distribuição chi-quadrado sob tais parâmetros. Para o mesmo nível de confiança e grau de liberdade, a probabilidade acumulada da distribuição-t de Student assume o valor 2,080. As Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 trazem os resultados mais importantes.

Tabela 4.5: Dados da estimação de parâmetros para o modelo de lei de potências por meio da minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados.

Temperatura (°C)	k (s ⁻¹ /kPa ^{0,3})	a	b	F _{obj}	R	Variância descrita (%)
275	0,03491	0,48876	-0,12655	387,16	0,93487	87,39
300	0,05502	0,62748	-0,21803	630,85	0,95599	91,39
325	0,15441	0,44769	-0,1709	245,20	0,92865	86,24
350	0,40364	0,38309	-0,21954	656,82	0,89672	80,41
Média		0.486755	-0.18376			

Tabela 4.6: Matrizes de covariâncias paramétricas em cada temperatura.

Temperatura (°C)	Parâmetro	k	a	b
	275°C	k	$1,24702 \cdot 10^{-6}$	$-8,71864 \cdot 10^{-6}$
a		$8,71864 \cdot 10^{-6}$	$6,56691 \cdot 10^{-5}$	$7,63615 \cdot 10^{-6}$
b		$5,90654 \cdot 10^{-8}$	$-7,63615 \cdot 10^{-6}$	$1,1493 \cdot 10^{-5}$
Temperatura (°C)	Parâmetro	k	a	b
	300°C	k	$2,38888 \cdot 10^{-6}$	$-1,20173 \cdot 10^{-5}$
a		$-1,20173 \cdot 10^{-5}$	$6,39573 \cdot 10^{-5}$	$-9,35964 \cdot 10^{-6}$
b		$7,21562 \cdot 10^{-7}$	$-9,35964 \cdot 10^{-6}$	$1,06703 \cdot 10^{-5}$
Temperatura (°C)	Parâmetro	k	a	b
	325°C	k	$7,67052 \cdot 10^{-5}$	$-1,23118 \cdot 10^{-4}$
a		$-1,23118 \cdot 10^{-4}$	$2,22595 \cdot 10^{-4}$	$-3,19858 \cdot 10^{-5}$
b		$-1,75353 \cdot 10^{-6}$	$-3,19858 \cdot 10^{-5}$	$5,04880 \cdot 10^{-5}$
Temperatura (°C)	Parâmetro	k	a	b
	350°C	k	$5,00204 \cdot 10^{-4}$	$-2,89792 \cdot 10^{-4}$
a		$-2,89792 \cdot 10^{-4}$	$1,78209 \cdot 10^{-4}$	$1,99165 \cdot 10^{-5}$
b		$-6,27398 \cdot 10^{-5}$	$1,99165 \cdot 10^{-5}$	$3,83287 \cdot 10^{-5}$

Tabela 4.7: Intervalos de confiança dos parâmetros para nível de confiança de 95%.

Temperatura (°C)	Parâmetro	Intervalo de Confiança (IC)
275	k	$0,03259 \leq k \leq 0,03723$
	a	$0,47190 \leq a \leq 0,50562$
	b	$-0,13360 \leq b \leq -0,11950$
300	k	$0,05181 \leq k \leq 0,05823$
	a	$0,61085 \leq a \leq 0,64411$
	b	$-0,22482 \leq b \leq -0,21124$
325	k	$0,13619 \leq k \leq 0,17263$
	a	$0,41666 \leq a \leq 0,47872$
	b	$-0,18568 \leq b \leq -0,15612$
350	k	$0,35712 \leq k \leq 0,45016$
	a	$0,35532 \leq a \leq 0,41086$
	b	$-0,23242 \leq b \leq -0,20666$

Tabela 4.8: Matrizes de correlações paramétricas em cada temperatura.

	Parâmetro	k	a	b
275°C	k	1,00000	-0,96346	0,01560
	a	-0,96346	1,00000	-0,27796
	b	0,01560	-0,27796	1,00000
	Parâmetro	k	a	b
300°C	k	1,00000	-0,97222	0,14292
	a	-0,97222	1,00000	-0,35828
	b	0,14292	-0,35828	1,00000
	Parâmetro	k	a	b
325°C	k	1,00000	-0,94222	-0,02818
	a	-0,94222	1,00000	-0,30172
	b	-0,02818	-0,30172	1,00000
	Parâmetro	k	a	b
350°C	k	1,00000	-0,97062	-0,45311
	a	-0,97062	1,00000	0,24098
	b	-0,45311	0,24098	1,00000

Apesar de fornecer elevados coeficientes de correlação, a lei de potências não consegue explicar totalmente os erros experimentais em nenhuma temperatura ou então estes estão subestimados, pois os valores minimizados da função objetivo em última iteração são bem maiores que o limite superior do intervalo definido pela distribuição qui-quadrado ($F_{obj} > \chi^2_{max}$). Dessa forma, os erros de predição acabam sendo maiores que os erros experimentais. Observa-se que todos os parâmetros são estatisticamente significativos (nenhum IC passa pelo zero) e que há uma correlação elevada entre **k** e **a**. Nesse caso, contudo, a correlação entre eles decorre da estrutura intrínseca do modelo e não pode ser evitada. Os coeficientes de correlação $\rho_{k,b}$ e $\rho_{a,b}$ são baixos.

Nota-se que naturalmente há uma tendência de aumento do valor de **k** com a temperatura, visto que trata-se de uma constante cinética, apontando um aumento da velocidade global das interações elementares entre as espécies reativas. As ordens parciais ficam em torno de valores médios plausíveis com os prognósticos qualitativos feitos na Seção 4.3 e com outros da literatura. As Figuras 4.54 a 4.57 mostram as superfícies de resposta e diagramas de comparação entre as TOF_{CH_4} preditos pelo modelo e TOF_{CH_4} observados em cada temperatura testada. De modo geral, o modelo de lei de potências não exibe má qualidade de ajuste, porém as averiguações estatísticas refletem sua não-idealidade. Trata-se de um modelo de poucos parâmetros e fraca fundamentação fenomenológica, fazendo somente uma alusão à uma simplificação irrealística e modificada de que a reação acontece em uma única etapa elementar irreversível.

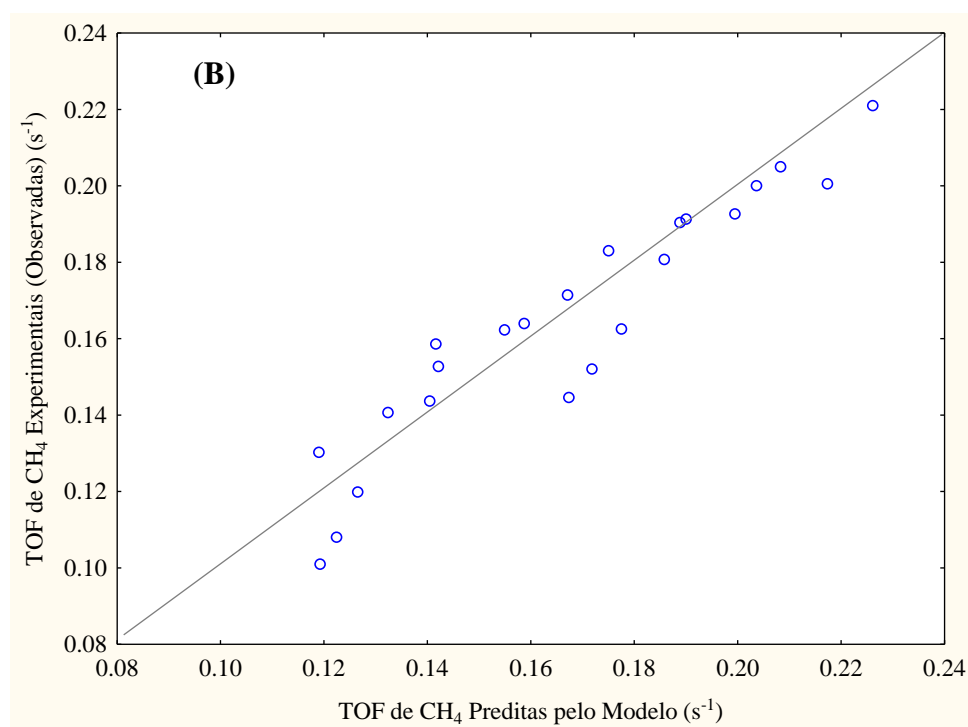
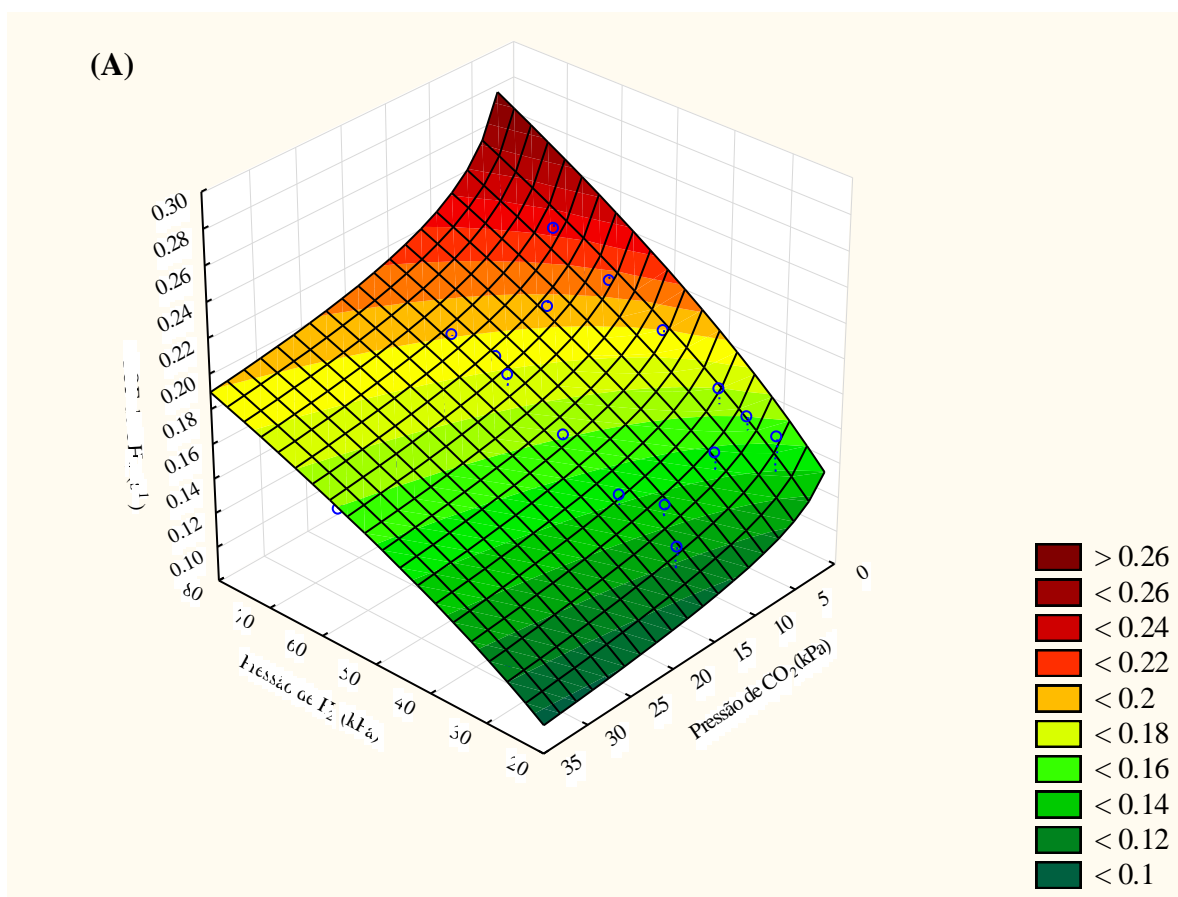


Figura 4.54: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 275°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 275°C.

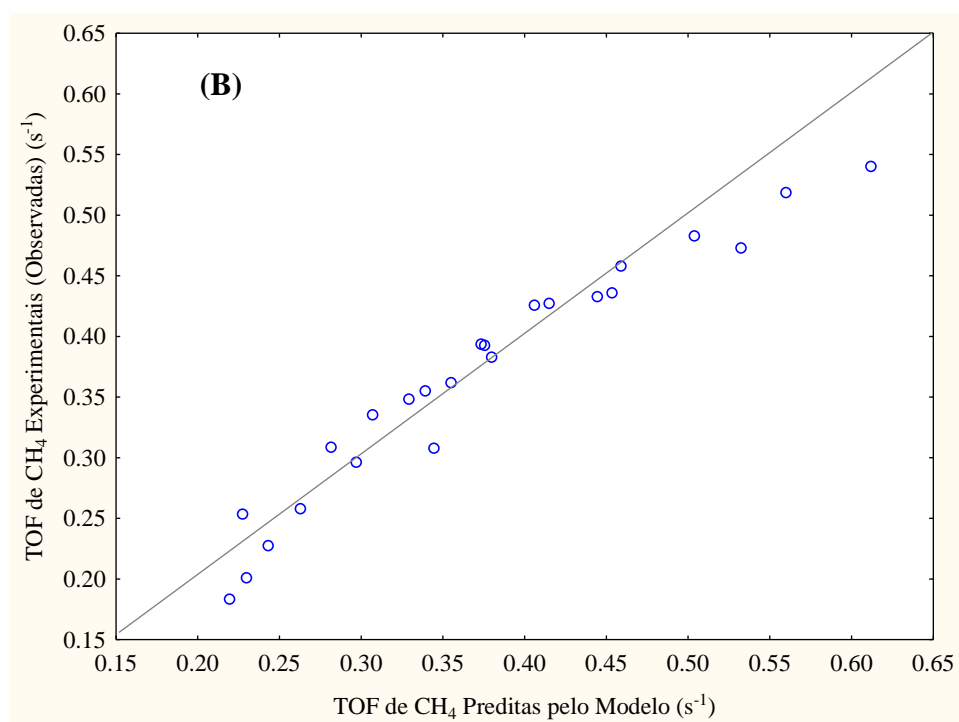
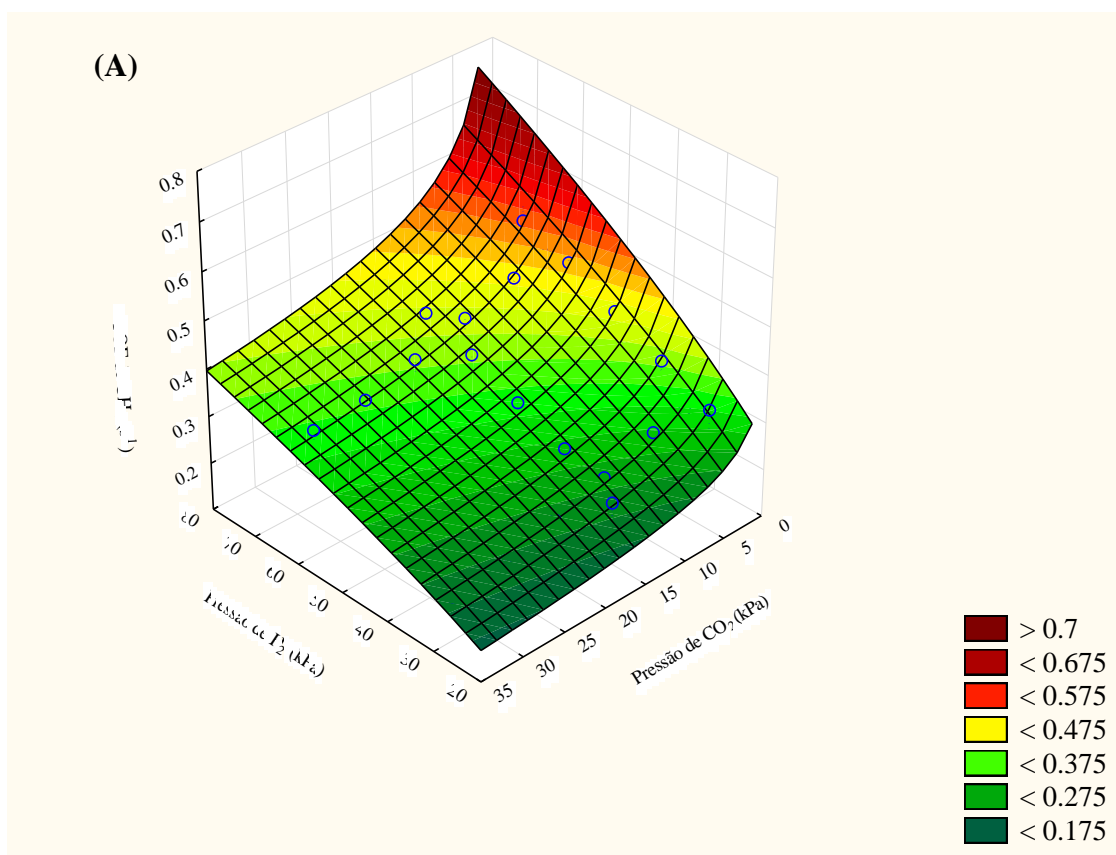


Figura 4.55: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a $300^\circ C$. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de $300^\circ C$.

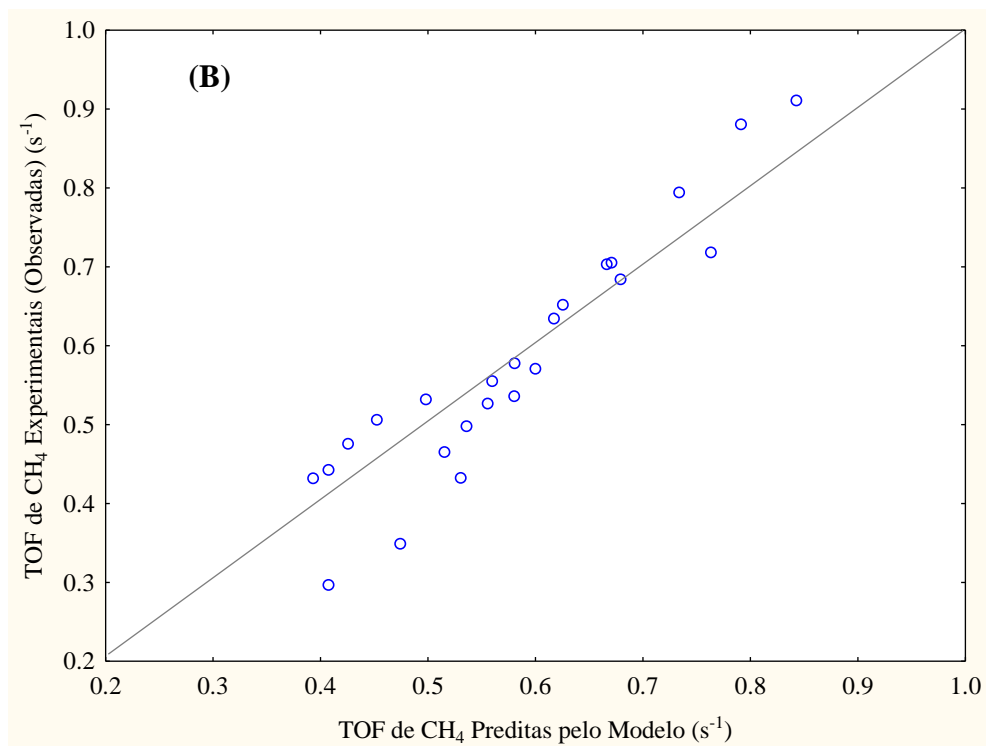
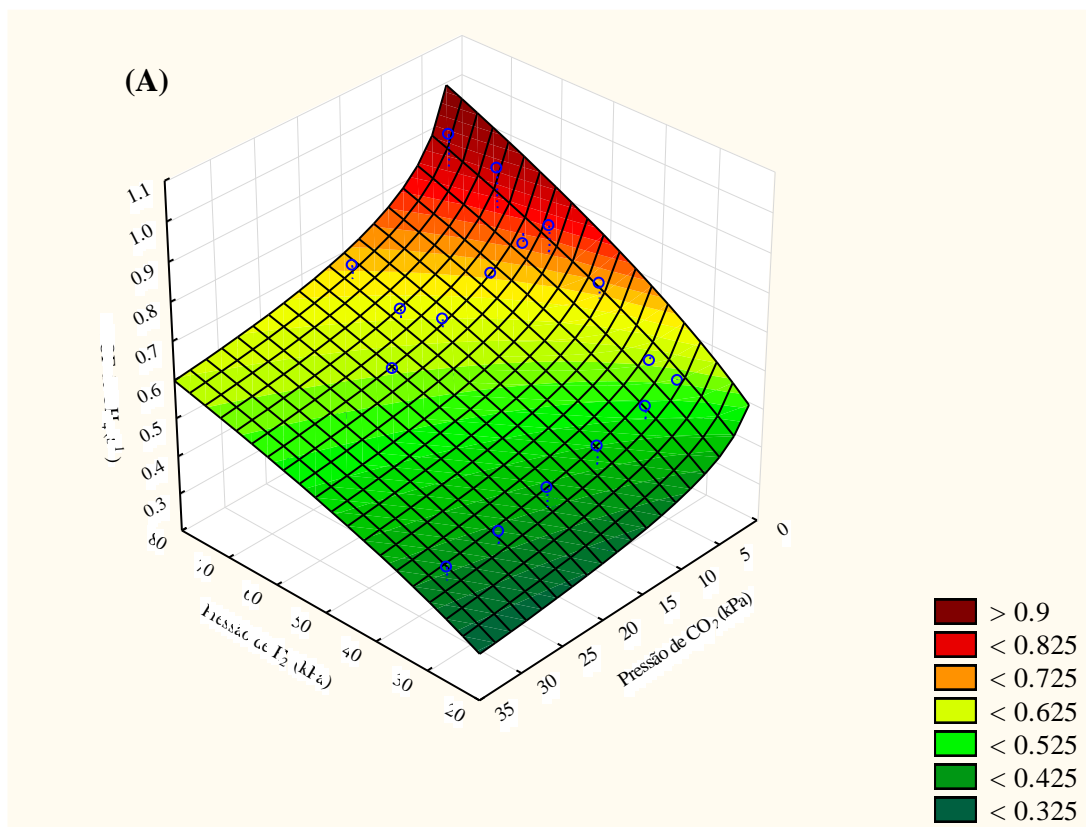


Figura 4.56: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 325°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 325°C.

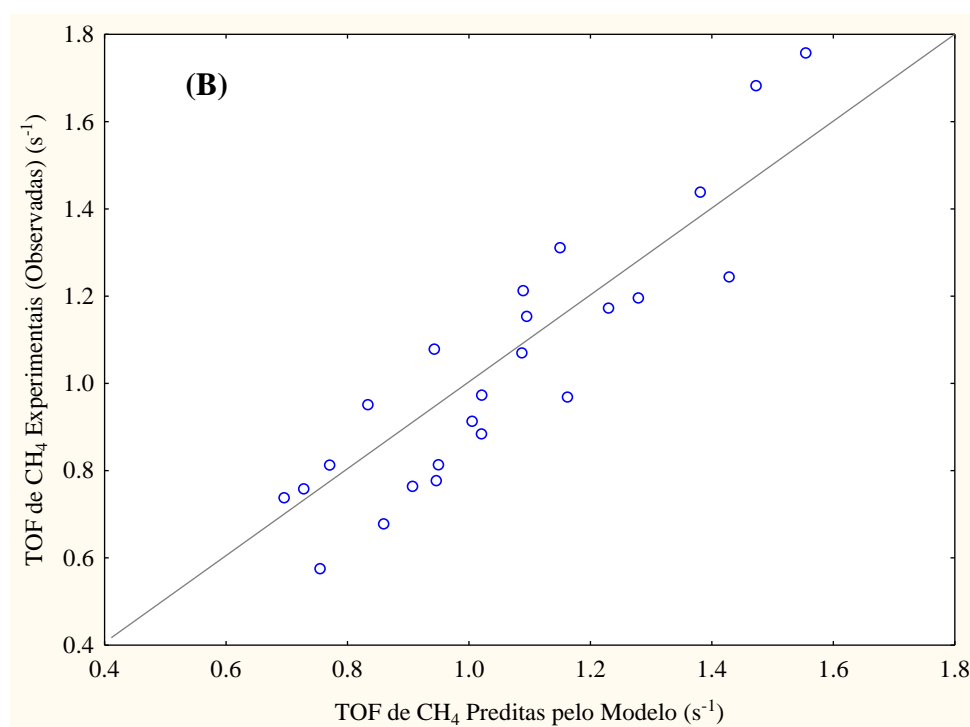
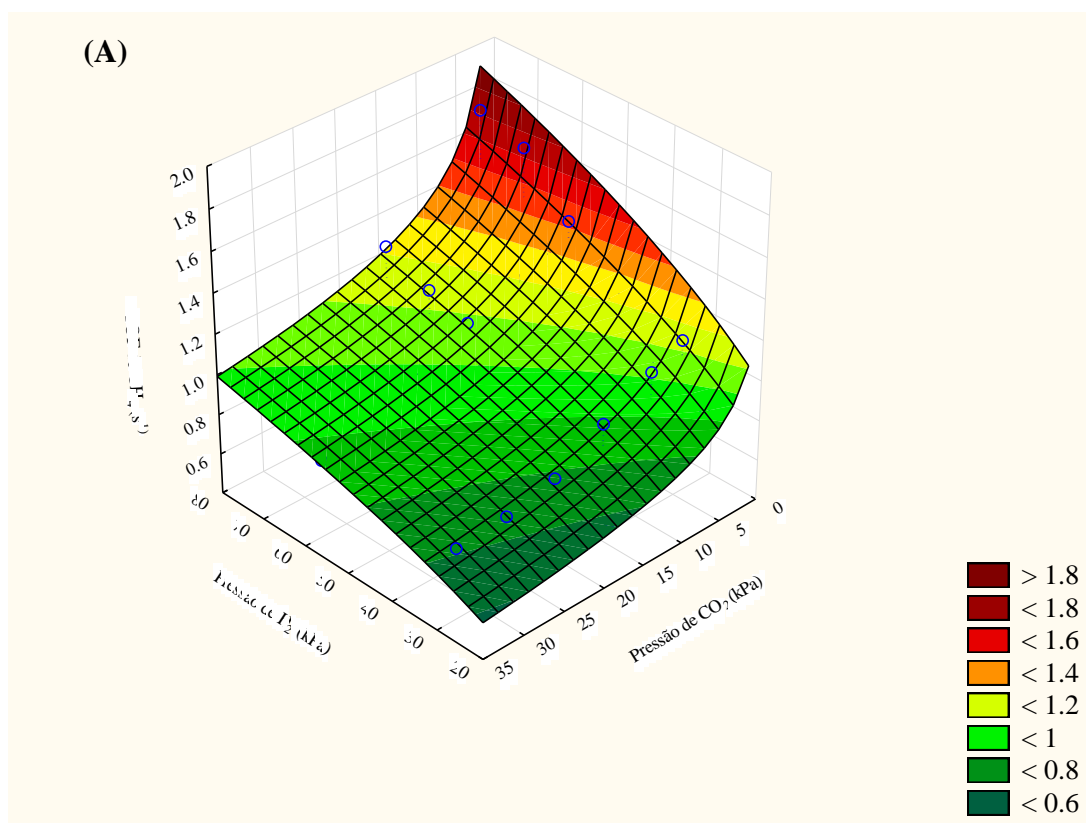


Figura 4.57: (A) Superfície de resposta para o modelo de lei de potências a 350°C. (B) Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo e valores observados na temperatura de 350°C.

Tabela 4.9: Ordens parciais aparentes e energia aparente de ativação da metanação do CO₂, empregando expressões de taxa na forma de lei de potências.

Autores	Catalisador	Ordem Parcial do H₂	Ordem Parcial do CO₂	E_a Aparente (kJ/mol)
Este trabalho	Ru/SiO₂	0,5	-0,2	68
ALMEIDA (2017)	Ru/SiO ₂	0,62	-0,13	-
MARWOOD <i>et al.</i> (1994)	Ru/TiO ₂	0,5	-	80
PANAGIOTOPOULOU <i>et al.</i> (2017)	Ru/Al ₂ O ₃ /TiO ₂	-	-	51,5 – 93,7
WANG <i>et al.</i> (2016)	Ru/Al ₂ O ₃	0,3 - 0,5	0,1	85 - 98,5
GABARINO <i>et al.</i> (2016)	Ru/Al ₂ O ₃	0,38	0	60 - 75
KWAK <i>et al.</i> (2013)	Ru/Al ₂ O ₃	-	-	62
DUYAR <i>et al.</i> (2015)	Ru/γ-Al ₂ O ₃	0,88	0,34	66,1
KUSMIERZ (2008)	Ru/γ-Al ₂ O ₃	0,46 - 0,87	0,14 - 0,28	60 ± 12
FALBO <i>et al.</i> (2018)	Ru/γ-Al ₂ O ₃	0,56 – 0,61	0,14 -0,152	65,2 - 75,3
KARELOVIC e RUIZ (2013)	Rh/TiO ₂	0,58 (d _p grande) 0,83(d _p pequeno)	-0,36 (d _p pequeno) 0 (d _p grande)	71,1
SOLYMOSI <i>et al.</i> (1981)	Rh/Al ₂ O ₃	0,61	0,26	66,9 – 79,5
BEULS <i>et al.</i> (2012)	Rh/ γ-Al ₂ O ₃	-	-	10,7
KARELOVIC <i>et al.</i> (2012)	Rh/γ-Al ₂ O ₃	-	-	60,7 - 94,9
GUO <i>et al.</i> (2018)	Ni/ZSM	-	-	53
WEATHERBEE e BARTHOLOMEW (1982)	Ni/SiO ₂	0,3 – 0,55	0,06 – 0,24	94
LEFEBVRE <i>et al.</i> (2018)	Ni/SiO ₂	-	-	79
WU <i>et al.</i> (2015)	Ni/SiO ₂	0,5%Ni: 0,3 10%Ni: 1,1	0,5%Ni: 0,5 10%Ni: 0,06	57 - 73
AZIZ <i>et al.</i> (2014)	Ni/MSN/SiO ₂	-	-	76 -103
MAATMAN <i>et al.</i> (1980)	Ni/Al ₂ O ₃	-	-	80 - 92
MAATMAN e HIEMSTRA (1980)	Ni/Al ₂ O ₃	0,5	0,5	79,9 - 91,6
HUBBLE <i>et al.</i> (2016)	Ni/γ-Al ₂ O ₃	-	-	92
LIM <i>et al.</i> (2016)	Ni/γ-Al ₂ O ₃	-	-	95
KOSCHANY <i>et al.</i> (2016)	NiAl(O) _x	0.3	0	83

Da Tabela 4.9, vê-se que há grande concordância entre os valores estimados para a energia aparente de ativação da metanação sobre catalisadores de Ru e Rh. Logo, nestes catalisadores, a reação procede provavelmente sob velocidades e mecanismos similares. Observa-se que, em comparação a catalisadores de Ru, há uma tendência de aumento da energia aparente de ativação da metanação para catalisadores de Ni. Sabe-se que o níquel tem propriedade de adsorver mais fortemente espécies de carbono intermediárias, sendo este um dos fatores de desativação (GHAIB *et al.*, 2016). Esta situação reverberaria em maiores barreiras energéticas para hidrogenações e dessorção de metano, por isso os valores mais elevados para energia de ativação nesses catalisadores.

Há grande conformidade para a ordem parcial aparente do H_2 em diferentes tipos de catalisadores. Ela fica em torno de 0,5 para o H_2 , logo implica em ordem aproximadamente igual a 1 para o H^* , indicando que este estaria envolvido na etapa elementar cineticamente limitante numa proporção estequiométrica igual 1. Ou seja, a etapa mais lenta poderia ser uma simples hidrogenação (formação de uma ligação covalente sigma com H^*) ou decomposição/dissociação assistida por H^* de alguma espécie intermediária reativa na formação de metano.

No tocante à ordem parcial aparente do CO_2 , somente KARELOVIC e RUIZ (2013), THELERITIS *et al.* (2012) e ALMEIDA (2017) estão em acordo com este trabalho, fornecendo valores negativos em virtude do efeito inibitório de adsorção de espécies inativas de CO^* em maior proporção, as quais ocupam os sítios de Ru e obstaculizam a hidrogenação de espécies intermediárias reativas na formação de metano. No caso dos outros trabalhos, as ordens parciais aparentes positivas para o CO_2 podem estar concatenadas à utilização de pressões pequenas de CO_2 , de modo que as frações de cobertura por espécies de $CO^*_{inativo}$ e $CO^*_{reativo}$ (provenientes da adsorção dissociativa do CO_2) eram pequenas e a fração de sítios vagos era grande, pelos quais não havia competição a níveis inibitórios. Nessa situação, aumentos sutis na pressão de CO_2 resultariam no aumento direto da fração de cobertura de $CO^*_{reativo}$, e conseqüentemente, da taxa de formação de metano.

4.4.2 Modelos Cinéticos Fenomenológicos para a Metanação do CO₂

São propostos neste trabalho três mecanismos distintos para a reação de hidrogenação do CO₂, descrevendo a formação de CH₄, CO e H₂O. Os mecanismos propostos foram pautados principalmente em estudos da literatura e também nos resultados de DRIFTS obtidos neste trabalho (ver Seção 4.2). Com esses mecanismos, foram desenvolvidos modelos fenomenológicos fundamentados na teoria cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), os quais fornecem expressões matemáticas para a taxa intrínseca de metano, TOF_{CH_4} .

Os modelos não contemplam efeitos de desativação do catalisador, por isso as taxas experimentais de formação de CH₄ e CO foram corrigidas de forma a eliminar o efeito de desativação quantificado. As rotas mecanísticas (Figura 4.58) e modelos são mostrados a seguir. A derivação matemática dos modelos pode ser vista no Apêndice G. Informações sobre a simbologia adotada: “*” representa sítio ativo livre; “A*” representa espécie A adsorvida sobre um sítio ativo; cada letra do alfabeto grego representa um parâmetro a ser estimado. Cada etapa tem uma constante **k** de velocidade associada. Para etapas de equilíbrio $K_i = k_{i(\text{direta})}/k'_{i(\text{reversa})}$.

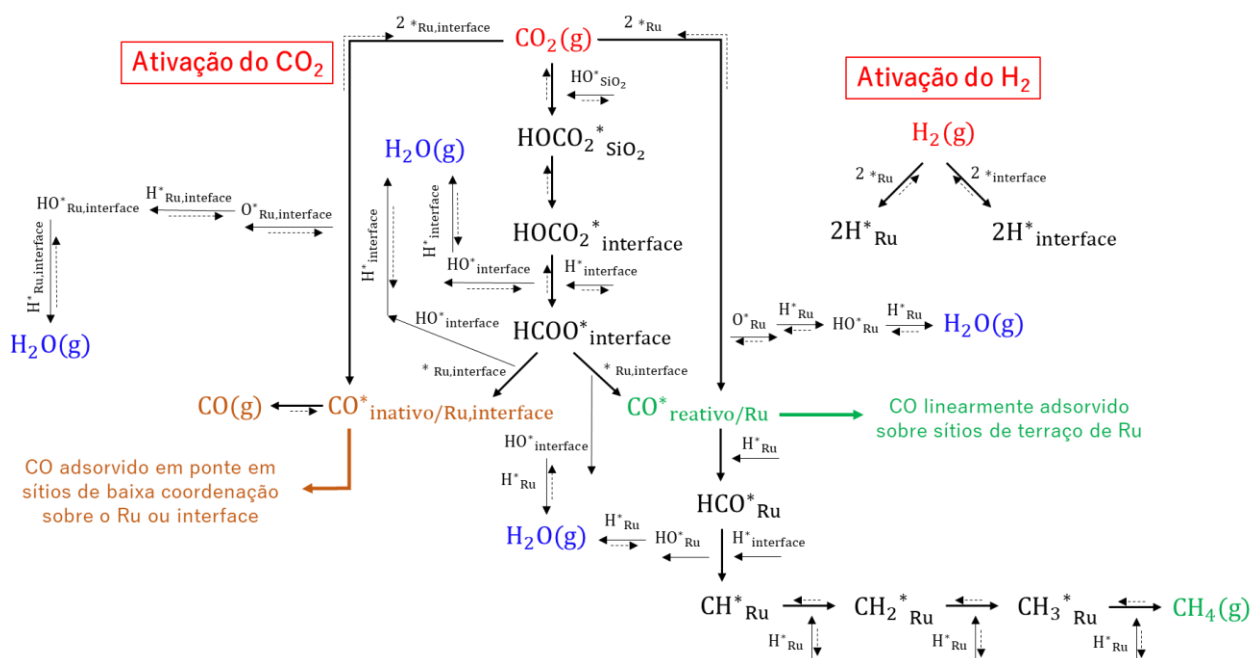


Figura 4.58: Esquema das rotas mecanísticas propostas neste trabalho, pautadas nos dados experimentais de DRIFTS e testes cinéticos.

- **Mecanismo I**

O primeiro mecanismo proposto envolve a dissociação do CO₂, conforme a Tabela 4.10. O CO naturalmente deve ser intermediário reativo direto na formação de CH₄. A partir dos resultados de DRIFTS, obtivemos evidências que o CO linearmente adsorvido sobre o Ru⁰ é intermediário reativo direto na formação de metano, considerado aqui como “CO^{*}_{reativo}”. Há outras espécies de CO adsorvidas que são não-reativas para posteriores hidrogenações até metano (CO adsorvido em ponte sobre sítios de Ru⁰ de baixa coordenação, CO adsorvido na interface metal-suporte), as quais foram denotadas aqui como “CO^{*}_{inativo}”.

Assume-se que a etapa 4 da Tabela 4.10 é irreversível, pois acredita-se que a respectiva reação reversa tem velocidade desprezível num ambiente catalítico propício para interações com hidrogênio, como sugere o trabalho de DFT de SCHLEXER *et al.* (2017). Por princípios similares, a etapa 5 é considerada irreversível, uma vez que envolve uma dissociação redutiva assistida por H^{*}, com quebra de ligação C-O, cuja etapa reversa, por hipótese, deve ter elevada barreira energética, já que trataria-se de uma re-oxidação.

Tabela 4.10: Mecanismo I - Rota de dissociação do CO₂;
CO^{*} é intermediário reativo direto na formação de CH₄.

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$H_2(g) + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	Quasi-equilíbrio
2	$CO_2(g) + 2^* \rightleftharpoons CO^*_{inativo} + O^*$	Quasi-equilíbrio
3	$CO_2(g) + 2^* \rightleftharpoons CO^*_{reativo} + O^*$	Quasi-equilíbrio
4	$CO^*_{reativo} + H^* \rightarrow HCO^* + ^*$	Irreversível
5	$HCO^* + H^* \rightarrow CH^* + HO^*$	Irreversível
6	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
7	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
8	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
9	$O^* + H^* \rightleftharpoons HO^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
10	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
11	$CO^*_{inativo} \rightleftharpoons CO(g) + ^*$	Quasi-equilíbrio

Modelo IA

Assume-se a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 4 ou então a etapa 5 da Tabela 4.10. As expressões de taxa matematicamente derivadas para ambas as situações acabam sendo as mesmas, como pode ser visto no Apêndice. As espécies moleculares intermediárias superficiais mais abundantes (MASI) contempladas no balanço de sítios são: H^* , $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\gamma \beta \alpha^3 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{3/2}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma \alpha^3 P_{\text{H}_2}^{3/2}) \left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\beta \alpha^2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \gamma \alpha^3 P_{\text{H}_2}^{3/2})} + \varepsilon P_{\text{CO}} \right]^2} \quad (4.14)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_3$
- $\gamma = k_4$
- $\delta = k_3' / (K_{10} K_9)$
- $\varepsilon = 1/K_{11}$

Modelo IB

Assume-se a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta da Tabela 4.10. Uma vez que constatou-se pelos testes cinéticos uma influência direta do hidrogênio sobre as taxas de formação de metano, considerou-se a possibilidade de a geração de hidrogênio ativado ser a etapa cineticamente limitante. MASI: H^* , $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{\left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\gamma \alpha^2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon \alpha^3 P_{\text{H}_2}^{3/2})} + \tau P_{\text{CO}} \right]^2} \quad (4.15)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = k_3$
- $\delta = k_3' / (K_{10} K_9)$
- $\varepsilon = k_4$
- $\tau = 1/K_{11}$

- **Mecanismo II**

O segundo mecanismo proposto envolve a rota bicarbonato-formiato-CO, na qual o CO é intermediário reativo direto na formação de CH₄ (Tabela 4.11). Consideram-se as etapas 4, 5 e 7 da Tabela 4.11 irreversíveis, porque tratam-se de etapas elementares de decomposição redutiva/dissociação redutiva assistida por hidrogênio ativado, cujas etapas reversas de re-oxidação, por hipótese, possivelmente têm elevadas barreiras energéticas e velocidades insignificativas em ambientes catalíticos com alta população de H*. Da mesma forma, acredita-se que a reação reversa associada à etapa 6 tem velocidade desprezível num ambiente catalítico propício para interações com hidrogênio.

Tabela 4.11: Mecanismo II - Rota de bicarbonato-formiato-CO;
CO* é intermediário reativo direto na formação de CH₄.

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$H_2(g) + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	Quasi-equilíbrio
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HOCO_2^*$	Quasi-equilíbrio
3	$HOCO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quasi-equilíbrio
4	$HCOO^* + ^* \rightarrow CO_{inativo}^* + HO^*$	Irreversível
5	$HCOO^* + ^* \rightarrow CO_{reativo}^* + HO^*$	Irreversível
6	$CO_{reativo}^* + H^* \rightarrow HCO^* + ^*$	Irreversível
7	$HCO^* + H^* \rightarrow CH^* + HO^*$	Irreversível
8	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
9	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
10	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
11	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
12	$CO_{inativo}^* \rightleftharpoons CO(g) + ^*$	Quasi-equilíbrio

Modelo IIA

Este modelo assume a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de CH₄(g) é a etapa 5, ou a etapa 6, ou então a etapa 7. Elas envolvem espécies cujas bandas de DRIFTS foram intensas (formiato e CO*). O modelo não distingue cineticamente tais situações, fornecendo a mesma equação matemática e sendo válido para todas. MASI: H*, CO*_{reativo} e CO*_{inativo}.

$$TOF_{CH_4} = \frac{\beta \alpha P_{CO_2} P_{H_2}^{1/2} P_{H_2O}}{(\gamma P_{H_2O} + \delta \alpha P_{H_2}^{1/2}) \left[1 + \alpha P_{H_2}^{1/2} + \frac{\beta}{\varepsilon} \frac{P_{CO_2} P_{H_2O}}{(\gamma P_{H_2O} + \delta \alpha P_{H_2}^{1/2})} + \tau P_{CO} \right]^2} \quad (4.16)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_5 k_3 K_2$
- $\gamma = k_3'$
- $\delta = (k_4 + k_5) K_{11}$
- $\varepsilon = k_6$
- $\tau = 1/K_{12}$

Modelo IIB

Assume a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta. MASI: H^* , CO^* reativo e CO^* inativo.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{\left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\gamma P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2})} + \tau P_{\text{CO}} \right]^2} \quad (4.17)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = k_5 k_3 K_2 / k_6$
- $\delta = k_3'$
- $\varepsilon = (k_4 + k_5) K_{11}$
- $\tau = 1/K_{12}$

Com a finalidade de realizar uma investigação completa e obter uma conclusão definitiva acerca das várias discordâncias na literatura sobre a atuação (ou não) do CO adsorvido como precursor do metano, é proposto aqui um novo mecanismo via rota bicarbonato-formiato (Figura 4.59 e mecanismo III na Tabela 4.12), no qual o CO não é intermediário reativo direto na formação de metano em nenhuma circunstância. Nesse caso, a RWSGR e a metanação não seriam reações em série e sim concorrentes ou paralelas. Esta hipótese contrariaria os resultados experimentais extensivamente explicados na seção de DRIFTS (uma vez que já se sabe que uma espécie específica de CO é intermediária direta na formação de CH_4), entretanto não demanda grande esforço, enriquece a discussão e pode até mesmo reafirmar resultados anteriores e a ocorrência de outro mecanismo, caso os modelos derivados deste mecanismo de fato falhem em descrever os dados experimentais.

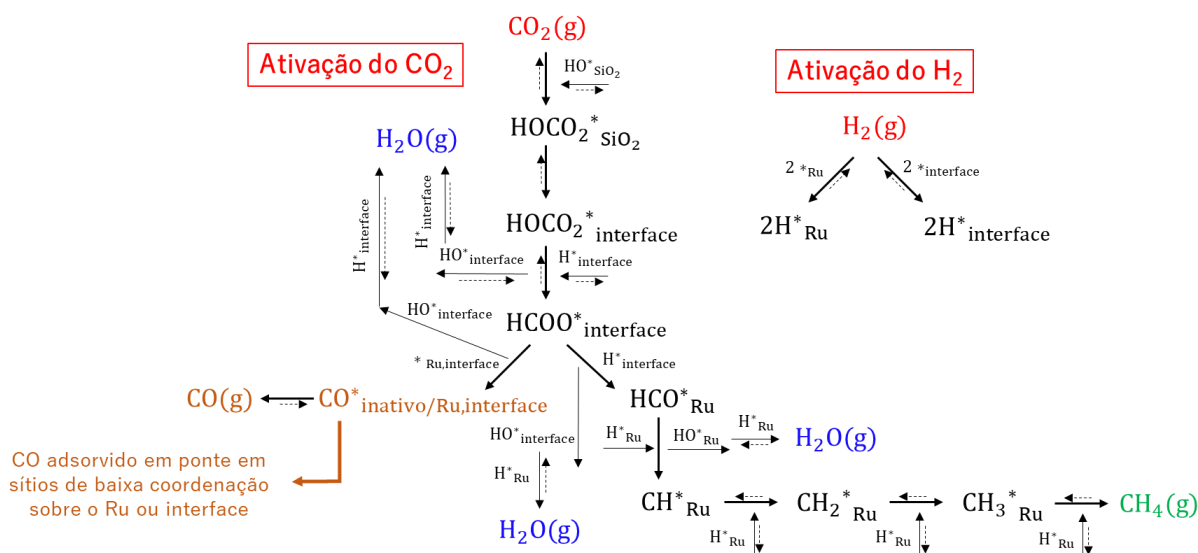


Figura 4.59: Esquema das rota mecânicas bicarbonato-formiato, na qual o CO não é intermediário na formação de metano.

• Mecanismo III

Este mecanismo envolve a rota bicarbonato-formiato, na qual o CO não é intermediário reativo direto na formação de CH₄. Consideram-se as etapas 4, 5 e 6 da Tabela 4.12 irreversíveis, porque tratam-se de etapas elementares de decomposição redutiva/dissociação redutiva assistida por hidrogênio ativado, cujas etapas reversas, por hipótese, devem ter grande barreira energética e velocidades insignificativas em ambientes catalíticos que propiciam interações com H* em alta concentração.

Tabela 4.12: Mecanismo III - Rota de bicarbonato-formiato; CO* não é intermediário reativo direto na formação de CH₄.

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$H_2(g) + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	Quasi-equilíbrio
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HOCO_2^*$	Quasi-equilíbrio
3	$HOCO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quasi-equilíbrio
4	$HCOO^* + ^* \rightarrow CO^*_{inativo} + HO^*$	Irreversível
5	$HCOO^* + H^* \rightarrow HCO^* + HO^*$	Irreversível
6	$HCO^* + H^* \rightarrow CH^* + HO^*$	Irreversível
7	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
8	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
9	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
10	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
11	$CO^*_{inativo} \rightleftharpoons CO(g) + ^*$	Quasi-equilíbrio

Modelo IIIA

Assume-se a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 5 ou então a etapa 6 da Tabela 4.12. O modelo não distingue cineticamente tais situações, sendo válido para ambas. MASI: H^* e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta \alpha^2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\gamma P_{\text{H}_2\text{O}} + \delta \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \varepsilon \alpha^2 P_{\text{H}_2})(1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \tau P_{\text{CO}})^2} \quad (4.18)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_5 k_3 K_2$
- $\gamma = k_3'$
- $\delta = k_4 K_{10}$
- $\varepsilon = k_5 K_{10}$
- $\tau = 1/K_{11}$

Modelo IIIB

Assume-se a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta da Tabela 4.12. MASI: H^* e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{(1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \gamma P_{\text{CO}})^2} \quad (4.19)$$

Em que:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = 1/K_{11}$

4.4.3 Aplicação do Modelo LHHW IA

A modelagem realizada separadamente em cada temperatura com o modelo IA resultou nos dados apresentados na Tabela 4.13. O modelo IA está relacionado à ocorrência da adsorção dissociativa do CO_2 e etapas mais lentas que envolvem a interação entre $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ ou HCO^* com o H^* . Os valores das taxas TOF_{CH_4} medidas em cada uma das condições do planejamento experimental foram confrontados linearmente àqueles preditos pelo modelo IA para as respectivas condições e temperaturas (Figura 4.60).

Tabela 4.13: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IA em todas as temperaturas.

Parâmetro/Informação Estatística	Temperatura (°C)			
	275	300	325	350
α	0.04513	0.00312	0.00334	0.00249
β	0.34971	0.41378	139.61973	2776.75372
γ	3.50385	89.05546	131.57396	511.92773
δ	0.06447	0.00024	0.38511	6.32005
ε	0.68155	1.19902	0.24817	4.92706
F_{obj}	211.82009	584.85585	463.37026	429.91033
R	0.94734	0,95751	0.86350	0.92118
Variância Descrita (%)	89.745	91.683	74.564	84.858

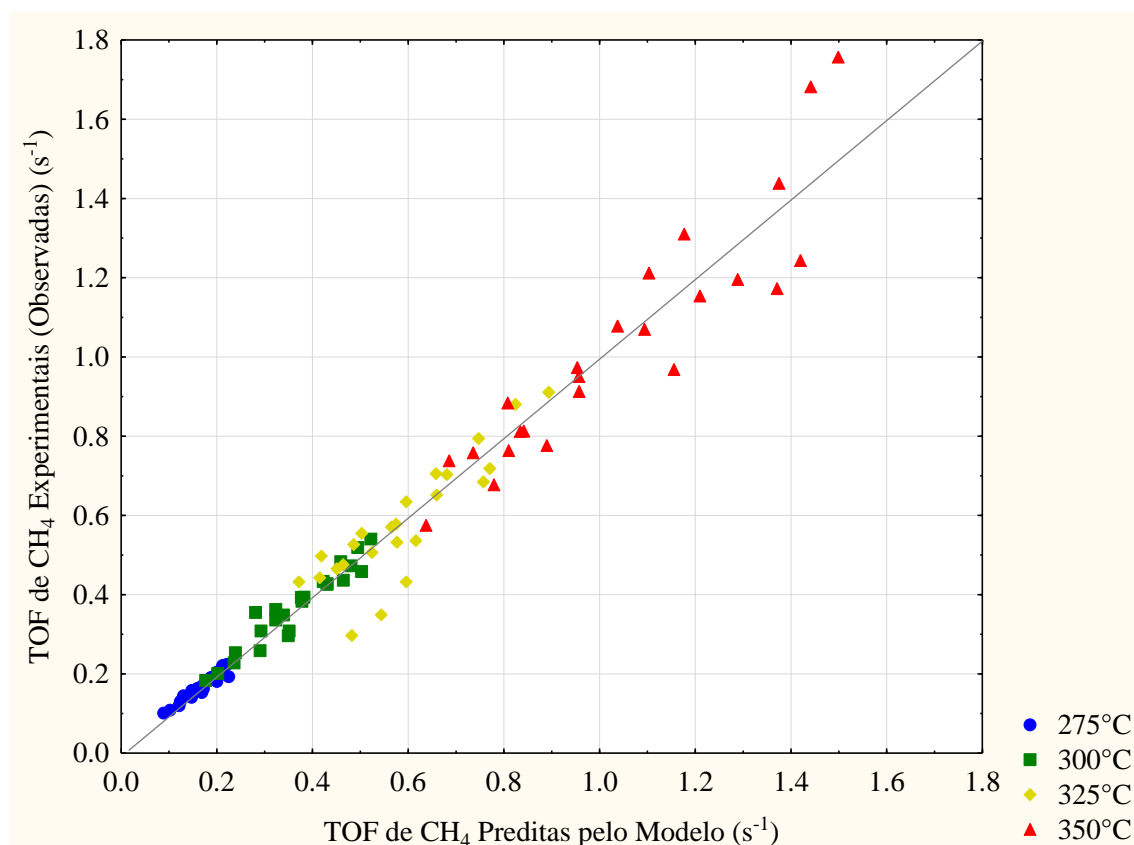


Figura 4.60: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IA e valores observados em cada temperatura explorada.

Para este modelo, o número de graus de liberdade é 19. Para nível de confiança de 95%, a probabilidade acumulada da distribuição-t de Student tem o valor 2,093. Sob tais critérios estatísticos, a distribuição χ^2 impõe o intervalo $10,12 < F_{obj} < 30,14$ como restrição para o valor minimizado da função objetivo. O modelo cumpriu as restrições críticas em todas as temperaturas. Quanto à qualidade do ajuste, observa-se que os coeficientes de correlação são elevados, porém o modelo não é capaz de prever precisamente erros experimentais, uma vez que os valores de F_{obj} excedem em muitas vezes o limite superior do intervalo χ^2 em todas as temperaturas.

Para a temperatura de 275°C foi possível determinar a matriz de covariância paramétrica (Tabela 4.14), intervalos de confiança (IC) dos parâmetros (Tabela 4.15) e a matriz de correlação paramétrica (4.16). Os parâmetros apresentaram grandes variâncias, levando a amplos IC. Entretanto, todos os parâmetros foram considerados estatisticamente significativos. Algumas correlações estatísticas entre os parâmetros foram relativamente elevadas. A exemplo: o coeficiente de correção entre α e γ foi basicamente de -100%, apesar de diferirem totalmente em constituição matemática. Uma interpretação para as variações em α serem explicadas pelas variações em γ e δ pode ser concebida no fato de tais parâmetros remeterem à etapas elementares que produzem e consomem hidrogênio ativado e este ter fundamental importância na reação.

As matrizes de covariâncias paramétricas obtidas para as temperaturas de 300, 325 e 350°C infelizmente eram mal condicionadas, ou seja, forneceram valores absurdos para as covariâncias paramétricas e não foram válidas para análises de qualidade paramétrica. Devido à complexidade das derivadas paramétricas do modelo e da variabilidade relativa dos erros experimentais, o procedimento de inversão da matriz hessiana pode incluir efeitos numéricos complicadores e resultar em dados inconsistentes, os quais são definitivamente não-confiáveis (SCHWAAB e PINTO, 2007).

Tabela 4.14: Matriz de covariâncias paramétricas do **modelo IA** a 275°C.

Parâmetro	α	β	γ	δ	ϵ
α	2.79588E-05	1.11943E-04	-1.66997E-03	9.23572E-05	-2.12245E-04
β	1.11943E-04	7.28548E-04	-6.88900E-03	4.90963E-04	-3.24697E-03
γ	-1.66997E-03	-6.88900E-03	1.00397E-01	-5.60055E-03	1.74155E-02
δ	9.23572E-05	4.90963E-04	-5.60055E-03	3.59863E-04	-1.65648E-03
ϵ	-2.12245E-04	-3.24697E-03	1.74155E-02	-1.65648E-03	4.24116E-02

Tabela 4.15: Intervalos de confiança dos parâmetros do **modelo IA** a 275°C para nível de confiança de 95%.

Parâmetros	Intervalo de Confiança (IC)
α	$0,03406 \leq \alpha \leq 0,05620$
β	$0,29322 \leq \beta \leq 0,40620$
γ	$2,84067 \leq \gamma \leq 4,16703$
δ	$0,02477 \leq \delta \leq 0,10417$
ε	$0,25052 \leq \varepsilon \leq 1,11258$

Tabela 4.16: Matriz de correlações paramétricas do **modelo IA** a 275°C.

Parâmetro	α	β	γ	δ	ε
α	1.00000	0.78435	-0.99676	0.92075	-0.19491
β	0.78435	1.00000	-0.80550	0.95885	-0.58413
γ	-0.99676	-0.80550	1.00000	-0.93175	0.26689
δ	0.92075	0.95885	-0.93175	1.00000	-0.42401
ε	-0.19491	-0.58413	0.26689	-0.42401	1.00000

A interpretação da natureza física e fenomenológica dos parâmetros estimados também pode ser feita. Observa-se que há uma tendência de diminuição do valor estimado para o parâmetro α (associado à constante de equilíbrio de de adsorção do H₂) com o aumento da temperatura, naturalmente devido ao efeito de enfraquecimento das forças/interações de adsorção. Por outro lado, como plausivelmente verificado, o aumento da temperatura provoca uma tendência de aumento nos valores estimados para o parâmetro β (constante cinética específica da etapa elementar de formação de CO*_{reativo} via dissociação do CO₂; etapa 3 direta) e parâmetro γ (constante cinética específica da etapa elementar de hidrogenação do CO*_{reativo}; etapa 4), por causa do aumento na velocidade das interações moleculares envolvidas em tais reações elementares. O parâmetro ε também segue uma tendência de acréscimo, sugerindo um aumento na fração de equilíbrio de CO*_{inativo} adsorvidos sobre o Ru.

De modo geral, o modelo IA detém boa representatividade estatística global dos dados experimentais. Como haverá de ser confirmado na discussão subsequente, os resultados da modelagem neste trabalho diligentemente sugerem que o mecanismo dominante na formação de CH₄(g) num sistema de hidrogenação de CO₂ sobre Ru deve de fato iniciar pela dissociação do CO₂ em CO* e O*, em que o CO linearmente adsorvido sobre Ru⁰ (CO*_{reativo}) é intermediário reativo direto na formação de metano. O hidrogênio ativado deve estar envolvido na etapa cineticamente limitante, a qual pode ser a hidrogenação da espécie CO-Ru⁰ gerando formil (CO*_{reativo} + H* → HCO* + *) ou a dissociação redutiva assistida por H* da espécie formil (HCO* + H* → CH* + HO*), as quais são as etapas mais lentas associadas à esse modelo.

4.4.4 Aplicação do Modelo LHHW IB

A estimação feita com o modelo IB forneceu os resultados apresentados na Tabela 4.17. Similarmente ao caso anterior, o modelo IB está ligado ao mecanismo que contempla a dissociação direta do CO_2 sobre os sítios de Ru para formação do intermediário $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$. Entretanto, assume uma etapa cineticamente limitante diferente: a geração de H^* por adsorção dissociativa do $\text{H}_2(\text{g})$. A Figura 4.61 traz o diagrama de paridade entre as TOF_{CH_4} experimentalmente medidas e as previstas pelo modelo IB.

Tabela 4.17: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IB em todas as temperaturas.

Parâmetro/Informação Estatística	Temperatura (°C)			
	275	300	325	350
α	0.27616	0.43775	0.10369	0.14985
β	0.03600	0.15824	0.04351	0.13163
γ	0.00388	0.04447	0.05899	-0.00675
δ	0.24745	-3.62855	0.65092	-0.11896
ε	0.04421	0.52452	0.18664	1.0775
τ	-0.84780	-1.09402	-1.90300	2.64934
F_{obj}	27.36206	236.95549	258.54712	428.67915
R	0.99492	0.97848	0.92677	0.93333
Variância Descrita (%)	98.986	95.742	85.890	87.110

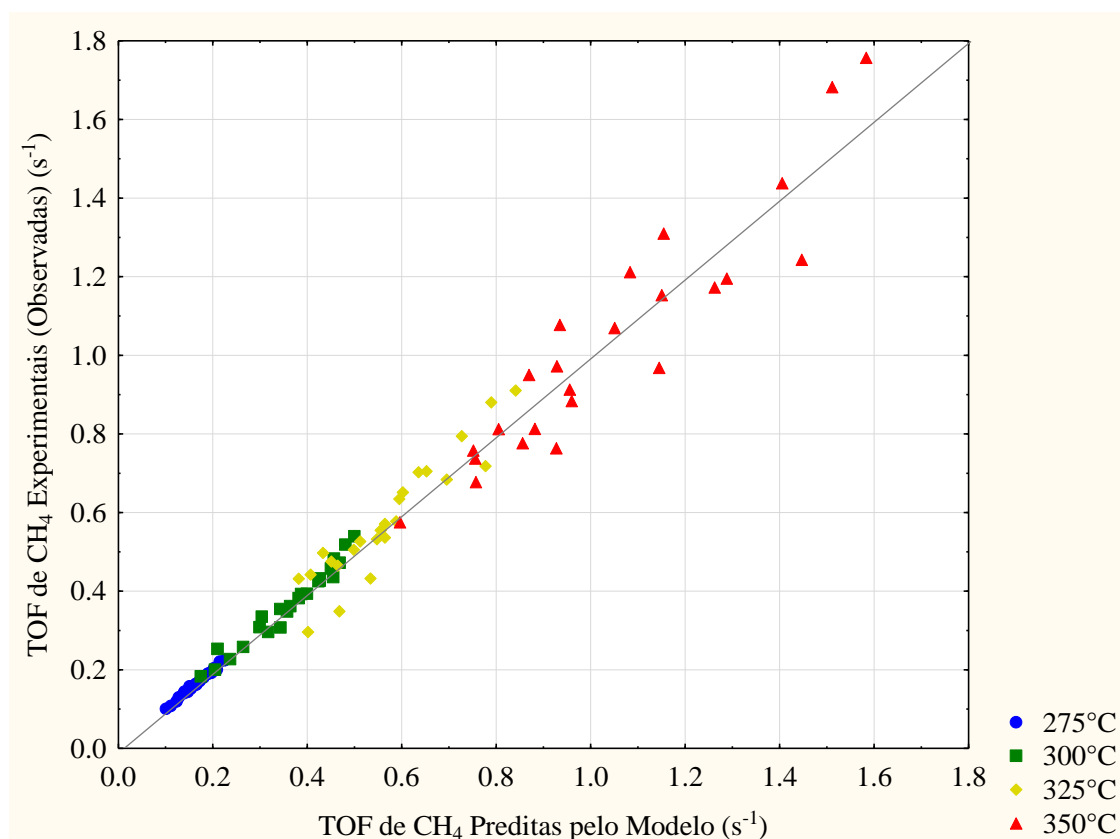


Figura 4.61: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IB e valores observados em cada temperatura explorada.

Para o modelo IB, o número de graus de liberdade é 18. Adotando nível de confiança igual a 95%, a probabilidade acumulada da distribuição-t de Student é 2,101. Nessas mesmas condições, distribuição χ^2 delimita o intervalo $9,390 < F_{obj} < 28,869$. Apesar de o modelo ter correlação muito elevada com as taxas experimentais (coeficiente de correlação maior que 0.9 em todas as temperaturas) e, aparentemente, descrever os erros experimentais a 275°C (valor da F_{obj} minimizada está contido no intervalo χ^2), a estimação por meio deste modelo falhou em fornecer estimativas numericamente positivas para todos os parâmetros. Assim, ele não é fisicamente representativo da fenomenologia da reação e portanto é criticamente rejeitado em todas as temperaturas. Outrossim, as matrizes de covariâncias eram mal condicionadas em todas as temperaturas. O mal condicionamento desta matriz deriva de um mal condicionamento da própria matriz hessiana, que compromete sua inversão. Análises estatísticas adicionais são contemptíveis.

A falha desse modelo indica, a grosso modo, que a etapa cineticamente limitante na formação de metano não deve ser a geração de hidrogênio ativado nos sítios de rutênio ($H_2(g) + 2^* \rightarrow 2H^*$); ou seja, a distribuição de hidrogênio ativado pelos sítios do catalisador é rápida. A hipótese mais crucial que havia sido assumida na elaboração desse modelo era justamente de que a geração de H^* era a etapa mais lenta, hipótese que agora é tomada como falsa. Reafirma-se que essa hipótese havia sido considerada em virtude de as taxas intrínsecas de metano serem diretamente aumentadas com o aumento da pressão de H_2 . Apesar de não ser visível pela DRIFTS, a população de H^* existente sobre a superfície do catalisador é aparentemente mantida sempre a níveis suficientes para alimentar as etapas de hidrogenação, mesmo em maiores temperaturas.

4.4.5 Aplicação do Modelo LHHW IIA

Seguem abaixo (Tabela 4.18) os resultados da modelagem da TOF_{CH_4} experimental empregando dessa vez o modelo IIA. O modelo IIA considera que a formação de $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ acontece por decomposição da espécie formiato na interface metal-suporte e que a etapa mais lenta seria possivelmente tal decomposição do formiato ou interações entre $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ ou HCO^* com H^* . Conforme visto anteriormente, a Figura 4.62 contrasta os valores da TOF_{CH_4} experimental com TOF_{CH_4} previstas pelo modelo.

Tabela 4.18: Resumo dos parâmetros estimados pelo modelo IIA em todas as temperaturas.

Parâmetro/Informação Estatística	Temperatura (°C)			
	275	300	325	350
α	0.07165	0.00153	0.02401	0.00234
β	0.00142	22.43826	0.00131	19.388777
γ	0.00106	0.89870	-0.00205	-0.10637
δ	0.00321	-17.5249	0.01911	27.58046
ε	2.41072	171.04693	19.62065	527.76757
τ	-0.21089	-0.50564	0.69309	4.59196
F_{obj}	127.91787	655.07961	407.39736	313.88707
R	0.97115	0.94276	0.85508	0.95481
Variância Descrita (%)	94.312	88.879	73.117	91.166

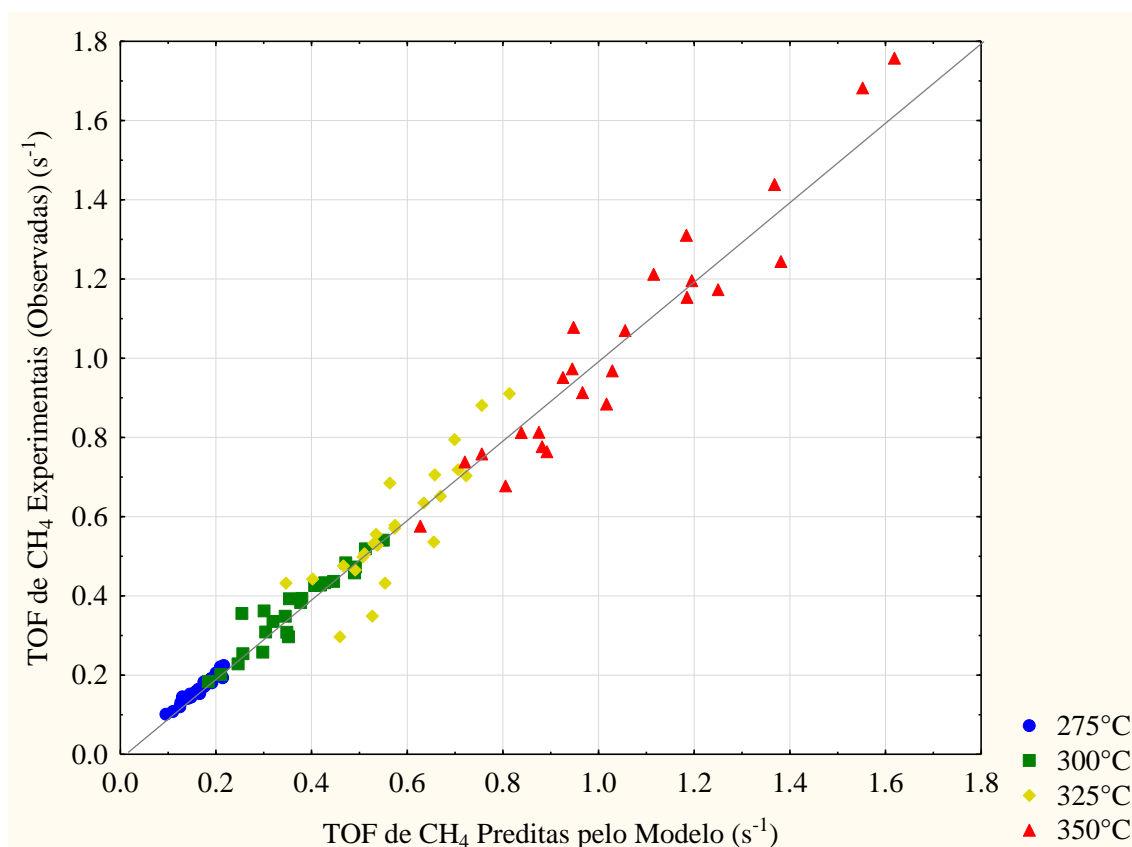


Figura 4.62: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IIA e valores observados em cada temperatura explorada.

Os critérios estatísticos para o modelo IIA são os mesmos do modelo IB, uma vez que possuem o mesmo número de parâmetros a serem estimados (6): número de graus de liberdade igual a 18; probabilidade acumulada da distribuição-t de Student igual a 2,101; intervalo estabelecido pela distribuição χ^2 para F_{obj} otimizada sendo $9,390 < F_{obj} < 28,869$. Inconsistências foram encontradas para este modelo também. Apesar da elevada correlação, a estimação forneceu parâmetros negativos, valores minimizados da F_{obj} que não estão incluídos no intervalo χ^2 (incapacidade de descrição de erros experimentais). Adicionalmente, as matrizes de covariâncias paramétricas foram mal condicionadas em todas as temperaturas. Uma vez que o modelo reiteradamente não cumpriu as restrições críticas de estimação em nenhuma temperatura e teve a avaliação da qualidade paramétrica comprometida, ele não representa as taxas experimentais de metano nem o mecanismo de sua formação e portanto é rejeitado.

A interpretação fenomenológica que decorre da falha do modelo IIA em descrever os dados experimentais de TOF_{CH_4} suscita diretamente à ideia de que a rota mecanística bicarbonato-formiato-CO não gera especificamente o intermediário CO linearmente adsorvido sobre o Ru^0 (aquele suscetível à futuras hidrogenações). É provável que as espécies de CO formadas pela decomposição do formiato na interface metal-suporte ($HCOO^*_{interface} + *_{interface} \rightarrow CO^*_{interface} + HO^*_{interface}$) permaneçam fortemente adsorvidas nessa região e não sejam capazes de migrar (ou encontrem grande impedimento cinético em migrar) para regiões superficiais mais internas das nanopartículas de Ru^0 . Em sítios de moderada adsorvidade nas partículas de Ru^0 (átomos superficiais de maiores coordenações, como em terraços), essas espécies de CO teriam maior probabilidade de se associar com H^* , mais presente sobre as partículas de Ru.

Ainda assim, a rota bicarbonato-formiato naturalmente contribui para a produção de CO gasoso em maiores temperaturas por dessorção das espécies CO^* geradas na interface, como de fato compeliram os resultados de DRIFTS e avaliação cinética. Logo, a formação de $CO(g)$ ocorre em duas vias: por dessorção em baixa e alta temperatura de espécies de CO inativas adsorvidas sobre Ru^0 (procedentes da adsorção dissociativa direta do CO_2) e também por dessorção em alta temperatura de espécies de CO^* geradas na interface pela rota bicarbonato-formiato- CO^* .

4.4.6 Aplicação do Modelo LHHW IIB

São mostrados na Tabela 4.19 os dados de estimação obtidos através do modelo IIA. Ele considerou que a formação de $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ acontece por decomposição da espécie formiato na interface metal-suporte e que a etapa cineticamente determinante seria a geração de hidrogênio ativado sobre as nanopartículas de Ru^0 . A Figura 4.63 exibe o diagrama de paridade entre TOF_{CH_4} experimental e TOF_{CH_4} previstas pelo modelo IIB.

Tabela 4.19: Resumo dos parâmetros estimados pelo **modelo IIB** em todas as temperaturas.

Parâmetro/Informação	Temperatura (°C)			
	275	300	325	350
α	0.25985	0.13749	0.27831	0.26272
β	0.03302	0.03885	0.12395	0.24158
γ	0.01874	0.01754	0.28170	-0.01029
δ	1.64610	0.74878	7.97638	-6.96015
ε	-0.46429	-0.10478	1.50520	5.03182
τ	-0.80512	-0.82017	-0.58023	3.00239
F_{obj}	26.58981	343.27547	336.88564	387.62643
R	0.99402	0.97289	0.88284	0.94557
Variância Descrita (%)	98.807	94.652	77.941	89.410

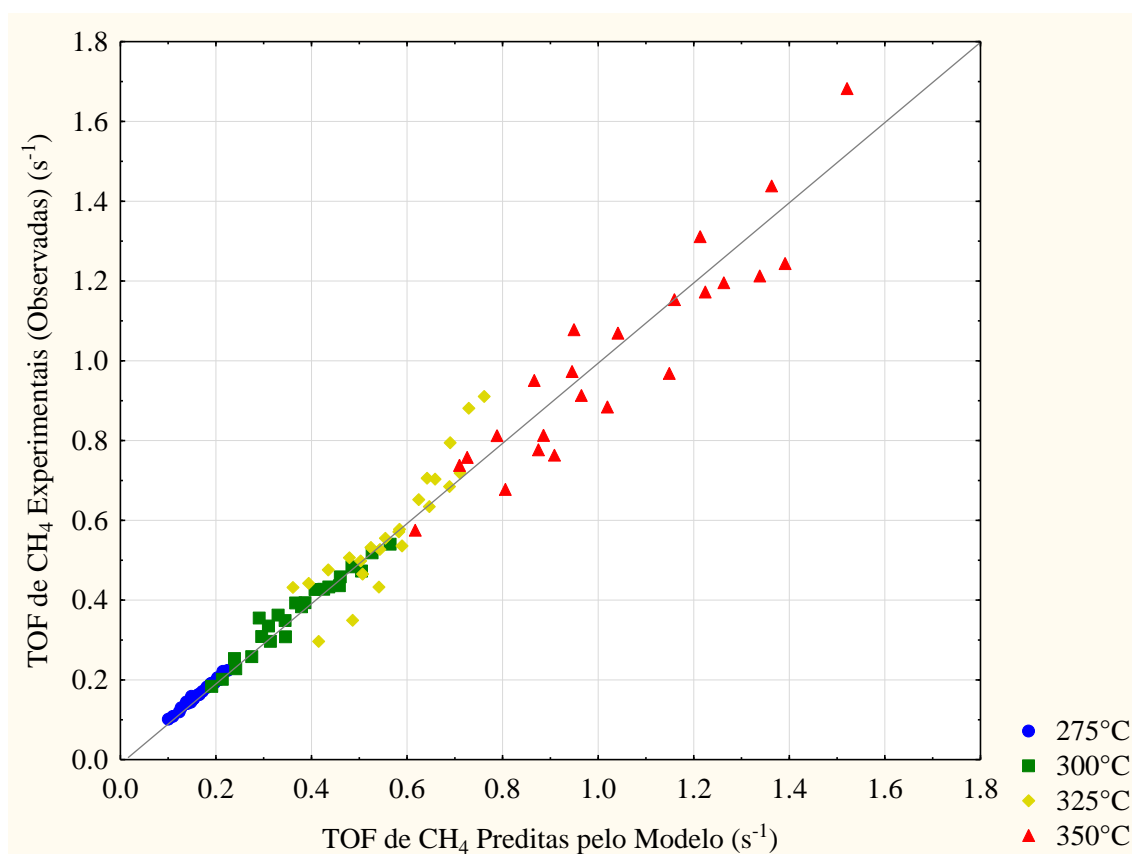


Figura 4.63: Diagrama de comparação entre valores preditos pelo modelo IIB e valores observados em cada temperatura explorada.

Os mesmos critérios estatísticos aplicados ao modelo IB e IIA aplicam-se ao modelo IIB também: número de graus de liberdade igual a 18; probabilidade acumulada da distribuição-t de Student igual a 2,101; intervalo definido pela distribuição χ^2 para a F_{obj} otimizada sendo $9,390 < F_{obj} < 28,869$. Para a temperatura de 275°C a matriz de covariâncias paramétricas foi consistente (Tabela 4.20); logo definiu-se ICs para os parâmetros (Tabela 4.21) e a matriz de correlação paramétrica (Tabela 4.22). Para as outras temperaturas, pelo contrário, não foi possível obter informações estatísticas de qualidade paramétrica. Assim como em casos anteriores, as matrizes de covariâncias paramétricas eram mal condicionadas.

Tabela 4.20: Matriz de covariâncias paramétricas do **modelo IIB** a 275°C.

Parâmetro	α	β	γ	δ	ε	τ
α	5.26094E-04	8.76380E-05	4.31195E-05	1.70822E-03	-1.54158E-02	0.00099
β	8.76380E-05	1.46588E-05	8.01727E-06	2.98734E-04	-2.51842E-03	0.00017
γ	4.31195E-05	8.01727E-06	2.53695E-05	5.14809E-04	3.59313E-04	0.00050
δ	1.70822E-03	2.98734E-04	5.14809E-04	1.23428E-02	-2.80446E-02	0.00861
ε	-1.54158E-02	-2.51842E-03	3.59313E-04	-2.80446E-02	7.39714E-01	0.02947
τ	9.86221E-04	1.71784E-04	4.96293E-04	8.60832E-03	2.94709E-02	0.02179

Tabela 4.21: Intervalos de confiança dos parâmetros do **modelo IIB** a 275°C para nível de confiança de 95%.

Parâmetros	Intervalo de Confiança (IC)
α	$0.21166 \leq \alpha \leq 0.30804$
β	$0.02498 \leq \beta \leq 0.04106$
γ	$0.00816 \leq \gamma \leq 0.02932$
δ	$1.41268 \leq \delta \leq 1.87952$
ε	$-2.27129 \leq \varepsilon \leq 1.34271$
τ	$-1.11525 \leq \tau \leq -0.49499$

Tabela 4.22: Matriz de correlações paramétricas do **modelo IIB** a 275°C.

Parâmetro	α	β	γ	δ	ε	τ
α	1.00000	0.99796	0.37324	0.67036	-0.78145	0.29129
β	0.99796	1.00000	0.41574	0.70231	-0.76480	0.30396
γ	0.37324	0.41574	1.00000	0.91999	0.08294	0.66753
δ	0.67036	0.70231	0.91999	1.00000	-0.29350	0.52493
ε	-0.78145	-0.76480	0.08294	-0.29350	1.00000	0.23214
τ	0.29129	0.30396	0.66753	0.52493	0.23214	1.00000

Como os modelos anteriores, obtém-se elevados coeficientes de correlação, mas o modelo IIB exhibe parâmetros negativos, não sendo assim fenomenologicamente representativo da reação. Verifica-se ainda que o parâmetro ε não é estatisticamente significativo a 275°C, pois seu IC passa pelo zero. Uma nova estimação com o modelo

sem o parâmetro ϵ não resultou em melhora na qualidade estatística paramétrica. Há alta correlação variativa entre α e β , porém não há razões para conduzir uma interpretação estatística mais detalhada. O modelo é criticamente rejeitado.

4.4.7 Aplicação do Modelos LHHW IIIA e IIIB

O procedimento de estimação com modelos IIIA e IIIB não convergiu para nenhum dos métodos testados em nenhuma temperatura. Logo, tais modelos são permanentemente desconsiderados. É um indício adicional de que a reação ocorre, de fato, por meio de um mecanismo no qual o CO é um intermediário direto na formação de metano, em acordo com resultados prévios de DRIFTS.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho, sintetizou-se um catalisador de rutênio metálico suportado em sílica sol-gel para um estudo cinético da hidrogenação do CO₂. O catalisador, cujo teor metálico era baixo (0,6% m/m), foi preparado via impregnação ao ponto úmido a partir do precursor RuCl₃. Caracterizações por fluorescência de raios X, difratometria de raios X e análise termogravimétrica revelaram que o catalisador não possui cloro residual em sua composição. O catalisador possui uma distribuição dimensional não-uniforme de partículas de Ru, com diâmetro médio de 10 nm, o qual é superior aos reportados na literatura para teores similares. A dispersão metálica foi de 10%.

Um estudo mecanístico foi realizado com a espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) e revelou a presença de carbonatos, bicarbonato, formiato adsorvidos sobre suporte e diferentes tipos de CO adsorvidos sobre as partículas de Ru e interface. Verificou-se que a formação de bicarbonato se dá por interações ácido-base de Lewis com hidroxilas no suporte, as quais adsorvem nucleofilicamente o CO₂(g). Por gradientes de concentração, o bicarbonato se difunde até a interface com as partículas metálicas, onde interage com H^{*} e se decompõe em formiato. O formiato na interface, por sua vez, se decompõe em CO adsorvido nesta região. Os diferentes tipos de CO adsorvido podem originar-se tanto desta decomposição do formiato (à mais altas temperaturas), quanto pela dissociação direta do CO₂ sobre os sítios das partículas de Ru (à baixa e alta temperatura), visto que há formação de CO(g) na ausência de fluxo de H₂, bem como átomos superficiais de Ru oxidados devido à incorporação de oxigênio advindo da dissociação do CO₂.

Constatou-se que a espécie de CO linearmente adsorvida sobre o Ru⁰ é intermediária reativa direta na formação de metano, uma vez que sua banda associada diminuía de intensidade à medida que a banda associada ao CH₄(g) aumentava com o aumento de temperatura. A quantidade proporcional da espécie CO-Ru⁰ dependeria da força de adsorção do sítio. Idealmente espera-se formar uma ligação covalente sigma apenas, tornando a espécie CO ligada a ele mais reativa e suscetível à interação com H^{*}. Evidências da literatura sugerem que sítios de terraço seriam capazes disto e que sítios de mais baixa coordenação (quina, aresta e interface) adsorveriam mais fortemente e formariam ligações covalentes duplas com espécies CO* proveniente do CO₂, sendo tais

espécies inativas para posteriores hidrogenações e mais passíveis à dessorção. Por isso, partículas metálicas grandes (que proporcionalmente possuem mais sítios de terraço) são mais seletivas à metanação.

Testes cinéticos foram conduzidos nas temperaturas de 275, 300, 325 e 350°C, variando as pressões parciais de CO₂ entre de 4,1 e 32,4 kPa e de H₂ entre 25,3 e 75,9 kPa. Com eles, observou-se que o catalisador é mais ativo e seletivo à metanação para maiores pressões de H₂ e menores pressões de CO₂, condições tais que maximizam a TOF_{CH₄}. Acredita-se que o hidrogênio ativado esteja envolvido na etapa mais lenta de formação do CH₄. Altas pressões de CO₂ inibem sua metanação, pois geram (predominantemente por dissociação) maiores quantidades de espécies inativas de CO* que ocupam os sítios de Ru. Por outro lado, a TOF_{CO} é sempre maximada para maiores pressões de CO₂. Verificou-se que, em temperaturas baixas (275 e 300°C), o H₂ suprime a formação e dessorção de espécies de CO adsorvidas. As curvas de seletividade à metanação seguem as mesmas tendências da TOF_{CH₄}, otimizadas para maiores pressões de H₂ e menores pressões de CO₂.

O aumento da temperatura leva ao aumento das taxas intrínsecas de todos os produtos, porém diminui a seletividade à metanação, pois favorece a dessorção de CO*; a TOF_{CO} aumenta múltiplas vezes mais que a TOF_{CH₄}. A 325°C, constatou-se a extinção do efeito inibitório do H₂ na formação de CO(g), a qual torna-se totalmente independente do H₂. Averiguou-se um comportamento consistente das curvas cinéticas de taxas intrínsecas de metano entre 275 e 350 °C, sem evidências de alterações mecanísticas em sua formação. A 350°C, o hidrogênio passa a favorecer a formação de CO por meio da ocorrência das reações que envolvem decomposição das espécies bicarbonato e formiato sobre o suporte e interface, em acordo com observações de DRIFTS e princípios teorizados pela Termodinâmica. O aumento da temperatura e as interações cinético-mecanísticas entre as espécies superficiais de fato sucedem-se de forma a favorecer a reação reversa de deslocamento gás-água (que leva a CO(g) e H₂O(g)). Com dados cinéticos obtidos para razão H₂/CO₂ estequiométrica e empregando o modelo de lei de potências, obteve-se uma energia aparente de ativação para a metanação igual a 68 kJ/mol e ordens aparentes de reação para o H₂ e CO₂ iguais a 0,5 e -0,2, respectivamente.

Por meio de modelagem mecanística desenvolvida conforme a teoria cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, resultados da DRIFTS e estimação de parâmetros, concluiu-se sistematicamente que o mecanismo predominante que leva à formação de CH_4 a partir do CO_2 envolve a adsorção dissociativa do mesmo, gerando a espécie CO linearmente adsorvida sobre Ru^0 , a qual é hidrogenada aos intermediários HCO^* , CH^* , CH_2^* , CH_3^* e finalmente a $\text{CH}_4(\text{g})$. Em termos físicos, fenomenológicos e estatísticos, o modelo IA apresentou o melhor desempenho, portanto há fortes evidências de que suas hipóteses sobre a etapa mais lenta estejam minimamente satisfatórias.

A rota mecanística bicarbonato-formiato- CO não parece gerar especificamente o intermediário CO linearmente adsorvido sobre o Ru^0 , já que não forneceu resultados plausíveis de modelagem das taxas intrínsecas de $\text{CH}_4(\text{g})$. Entretanto, como mencionado anteriormente, tal rota deve contribuir para a formação de $\text{CO}(\text{g})$ por meio de reações discutidas na Seção 4.2. Ressalta-se novamente que a formação de $\text{CO}(\text{g})$ ocorre pela dessorção de espécies de CO^* oriundas tanto da dissociação do CO_2 sobre o Ru^0 quanto da rota bicarbonato-formiato- CO que ocorre no suporte e interface metal-suporte.

Por fim, acredita-se que uma reavaliação dos erros experimentais seja necessária para que se verifique a real capacidade de os modelos descrevê-los adequadamente e evite efeitos numéricos comprometedores na determinação das matrizes de covariâncias paramétricas. É possível que os erros experimentais foram avariados pelo procedimento de correção dos efeitos de desativação, prejudicando assim a minimização da F_{obj} pelos modelos, especialmente em maiores temperaturas, nas quais a desativação relativa foi maior. Sugere-se que a aleatoriedade da execução dos experimentos pudesse ter sido maior e evitado possíveis interferências instrumentais de um experimento sobre outro.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES DE PESQUISAS FUTURAS

- Avaliar espectroscópica, cinética e mecanisticamente o efeito da mudança do tamanho médio de partícula metálica de rutênio, sintetizando catalisadores com distribuições dimensionais uniformes;
- Sintetizar um catalisador com sítios metálicos de ótima adsorvidade, evitando a formação de espécies inativas de CO (fortemente adsorvidas por ligações múltiplas sobre os átomos superficiais), advindas do CO₂ por adsorção dissociativa e/ou decomposição de formiato. Deseja-se formar a espécie CO linearmente adsorvida, a qual reativa para hidrogenação e é intermediária direta na formação de metano e provavelmente de outros hidrocarbonetos. A utilização de materiais semicondutores, metais promotores e partículas constituídas por ligas metálicas intersticiais ou substitucionais talvez resulte em catalisadores eficientes, possuindo propriedades eletrônicas, superficiais e adsorvidas interessantes para a hidrogenação do CO₂.
- Investigar a extensão da influência das interações metal-suporte (por TPD, TPR, TPSR) as quais enfraquecem a adsorção no metal e podem levar à formação do intermediário reativo CO linearmente adsorvido em maior grau de cobertura;
- Estudar catalisadores, cinética, mecanismos e seletividade em reações de acoplamento C-C derivadas da hidrogenação catalítica do CO₂ para formação de hidrocarbonetos superiores, variando parâmetros operacionais e experimentais e atingindo maiores conversões;
- Averiguar se o modelo LHHW IA é válido para regime de reator não-diferencial e se é representativo da produção de outros compostos oriundos da hidrogenação catalítica do CO₂;
- Redefinir mais rigorosamente a fração de sítios ocupados por espécies de CO* inativas, assumindo a hipótese do estado pseudo-estacionário, estabelecendo o balanço e usando a aproximação de série de Taylor para linearização da expressão com relação aos sítios vazios;
- Estudar catalisadores, cinética, mecanismos e seletividade para a reação de hidrogenação catalítica do CO₂ visando à produção de metanol;
- Estudar processos de eletroredução e fotoredução do CO₂ para produção de compostos de maior valor agregado em geral.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLÓ, S.; BERRUECO, C.; MONTANÉ, D. High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel* 113 (2013) 598–609.

AKAMARU, S.; SHIMAZAKI, T.; KUBO, M.; ABE, T. Density functional theory analysis of methanation reaction of CO₂ on Ru nanoparticle supported on TiO₂ (101). *Applied Catalysis A: General* 470 (2014) 405–411.

ALBERTON, A. A. Estimação de Parâmetros e Planejamento de Experimentos: Estudo de Incertezas e Funções de Informação. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro, 2010.

ALMEIDA, K. C. Estudo da Cinética da Reação de Hidrogenação do CO₂ para Produção de Metano. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense (UFF). Niterói- RJ, 2017.

ALVES, L. M. N. C. Produção de Gás Natural a partir da hidrogenação de misturas gasosas contendo altos teores de CO₂, utilizando-se catalisadores metálicos suportados em zircônia. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal Fluminense (UFF). Niterói- RJ, 2016.

ASHOK, J.; ANG, M. L.; KAWI, S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. *Catalysis Today* 281 (2017) 304–311.

AVANESIAN, T.; GUSMÃO, G. S.; CHRISTOPHER, P. Mechanism of CO₂ reduction by H₂ on Ru(0001) and general selectivity descriptors for late-transition metal catalysts. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 86–96.

AZIZ, M. A. A.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S; MUKTI, R. R.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; SAZEGAR, M. R. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 359–368.

AZIZ, M. A. A.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S; AHMAD, A. CO₂ Methanation over Heterogeneous Catalysts: Recent Progress and Future Prospects. *Green Chem.*, 2015, 17, 2647–2663

BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; HUTCHINGS, G.; DIMITRATOS, N.; WELLS, P.; GIBSON, E.; JONES, W.; BROOKS, C.; MORGAN, D.; LALEV, G. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 133–146.

BEBELIS, S.; KARASALI, H.; VAYENAS, C. G. Electrochemical promotion of CO₂ hydrogenation on Rh/YSZ electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(8): 1127–1133.

BARTHOLOMEW, C. H.; PANNELL, R. B. The Stoichiometry of Hydrogen and Carbon Monoxide Chemisorption on Alumina- and Silica-Supported Nickel. *Journal of Catalysis* 65, 390-401 (1980).

BERTHOUD, R.; DELICHERE, P; GAJAN, D.; LUKENS, W.; PELZER, K.; BASSET, J. M.; CANDY, J. P.; COPERET, C. Hydrogen and oxygen adsorption stoichiometries on silica supported ruthenium. *Journal of Catalysis* 260 (2008) 387–391.

BRAGA, A. H. Catalisadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma à vapor do etanol: propriedades de oxi-redução na resistência à deposição de carbono. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). São Carlos-SP, 2012.

BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and Technology*. Second Edition. Oxford, Clarendon Press, 1987.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catalysis Today* 77 (2003) 299-314.

CHEN, Y. M.; CHEN, C. A.; YEH, C. N.; CHI, J. K.; HUANG, Y. S.; TSAI, D. S.; TIONG, K. K. (301) and (101) RuO₂ twins on nanostructural rutile TiO₂ template. *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 544–549.

CHORKENDORFF, I; NIEMANTSVERDRIET, J.W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 2003 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

CORDEIRO, L. Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma à vapor do ácido acético. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). São Carlos-SP, 2012.

DANACI, S.; PROTASOVA, L.; LEFEVERE, J.; BEDEL, L.; GUILLET, R.; MARTY, P. Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts. *Catalysis Today* 273 (2016) 234–243.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch Synthesis: Current Mechanism and Futuristic Needs. *Fuel Processing Technology* 71 (2001), 157–166.

DEKKER, F. H. M.; BLIEK, A. Analysis of mass and heat transfer in transient experiments over heterogeneous catalysts. *Chemical Engineering Science*, Vo 50, No. 22, pp. 3573–3580, 1995.

DEUTSCHMANN, O.; KNOZINGER, H.; KOCHLOEFL, K.; TUREK, T. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. (2009) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

DREYER, J. A. H.; LI, P.; ZHANG, L.; BEH, G. H.; ZHANG, R.; SIT, P. H. L.; TEOH, W. Y. Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 219 (2017) 715–726.

DUYAR, M. S.; RAMACHANDRAN, A.; WANG, C.; FARRAUTO, R. J. Kinetics of CO₂ methanation over Ru/ γ -Al₂O₃ and implications for renewable energy storage applications. *Journal of CO₂ Utilization* 12 (2015) 27–33.

ETOGAS GmbH. CO₂ Reutilization in Industrial Projects – State of Art and Realization of Concrete Projects for the Production of Renewable Methane and Solid Products Based on CO₂. Regatec, Emrs Spring Meeting, 2015.

FALBO, L.; MARTINELLI, M.; VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; BASSANO, C.; DEIANA, P. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 225 (2018) 354–363.

FERRIN, P.; KANDOI, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surface Science* 606 (2012) 679–689.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.

FOGLER, H. S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*, 4ª edição. LTC, 2009.

FRONTERA, P.; MACARIO, A.; FERRARO, M.; ANTONUCCI, P. Supported Catalysts for CO₂ Methanation: A Review. *Catalysts* 2017, 7, 59; doi:10.3390/catal7020059.

GABARINO, G.; BELLOTTI, D.; FINOCCHIO, E.; MAGRISTRI, L.; BUSCA, G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study. *Catalysis Today* 277 (2016) 21–28.

GAO, J.; WANG, Y.; PING, Y.; HU, D.; XU, G.; GU, F.; SU, F. A Thermodynamic Analysis of Methanation Reactions of Carbon Oxides for the Production of Synthetic Natural Gas. *RSC Advances*, v. 2, n. 6, p. 2358, 2012.

GOMES, E. del V.; RONCANCIO-AMAYA, S.; AVALLE, L. B.; LINARES, D. H.; GIMENEZ, M. C. DFT study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on metals surfaces. *Applied Surface Science* 420 (2017) 1–8.

GOTZ, M.; KOSH, A. M.; GRAF, F. State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications. International Gas Union Research Conference, Copenhagen, 2014. Paper Code: TO5-4, Abstract ID: 325.

GHAIB, K.; NITZ, K.; BEN-FARES, F. Chemical Methanation of CO₂: A Review. *ChemBioEng Rev* 2016, 3, No. 6, 266–275.

GRAÇA, I.; GONZÁLEZ, L. V.; MACARIZA, M. C.; FERNANDES, A.; HENRIQUES, C.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, M. F. CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 101–110.

GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Hydrogenation of CO₂ on carbon-supported nickel and cobalt. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 29, No. 1, 93–99 (1985).

GUO, X.; TRAITANGWONG, A.; HU, M.; ZUO, C.; MEEYOO, V.; PENG, Z.; LI, C. Carbon Dioxide Methanation over Nickel-Based Catalysts Supported on Various Mesoporous Material. *Energy Fuels* 2018, 32, 3681–3689.

HAUKKA, S.; LAKOMAA, E.-L.; SUNTOLA, T. Adsorption controlled preparation of heterogeneous catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 120. 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

HU, B.; GUILD, C.; SUIB, S. L. Thermal, electrochemical, and photochemical conversion of CO₂ to fuels and value-added products. *Journal of CO₂ Utilization* 1 (2013) 18–27.

HUBBLE, R. A.; LIM, J. Y.; DENNIS, J. S. Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/γ-Al₂O₃ catalyst. *Faraday Discuss.*, 2016, 192, 529–544

JADHAV, S. G.; VAIDYA, P. D.; BHANAGE, B. M.; JOSHI, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design* 92 (2014). 2557–2567.

KARELOVIC, A.; RUIZ, P. Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 301, p. 141-153, 2013.

KESAVAN, J. K.; LUISETTO, I.; TUTI, S.; MENEGHINI, C.; BATTOCCHIO, C.; IUCCI, G. Ni supported on YSZ: XAS and XPS characterization and catalytic activity for CO₂ methanation. *J. Mater. Sci.* (2017) 52:10331–10340.

KOSCHANY, F.; SCHLERETH, D.; HINRICHSEN, O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)_x. *Applied Catalysis B: Environmental* 181 (2016) 504–516.

KRAMER, M.; STOWE, K.; DUISBERG, M.; MULLER, F.; REISER, M.; STICHER, S.; et al. The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst. *Appl. Catal.* 2009; 369: 42e52.

KUNERT, R.; et al. *Processamento Primário de Petróleo. Recursos Humanos, Universidade Petrobrás, Escola de Ciência e Tecnologia E&P, 2007.*

KUSAMA, H.; OKABE, K.; KAZUHIRO, S.; ARAKAWA, H. Hydrogenation to Ethanol over Promoted Rh/SiO₂ Catalysts. *Catalysis Today* 28 (1996) 261-266.

KUSMIERZ, M. Kinetic study on carbon dioxide hydrogenation over Ru/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* 137 (2008) 429–432.

KWAK, J. H.; KOVARIK, L.; SZANYI, J. CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.* 2013, 3, 2449–2455.

LE, T. A.; KIM, M. S.; LEE, S. H.; KIM, T. W.; PARK, E. D. CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catalysis Today* 293–294 (2017) 89–96.

LEFEBVRE, J; TRUDEL, N.; BAJOHR, S.; KOLB, T. A study on three-phase CO₂ methanation reaction kinetics in a continuous stirred-tank slurry reactor. *Fuel* 2017 (2018) 151-159.

LIM, J. Y.; McREGOR, J.; SEDERMAN, A. J.; DENNIS, J. S. Kinetic studies of CO₂ methanation over a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst using a batch reactor. *Chemical Engineering Science* 141 (2016) 28–45.

LIU, H.; ZOU, X.; WANG, X.; LU, X.; DING, W. Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry* 21(2012)703–707.

LIU, J.; LI, R.; GUO, M.; TAO, H.; SUN, D.; ZONG, C.; LIU, C.; FU, FENGZHI. Study of the thermal degradation of benzene-containing glycerol carbonate derivatives by a combined TG-FTIR and theoretical calculation. *Termochimica Acta*, v. 654, p.179-185, 2017.

LIU, Y.; HUANG, B.; DAI, Y.; ZHANG, X.; QIN, X.; JIANG, M.; WHANGBO, M. Selective ethanol formation from photocatalytic reduction of carbon dioxide in water with BiVO₄ photocatalyst. *Catalysis Communications* 11 (2009) 210–213.

MAATMAN, R.; HIEMSTRA, S. A Kinetic Study of the Methanation of CO₂ over Nickel-Alumina. *Journal of Catalysis* 62, 349-356 (1980).

MANJAKKAL, L.; CVEJIN, K.; KULAWIK, J.; ZARASKA, K.; SZWAGIERCZAK, D.; STOJANOVIC, G. Sensing mechanism of RuO₂-SnO₂ thick film pH sensors studied by potentiometric method and electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 759 (2015) 82–90.

MARTIN, N. M.; VELIN, P.; SKOGLUNDH, M.; BAUER, M.; CARSSON, P. A. Catalytic hydrogenation of CO₂ to methane over supported Pd, Rh and Ni catalysts. *The Royal Society of Chemistry* 2017. *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 1086–1094.

MARWOOD, M.; DOEPPER, R.; PRAIRIE, M.; RENKEN, A. Transient Drift Spectroscopy for the Determination of the Surface Reaction Kinetics of CO₂ Methanation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 49, No. 24A, pp. 4801-4809, 1994.

MARWOOD, M.; DOEPPER, R.; RENKEN, A. In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions: the catalytic hydrogenation of CO₂. *Applied Catalysis A: General* 151 (1997) 223-246.

MIGUEL, C.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Intrinsic kinetics of CO₂ methanation over an industrial nickel-based catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* 25 (2018) 128–136.

MIGUEL, C. V.; SORIA, M. A.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Direct CO₂ hydrogenation to methane or methanol from post-combustion exhaust streams – a thermodynamic study, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 22 (2015) 1–8.

MIGUEL, C. V.; SORIA, M. A.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. A sorptive reactor for CO₂ capture and conversion to renewable methane. *Chemical Engineering Journal* 322 (2017) 590–602.

MIHET, M.; LAZAR, M. D. Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catalysis Today*, 2016.

MONTENEGRO, D. L. Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN). Natal-RN, 2013.

MOROYAMA, H.; TSUDA, Y.; ASAKOSHI, T.; MASITAH, H.; OKANISHI, T.; MATSUI, T.; EGUCHI, K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 178–184.

MÜLLER, K.; FLEIGE, M.; RACHOW, F.; SCHMEIßER, D. Sabatier based CO₂ methanation of flue gas emitted by conventional power plants, *Energy Procedia* 40 (2013) 240–248.

NEWKIRK, A. E.; McKEE, D. W. Thermal decompositions of Rhodium, Iridium and Ruthenium Chlorides. *Journal of Catalysis* 11, 370-377 (1968).

OKAL, J.; ZAWADZKI, M.; KEPINSKI, L.; KRAJCZYK, L.; TYLUS, W. The use of hydrogen chemisorption for the determination of Ru dispersion in Ru/ γ -alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General* 319 (2007) 202–209.

OUZGHIR, F.; ALLALI, N.; QUIROGA, J. M.; RODRÍGUEZ-BARROSO, M. R. TG-FTIR analysis on pyrolysis and combustion of marine sediment. *Infrared Physics & Technology*, v. 78, p. 268-274, 2016.

PAN, Q.; PENG, J.; SUN, T.; WANG, S.; WANG, S. Insight into the reaction route of CO₂ methanation: Promotion effect of medium basic sites. *Catalysis Communications* 45 (2014) 74–78.

PANAGIOTOPOULOU, P. Hydrogenation of CO₂ over supported noble metal catalysts. *Applied Catalysis A, General* 542 (2017) 63-70.

PANAGIOTOPOULOU, P. Methanation of CO₂ over alkali-promoted Ru/TiO₂ catalysts: II. Effect of alkali additives on the reaction pathway. *Applied Catalysis B: Environmental* 236 (2018) 162–170.

PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARITES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Applied Catalysis A: General* 344 (2008) 45–54.

PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARITES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 470–478.

PANAGIOTOPOULOU, P.; KONDARITES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Mechanistic aspects of the selective methanation of CO over Ru/TiO₂ catalyst. *Catalysis Today* 181 (2012) 138–147.

PANAGIOTOPOULOU, P.; VERYKIOS, X. E. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 5058–5068.

PANAGIOTOPOULOU, P.; VERYKIOS, X. E. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalysts: Effect of Metal Crystallite Size on the Nature of Active Surface Species and Reaction Pathways. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 5058–5068.

PEEBLES, D. E., GOODMAN, D. W., WHITE, J. M., *J. Phys. Chem.* 87, 4378 (1983).

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today* 34 (1997) 281-305.

PEREIRA, V. G. F. Conversão de etanol a produtos de maior valor agregado sobre óxidos de nióbio e zircônio modificados. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro-RJ, 2018.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N. R.; LANSARIN, M. A.; Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalyst for CO₂ reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 303, 2, 234-244, 2006.

Plataforma online da Pré-Sal Petróleo S.A. Disponível em: http://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/conteudo/Comunica%C3%A7%C3%A3o/Conte%C3%BAdo%20T%C3%A9cnico/IBP_Seminario_sobre_gas_Oswaldo_Pedrosa_27_07_2016.pdf. Acesso em 05/07/2017.

PRAIRIE, M. R.; RENKEN, A.; HIGHFIELD, J. G.; THAMPI, K. R.; GRATZEL, M. A. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of CO₂ Methanation on Supported Ruthenium. *Journal of Catalysis* 129, 130-144 (1991).

RAY, K.; DEO, G. A potential descriptor for the CO₂ hydrogenation to CH₄ over Al₂O₃ supported Ni and Ni-based alloy catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 218 (2017) 525–537.

RAZZAQ, A.; SINHAMAHAPATRA, A.; KANG, T.; GRIMES, C. A.; YU, J.; IN, S. Efficient solar light photoreduction of CO₂ to hydrocarbon fuels via magnesio thermally reduced TiO₂ photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 215 (2017) 28–35.

Relatório da Energy Information Administration, Office of Oil and Gas. Natural Gas Processing: The Crucial Link Between Natural Gas Production and Its Transportation to Market. January, 2006. Disponível em: https://www.eia.gov/pub/oil_gas/natural_gas/feature_articles/2006/ngprocess/ngprocess.pdf.

REN, J.; GUO, H.; QUIN, J. Y. Z.; LIN, J.; LI, Z. Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory. *Applied Surface Science* 351 (2015) 504–516.

RECHNITZ, G. A.; GOODKIN, S. C. Some Properties of Ruthenium (III) and (IV) in Acid Solution. *Platinum Metals Rev.*, 1963, 7, (1), 25-29.

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. The Stoichiometries of H₂ and CO Adsorptions on Cobalt: Effects of Support and Preparation. *Journal of Catalysis* 85,63-77 (1984).

RODRIGUES, C. P. Oxidação parcial do etanol em monolito com catalisadores de cobre e cobalto. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Rio de Janeiro-RJ, 2009.

RÖNSCH, S.; KÖCHERMANN, J.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S. Global Reaction Kinetics of CO and CO₂ Methanation for Dynamic Process Modeling. *Chem. Eng. Technol.* 2016, 39, No. 2, 208–218.

RÖNSCH, S.; SCHNEIDER, J.; MATTHISCHKE, S.; SCHLÜTER, M.; GÖTZ, M.; LEFEBVRE, J.; PRABHAKARAN, P.; BAJOHR, S. Review on methanation – from fundamentals to current projects. *Fuel*, v. 166, p. 276-296, 2016.

SABATIER, P.; SENDERENS J-B. Nouvelles Synthèses du Mèthane. Des comptes rendus des séances l'académie des Sci. Paris: Guthier-Villars; 1902. p. 514–518.

SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products - A review and potential future developments. *Journal of CO₂ Utilization* 5 (2014) 66–81.

SCHLEXER, F.; CHEN, H. Y. T.; PACCHIONI, G. CO₂ Activation and Hydrogenation: A Comparative DFT Study of Ru₁₀/TiO₂ and Cu₁₀/TiO₂ Model Catalysts. *Catal Lett* (2017) 147:1871–1881.

SCHMAL, M. *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. Springer, 2016.

SCHWAAB, M.; PINTO, J.C. *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SHARMA, S.; HU, Z.; ZHANG, P.; MCFARLAND, E. W.; METIU, H. CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *Journal of Catalysis* 278 (2011) 297–309.

SHUSTERMAN, G. P.; SHUSTERMAN, A. J. Teaching Chemistry with Electron Density Models. *Journal of Chemical Education*, 74(7), 771-775 (1997). Disponível em: <https://www.reed.edu/chemistry/alan/ED/JCE/figlist.html#anchor6681875>.

SILVA, D. C. D.; LETICHEVSKY, S.; BORGES. L. E. P.; APPEL, L. G. The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 8923- 8928.

SOLYMOSI, F.; ERDOHELYI, A. Hydrogenation of CO₂ to CH₄ over Alumina-supported Noble Metals. *Journal of Molecular Catalysis* 8 (1980) 471 – 474.

SOLYMOSI, F.; ERDOHELYI, A.; KOCSIS, M. Surface Interaction between H₂ and CO₂ on Rh/Al₂O₃ Studied by Adsorption and Infrared Spectroscopic Measurements. *JOURNAL OF CATALYSIS* 65, 428-436 (1980).

SOLYMOSI, F., ERDOHELYI, A., BANSAGI, T. Methanation of CO₂ on Supported Rhodium Catalyst. *Journal of Catalysis* 68, 371 (1981).

SOLYMOSI, F.; RASKÓ, J. An Infrared Study of the Influence of CO Adsorption on the Topology of Supported Ruthenium. *Journal of Catalysis* 15, 107-119 (1989).

SONG, H.; YIAN, J.; ZHAO, J.; CHOU, L. Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La₂O₃ Catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31: 21–23.

SOUZA, F. T. C. Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, da Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Maceió-AL, 2015.

SU, X.; XU, J.; LIANG, B.; DUAN, H.; HOU, B.; HUANG, Y. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of Energy Chemistry* 25 (2016) 553–565.

SUZUKI, T.; OGATA, T.; TANAKA, M.; KOBAYASHI, T.; SHIWAKU, H.; YAITA, T.; NARITA, H. Speciation of Ruthenium (III) Chloro Complexes in Hydrochloric Acid Solutions and Their Extraction Characteristics with an Amide-Containing Amine Compound. *Metals* 2018, 8, 558; doi:10.3390/met8070558.

SWALUS, C.; JACQUEMIN, M.; POLEUNIS, C.; BERTRAND, P.; RUIZ, P. CO₂ methanation on Rh/γ-Al₂O₃ catalyst at low temperature: “In situ” supply of hydrogen by Ni/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 41– 50.

TADA, S.; KIKUCHI, R. Mechanistic study and catalyst development for selective carbon monoxide methanation. *The Royal Society of Chemistry, Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 3061–3070.

TADA, S.; KIKUCHI, R.; TAKAGAKI, A.; SUGAWARA, T.; OYAMA, S. URASAKI, K.; SATOKAWA, S. Study of Ru Ni/TiO₂ catalysts for selective CO methanation. *Applied Catalysis B: Environmental* 140– 141 (2013) 258– 264.

TADA, S.; MINORI, D.; OTSUKA, F.; KIKUCHI, R.; OSADA, K.; AKIYAMA, K.; SATOWAKA, S.; Effect of Ru and Ni ratio on selective CO methanation over Ru–Ni/TiO₂. *Fuel* 129 (2014) 219–224.

TADA, S.; SHIMIZU, T.; KAMEYAMA, H.; HANEDA, T.; KIKUCHI, R. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 5727-5531.

VANCE, C. K.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of carbon dioxide on group VIII metals. III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel. *Applied Catalysis*, 7 (1983) 169-177

WANG, Y.; WU, R.; ZHAO, Y. Effect of ZrO₂ promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases. *Catal. Today* 2010; 158: 470e4.

WANG, W.; GONG, J. Methanation of Carbon Dioxide: An Overview. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2011, 5(1): 2–10.

WANG, X.; HONG, Y.; SHI, H.; SZANYI, J. Kinetic modeling and transient DRIFTS–MS studies of CO₂ methanation over Ru/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 343 (2016) 185–195.

WANG, H.; REN, F.; LIU, C.; SI, R.; YU, D.; PFEFFERLE, L. D.; HALLER, G. L.; CHEN, Y. CoSO₄/SiO₂ catalyst for selective synthesis of single-walled carbon nanotubes: effect of catalyst calcination. *Journal of Catalysis*, 300, 91-101, 2013.

WEATHERBEE, G. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: I. Specific Activity of Ni/SiO₂. *Journal of Catalysis* 68, 67-76 (1981).

WEATHERBEE, G. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: II. Kinetics and Mechanism of CO₂ Hydrogenation on Nickel. *Journal of Catalysis* 77, 460-472 (1982).

WEATHERBEE, G. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of CO₂ on Group VIII Metals: IV. Specific Activities and Selectivities of Silica-Supported Co, Fe, and Ru. *Journal of Catalysis* 87, 352-362 (1984).

WU, H. C.; CHANG, Y. C.; WU, J. H.; LIN, J. H.; LIN, I. K.; CHEN, C. S. Methanation of CO₂ and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO₂ catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 4154–4163. The Royal Society of Chemistry 2015.

XU, J. G., FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water–gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE* (1989) J.35, 88–96.

XU, J.; SU, X.; DUAN, H.; HOU, B.; LIN, Q.; LIU, X.; PAN, X.; PEI, G.; GENG, H.; HUANG, Y.; ZHANG, T. Influence of pretreatment temperature on catalytic performance of rutile TiO₂-supported ruthenium catalyst in CO₂ methanation. *Journal of Catalysis* 333 (2016) 227–237.

YOUNAS, M.; KONG, L. L.; BASHIR, M. J. K.; NADEEM, H.; SHEHZAD, A.; SETHUPATHI, S. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy Fuels* 2016, 30, 8815–8831.

YUAN, L.; XU, Y. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. *Applied Surface Science* 342 (2015) 154–167.

ZHANG, S. T.; YAN, H.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Hydrogenation mechanism of carbon dioxide and carbon monoxide on Ru(0001) surface: a density functional theory study. *RSC Adv.*, 2014, 4, 30241–30249.

ZHAO, Y.; LIU, X.; HAN, Y. Microporous carbonaceous adsorbents for CO₂ separation via selective adsorption. *The Royal Society of Chemistry. RSC Adv.*, 2015, 5, 30310–30330.

ZHENG, J.; WANG, C.; CHU, W.; ZHOU, Y.; KOHLER, K. CO₂ Methanation over Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Mechanistic Studies by in situ Infrared Spectroscopy. *ChemistrySelect* 2016, 1, 3197 – 3203. 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

ZHOU, G.; LIU, H.; CUI, K.; JIA, A.; HU, G.; JIAO, Z.; LIU, Y.; ZHANG, X. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Applied Surface Science* 383 (2016) 248–252.

ZHOU, R.; RUI, N.; FAN, Z.; LIU, C. Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 22017 – 22025.

CAPÍTULO 8 – APÊNDICES

APÊNDICE A - Teste de Detecção de Limitação no Transporte Externo

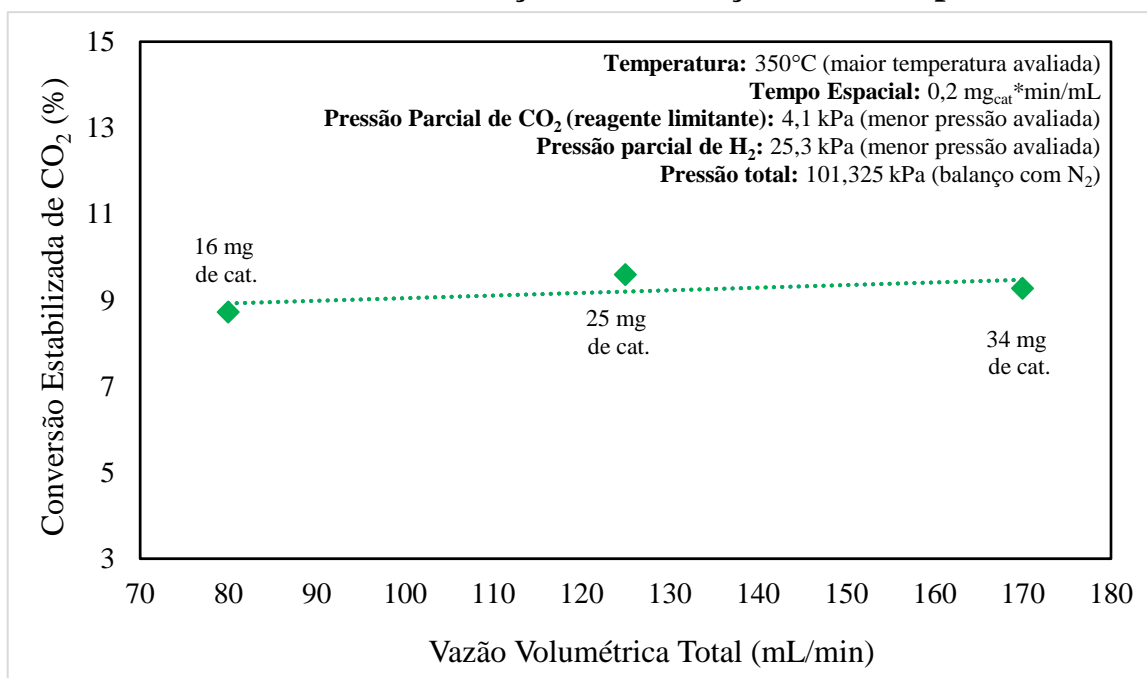


Figura A.1: Teste de detecção de limitação difusional externa após estabilização da conversão durante uma noite em cada condição.

Sob regime cinético de transformação catalítica, a conversão do reagente limitante não varia com a vazão num sistema com temperatura e tempo espacial constantes. Para vazões iguais ou superiores a 80 mL/min, pressões parciais de CO₂ e H₂ iguais a 4,1 e 25,3 kPa, respectivamente (menores pressões parciais testadas neste trabalho), e temperatura de 350°C (maior temperatura avaliada neste trabalho, na qual o catalisador tem maior atividade), conclui-se pela Figura A.1 que não há efeitos de limitação no transporte difusivo externo. Logo, para as temperaturas menores e pressões parciais maiores exploradas neste trabalho, a conclusão é a mesma, pois em menores temperaturas a atividade catalítica é também menor e, em maiores pressões parciais, é proporcionalmente maior a vazão molar de reagentes que efetivamente acessa a superfície do catalisador para equilíbrio das espécies adsorvidas. Adotou-se a vazão volumétrica total de alimentação (reagentes + inerte) constante e igual 125 mL/min em todos os testes catalíticos. Para este parâmetro fluidodinâmico, a espessura da camada limite era pequena e, conseqüentemente, gradientes difusionais foram minimizados. Assegurou-se que o sistema atuou em regime cinético.

APÊNDICE B - Estabilização na Condição Padrão (Fluxo de 4% CO₂, 60% H₂, 36%N₂)

A conversão de CO₂ foi monitorada durante a etapa inicial de densificação e estabilização dos sítios do catalisador na condição padrão e os resultados em cada temperatura são mostrados pela Figura A.2. Como mencionado na seção de metodologia, a conversão foi mantida em valores adequadamente baixos em todas as condições experimentais, de modo que se observasse com clareza os picos cromatográficos do CH₄, CO e H₂O, caracterizasse uma situação aproximada de reator diferencial e evitasse a ocorrência de reações paralelas e formação de produtos indesejados. Diferentemente de ALMEIDA (2017), observou-se neste estágio inicial uma ativação do catalisador com o tempo. Quanto maior a temperatura, mais rapidamente se dava a estabilização.

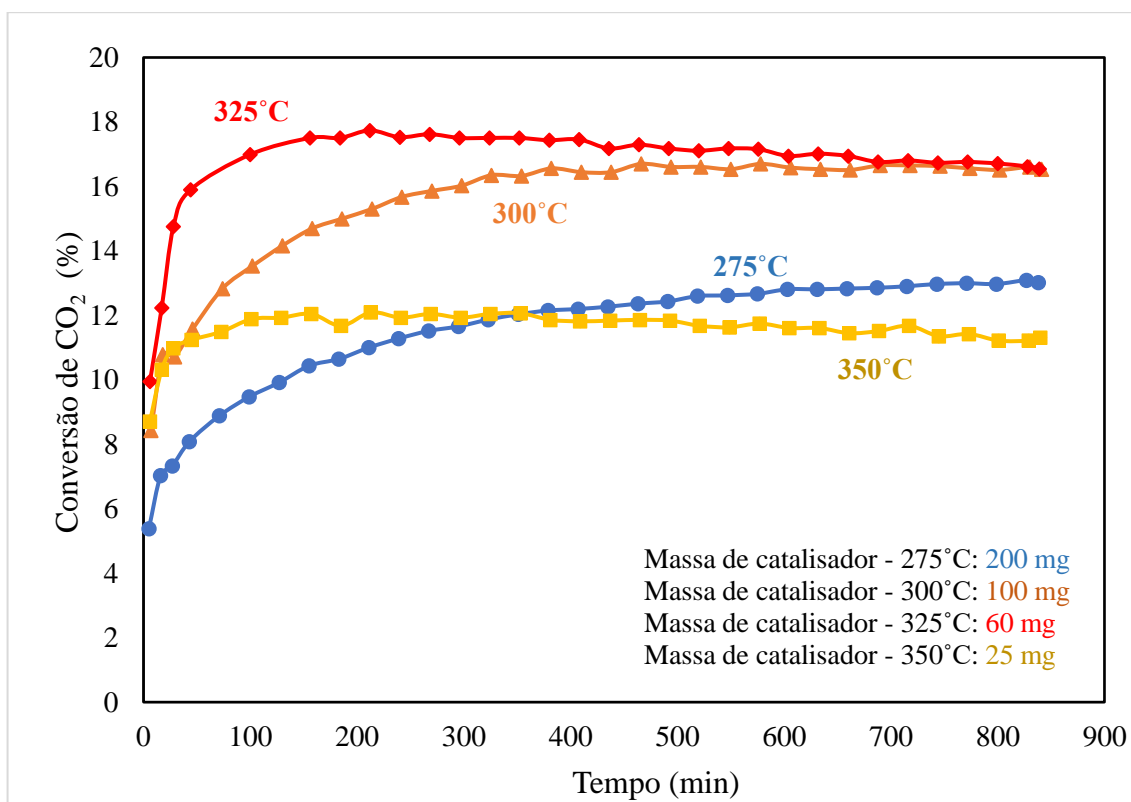


Figura A.2: Evolução da conversão do CO₂ ao longo dos testes catalíticos de estabilização na condição padrão.

As Figuras A.3 e A.4 trazem o comportamento temporal das frações molares dos reagentes/inerte e produtos, respectivamente, durante a estabilização a 275°C. Perfis similares são observadas nas outras temperaturas. Nota-se uma razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ aproximadamente igual a 2, que caracteriza a estequiometria da reação de metanação.

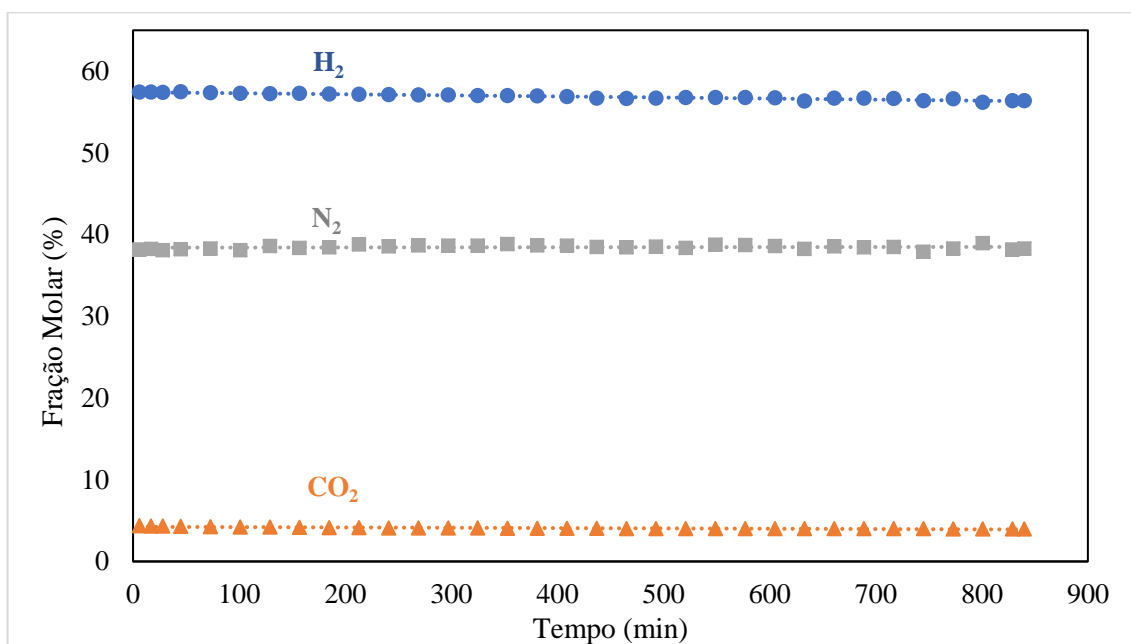


Figura A.3: Evolução das frações molares dos componentes de entrada ao longo da estabilização do catalisador.

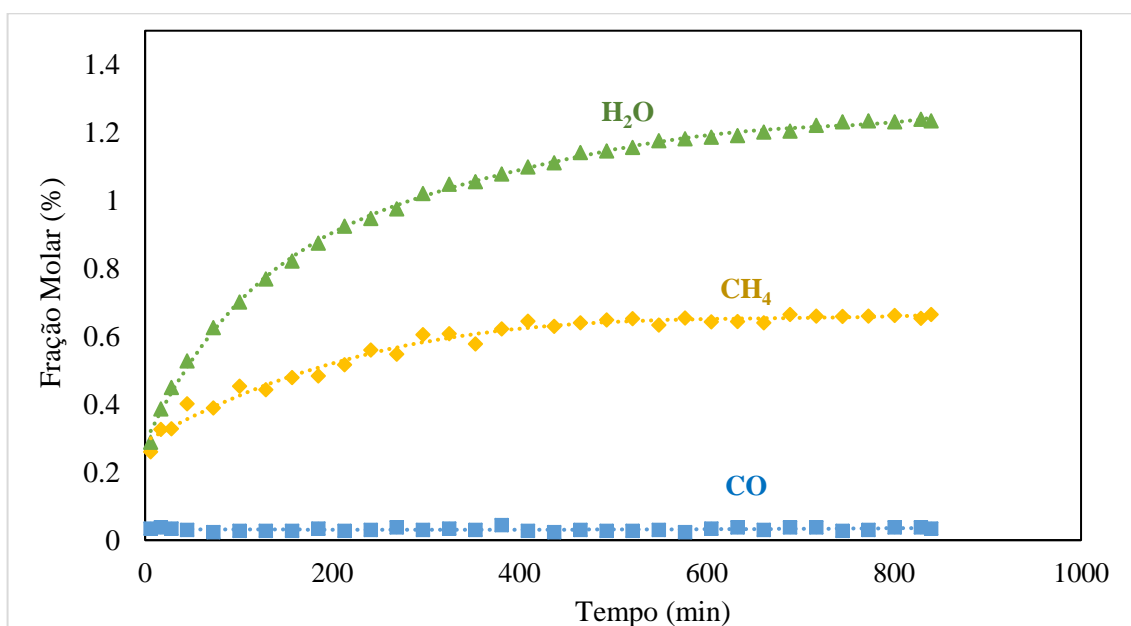
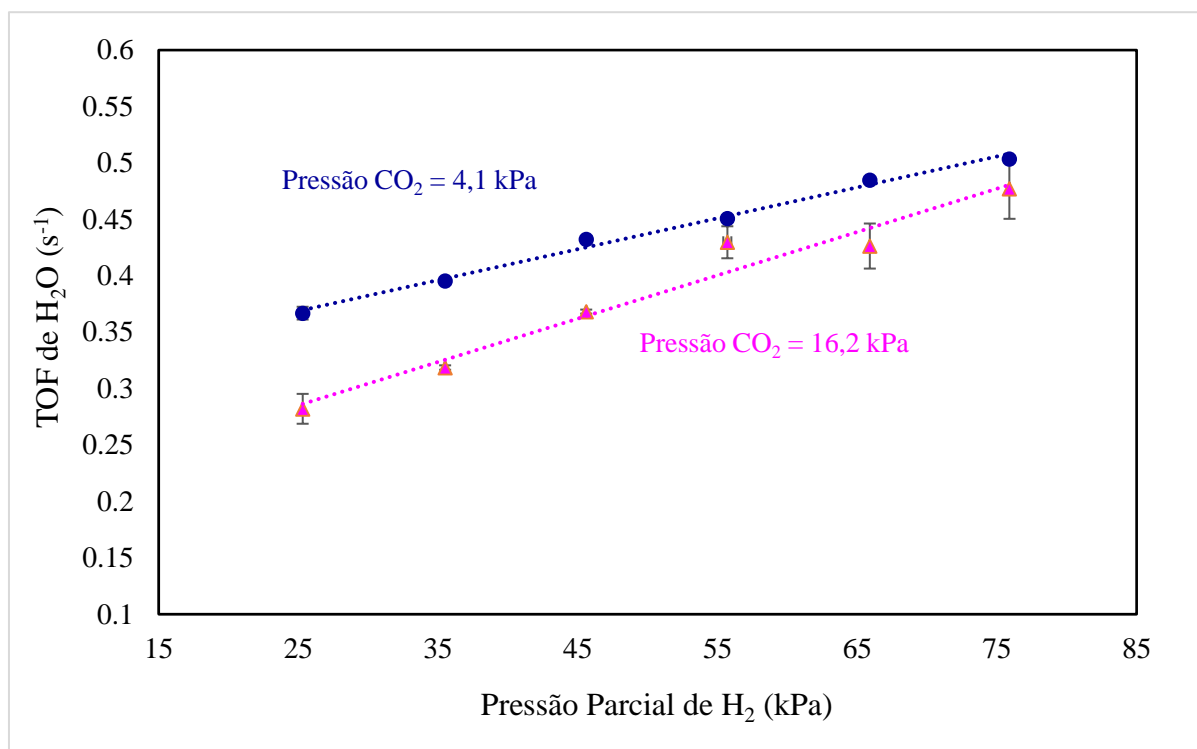
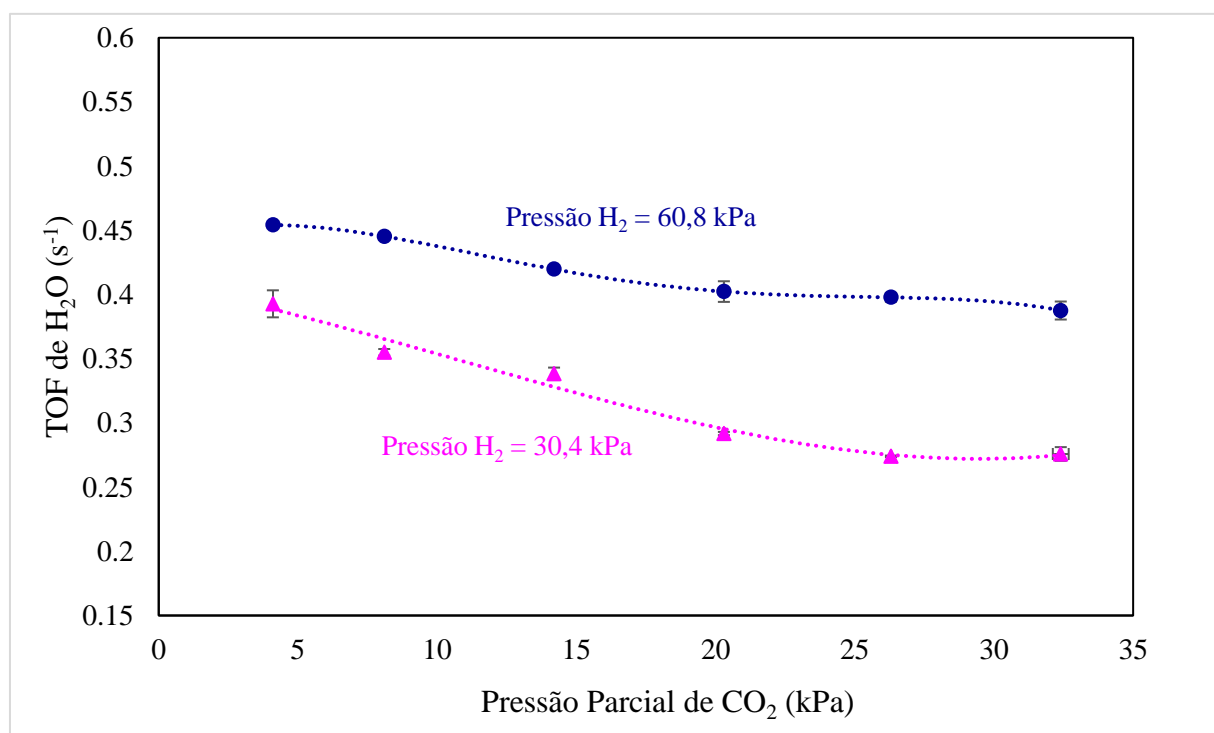


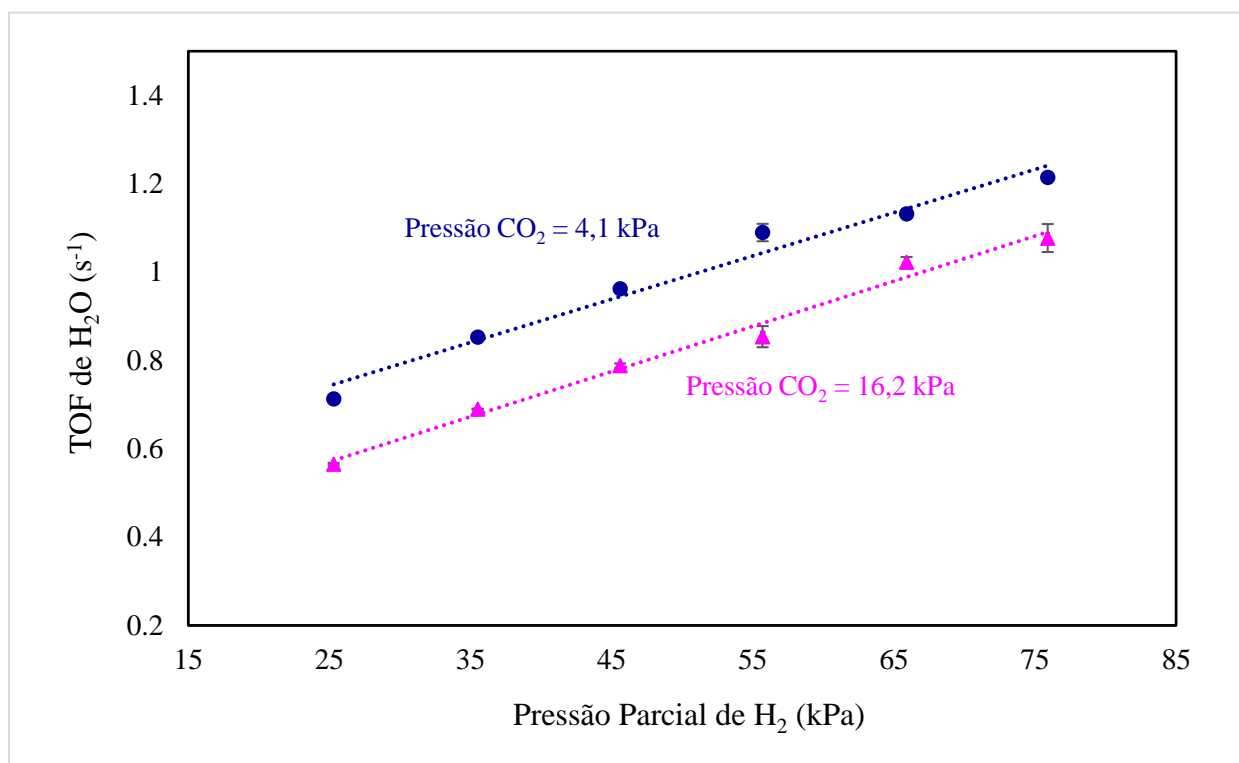
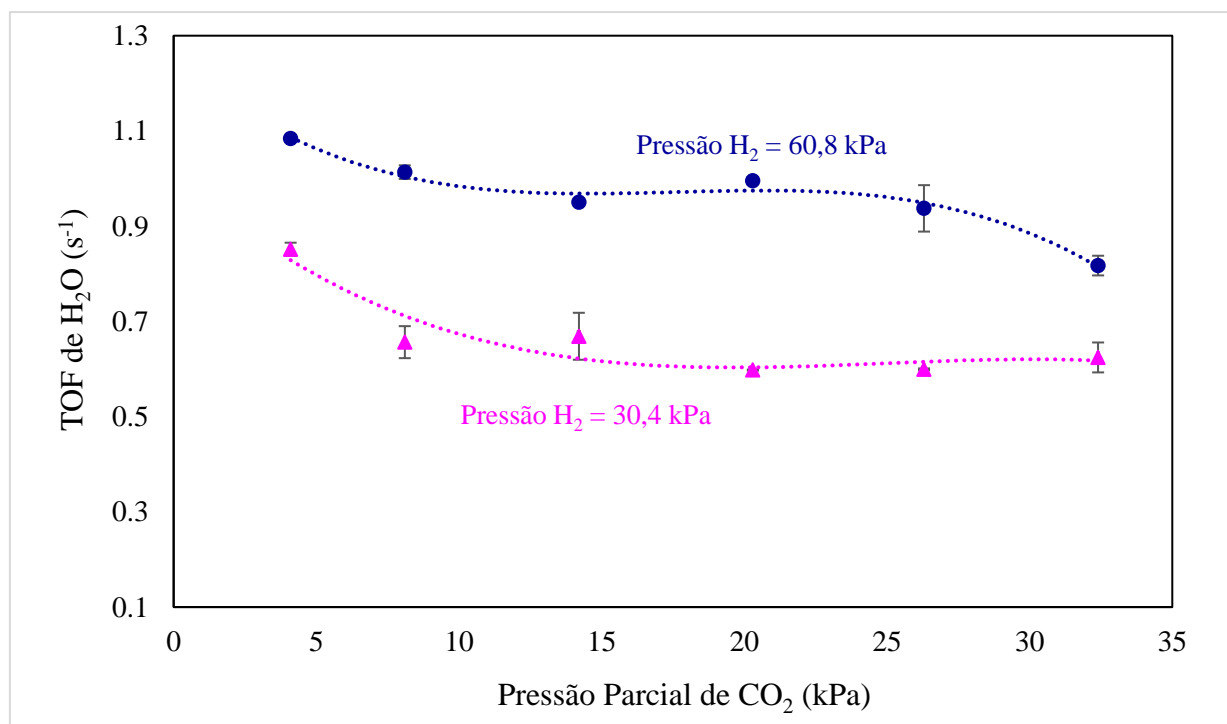
Figura A.4: Evolução das frações molares dos produtos durante a estabilização do catalisador a 275°C.

APÊNDICE C - Taxas Intrínsecas de Formação de Água ($\text{TOF}_{\text{H}_2\text{O}}$)

Em termos de volumétricos de produtividade, pode-se dizer que a H_2O é o produto majoritário do sistema reacional de hidrogenação do CO_2 . Suas taxas intrínsecas de formação são muito superiores às taxas de CH_4 e CO somadas. As curvas cinéticas de $\text{TOF}_{\text{H}_2\text{O}}$ em cada temperatura estão mostradas pelas Figuras A.5 a A.12. Como a água é um co-produto das reações de metanação e reversa de deslocamento gás-água, suas taxas intrínsecas em função das pressões parciais de H_2 e CO_2 exibem comportamentos experimentais um pouco mais complexos, como mostram as seguintes figuras em cada temperatura. De modo geral, a $\text{TOF}_{\text{H}_2\text{O}}$ é maior para maiores P_{H_2} e menores P_{CO_2} . O aumento da temperatura naturalmente acarreta o aumento das taxas.

Em termos cinético-mecanísticos, entende-se que a formação de água se dá pela rápida interação entre hidrogênio ativado, oxigênio e hidroxilas, os quais são gerados em diversas etapas elementares discutadas em seções anteriores. A dissociação do CO_2 sobre as nanopartículas de Ru e interface suporte-Ru é uma etapa elementar geradora de oxigênio atômico adsorvido, o qual é rapidamente hidrogenado, formando hidroxilas. Hidroxilas, por sua vez, são geradas também pela decomposição das espécies de bicarbonato e formiato sobre o suporte e interface suporte-Ru. A água gasosa resulta de uma nova hidrogenação das hidroxilas e dessorção da superfície do catalisador. Ela também pode provir da condensação de hidroxilas no suporte. Acredita-se que a dessorção da molécula seja a etapa cineticamente determinante.

Temperatura: 275°C**Figura A.5:** TOFs de H₂O a 275°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.**Figura A.6:** TOFs de H₂O a 275°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

Temperatura: 300°C**Figura A.7:** TOFs de H₂O a 300°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.**Figura A.8:** TOFs de H₂O a 300°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

Temperatura: 325°C

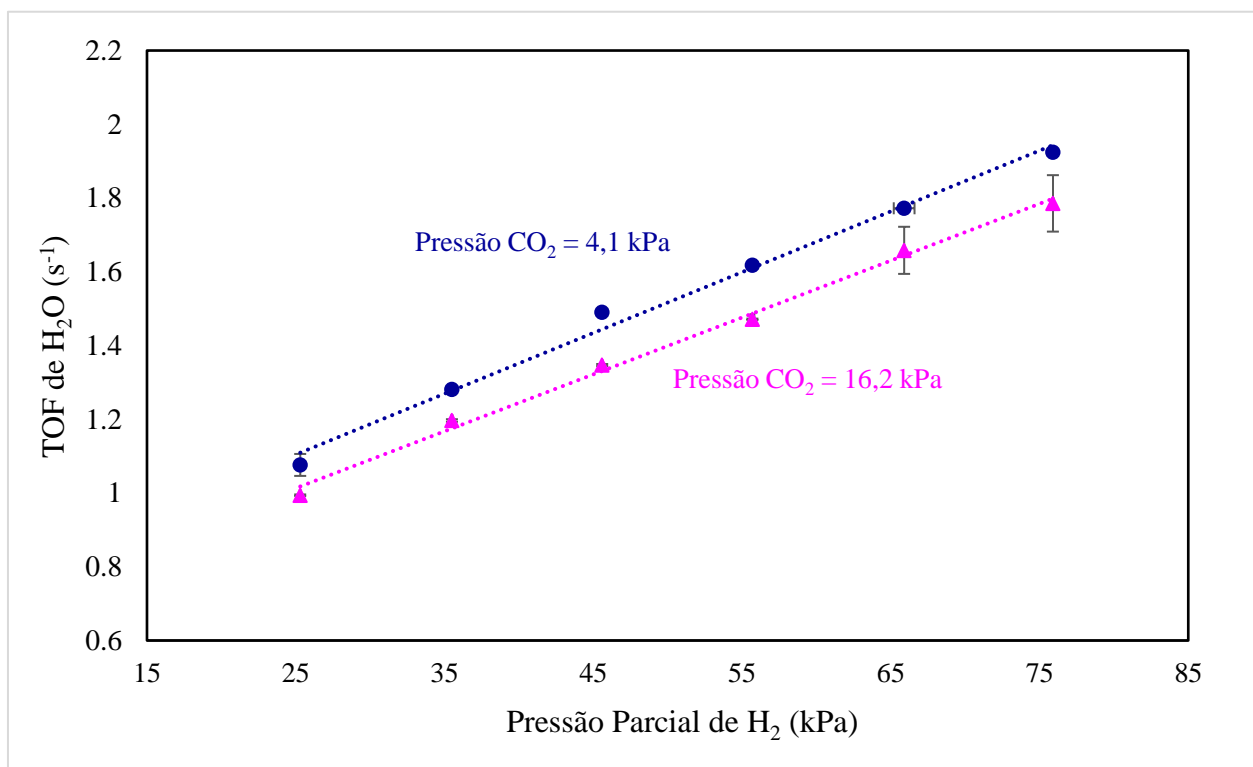


Figura A.9: TOFs de H₂O a 325°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.

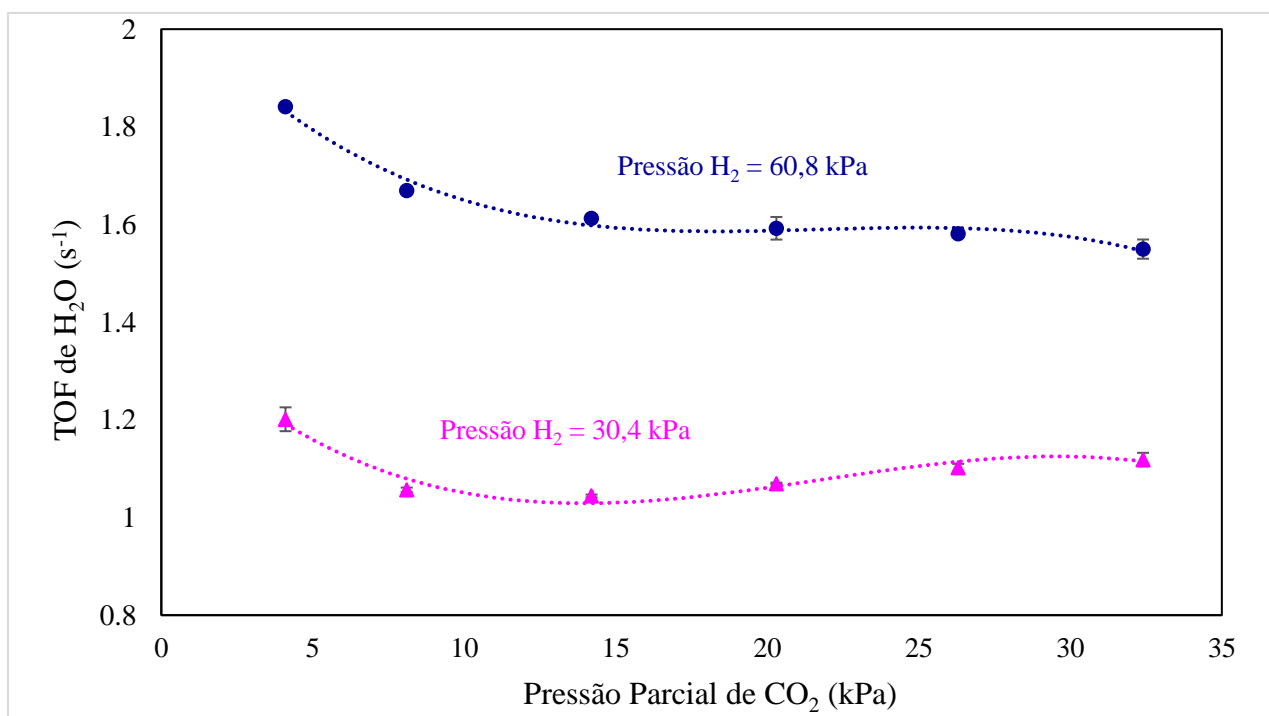
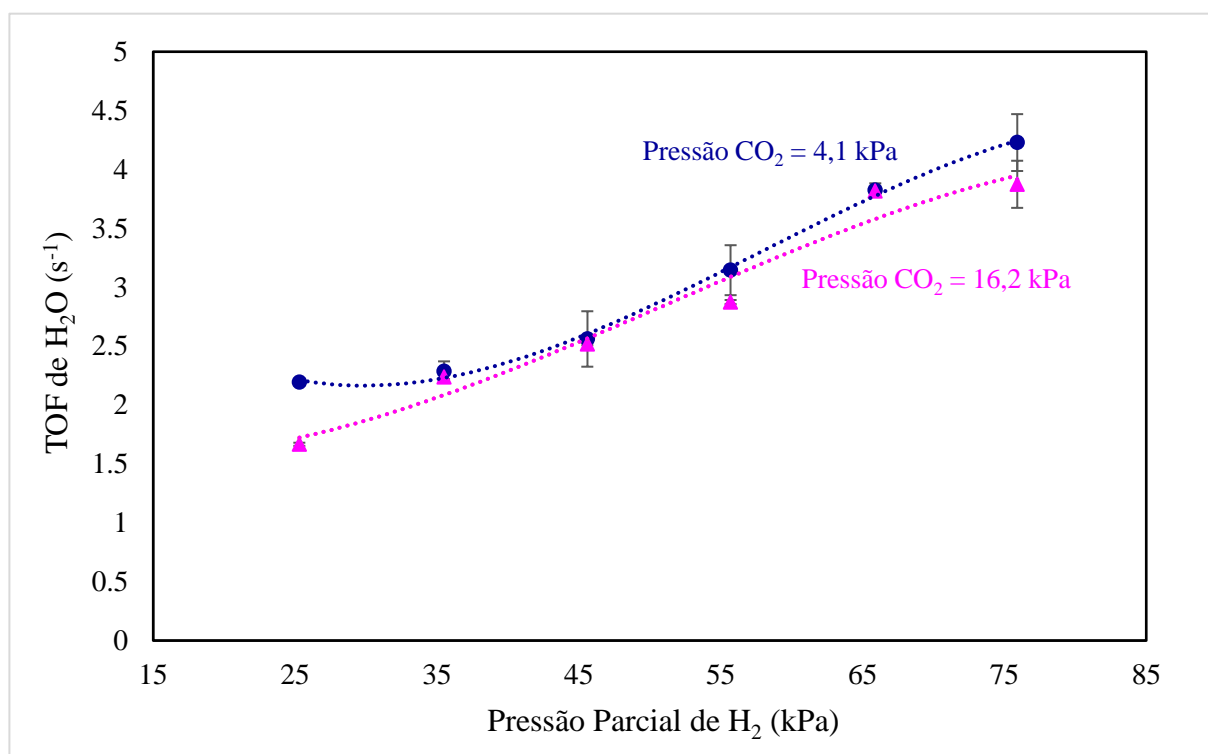
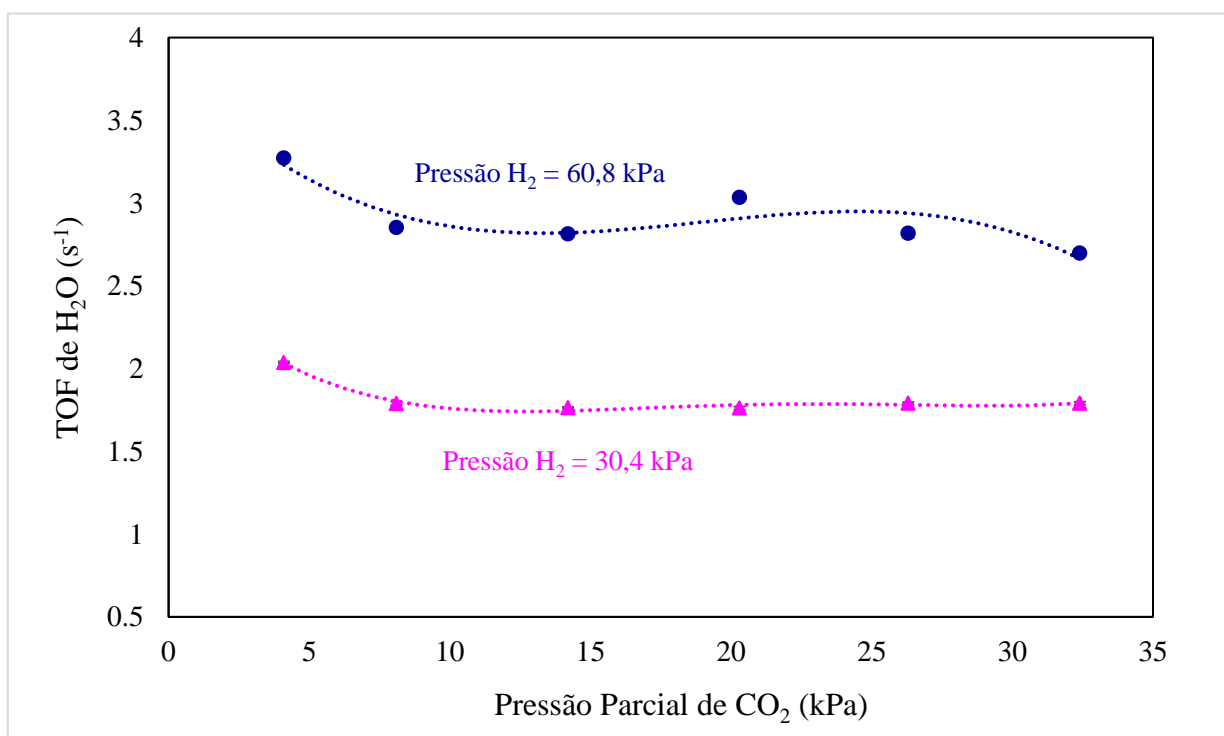


Figura A.10: TOFs de H₂O a 325°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

Temperatura: 350°C**Figura A.11:** TOFs de H₂O a 350°C em condições isobáricas de CO₂ e estado estacionário.**Figura A.12:** TOFs de H₂O a 350°C em condições isobáricas de H₂ e estado estacionário.

APÊNDICE D - Cromatogramas Típicos dos Componentes da Reação

Temperatura: 275°C

➤ Condição de Referência Padrão (4% CO₂, 60% H₂, 36% N₂)

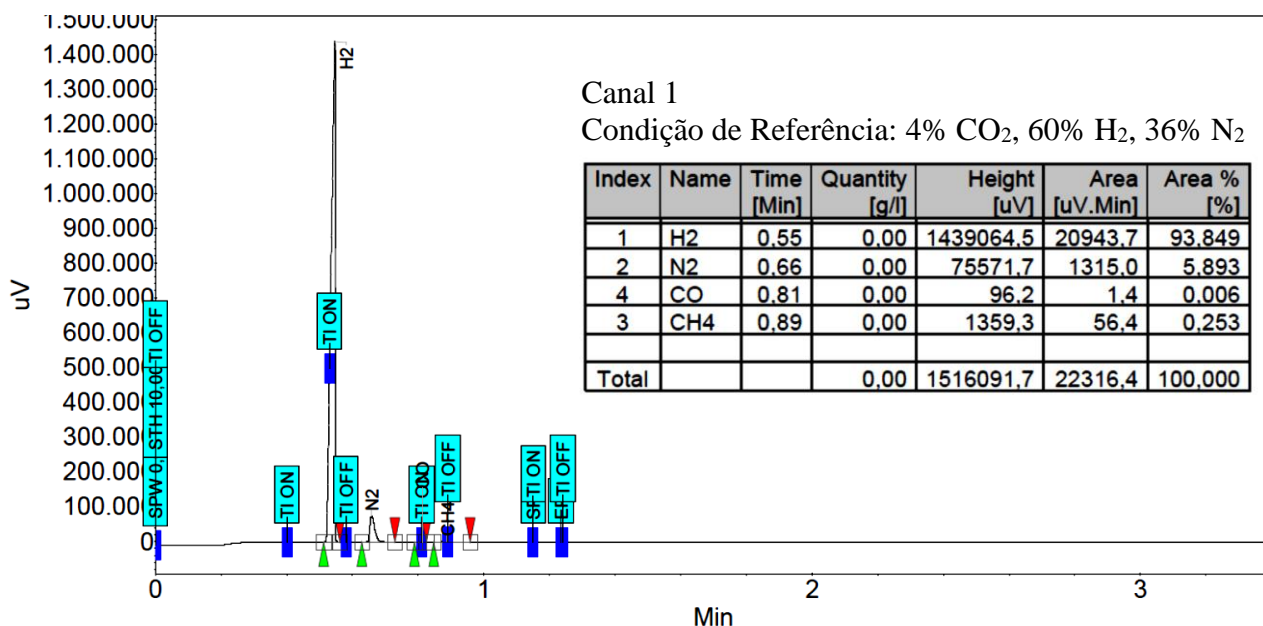


Figura A.13.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 275°C.

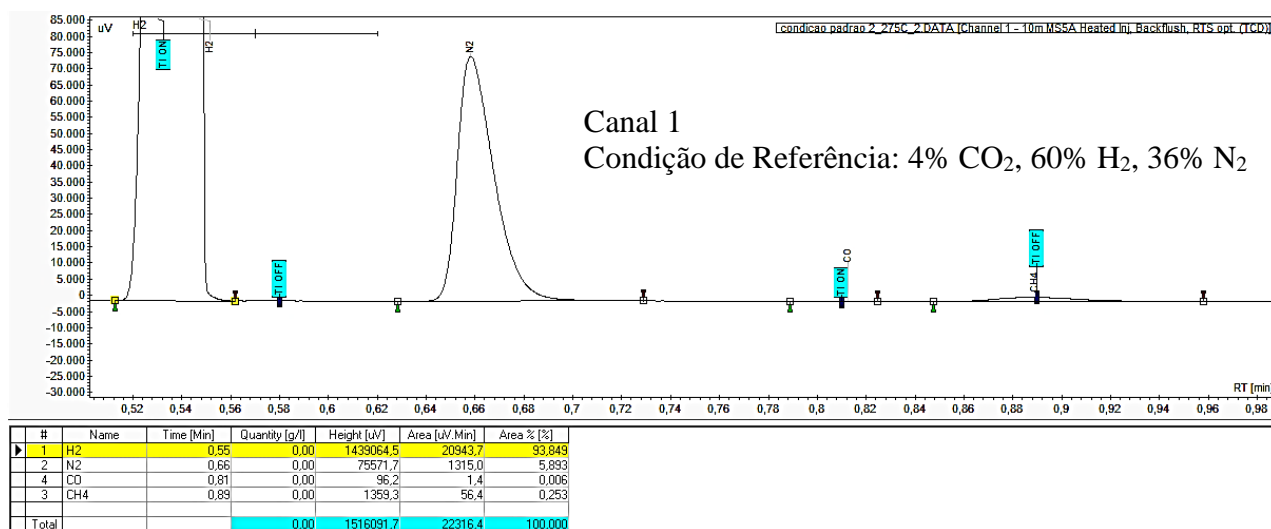


Figura A.13.B: Região entre os tempos de retenção 0,5 e 0,98 min do cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 275°C.

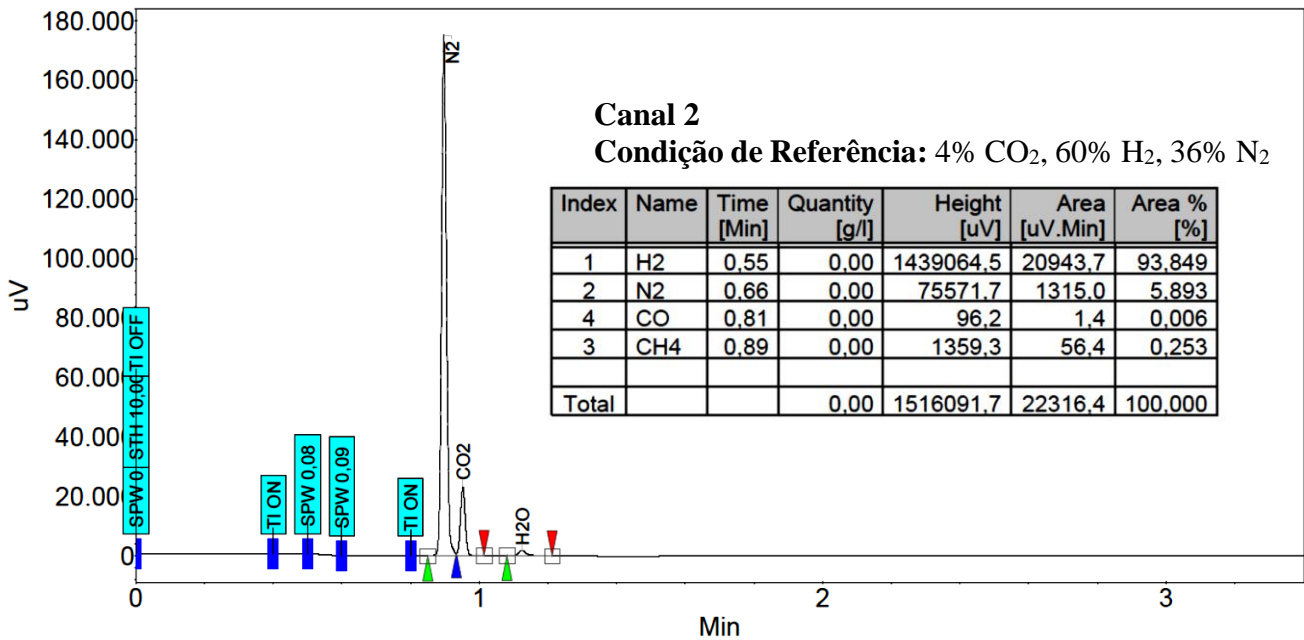


Figura A.13.C: Cromatograma do canal 2 na condição de referência padrão a 275°C.

➤ Condição Experimental 6 (32% CO₂, 30% H₂, 38% N₂)

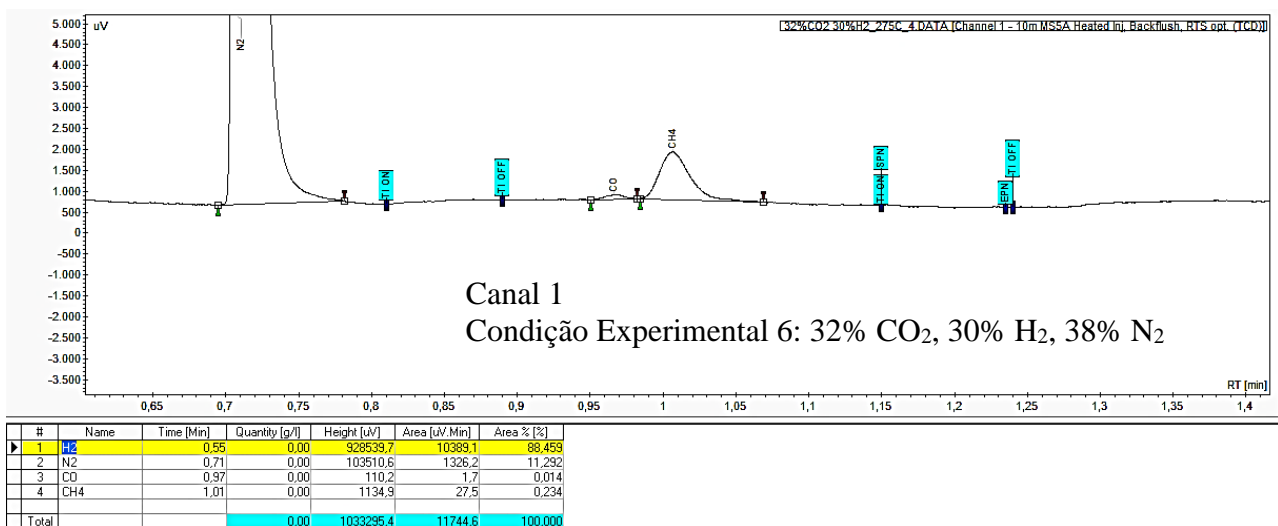


Figura A.14: Região entre os tempos de retenção 0,6 e 1,4 min do cromatograma do canal 1 na condição experimental 6 a 275°C.

Temperatura: 300°C

➤ Condição de Referência Padrão (4% CO₂, 60% H₂, 36% N₂)

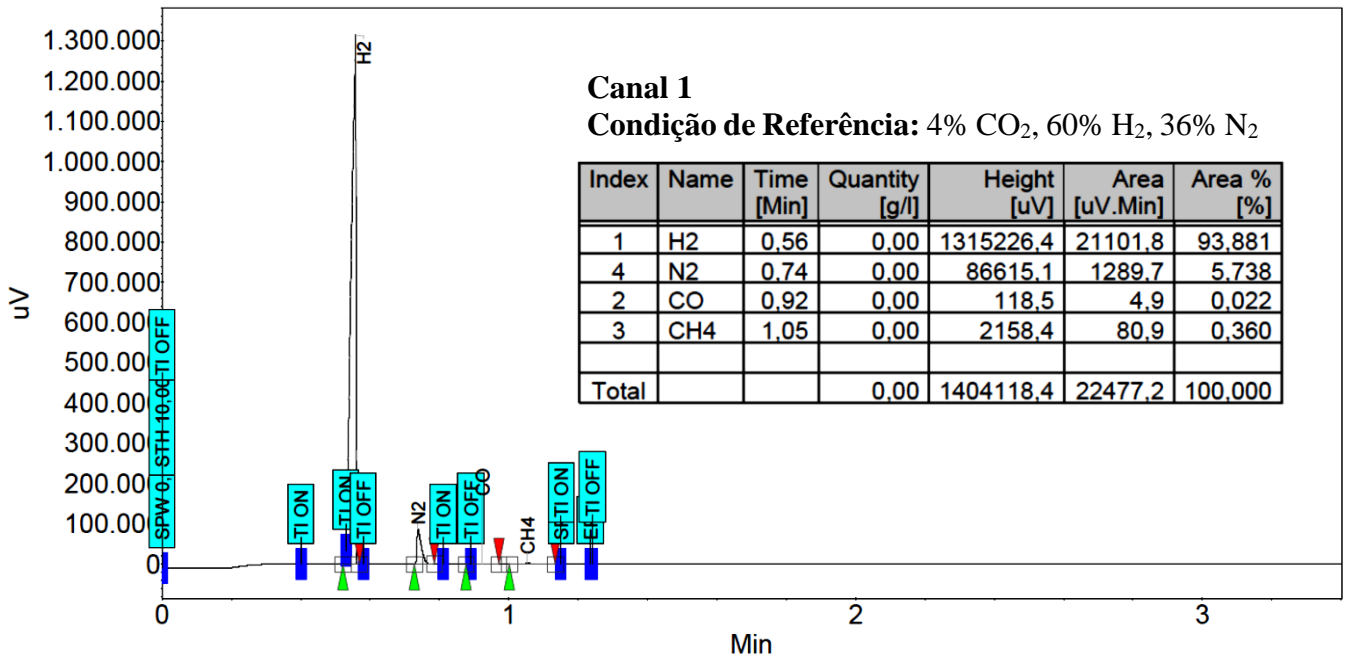


Figura A.15.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 300°C.

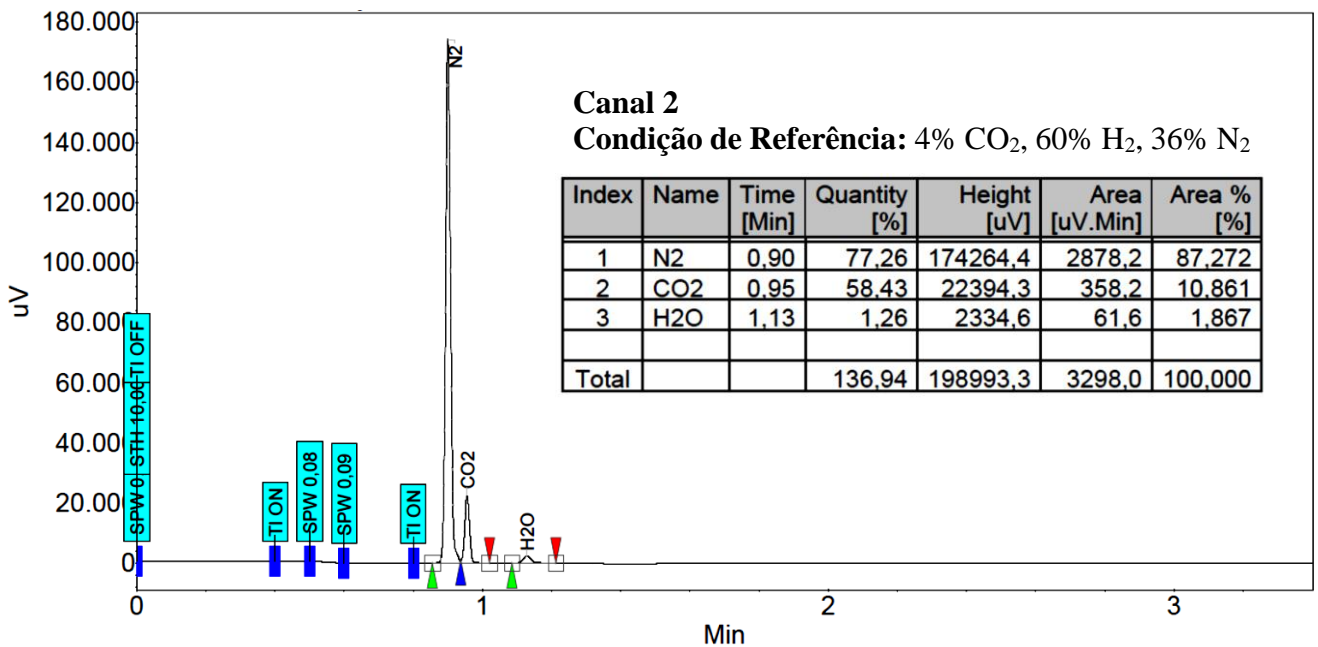


Figura A.15.B: Cromatograma do canal 2 na condição de referência padrão a 300°C.

Temperatura: 325°C

➤ Condição de Referência Padrão (4% CO₂, 60% H₂, 36% N₂)

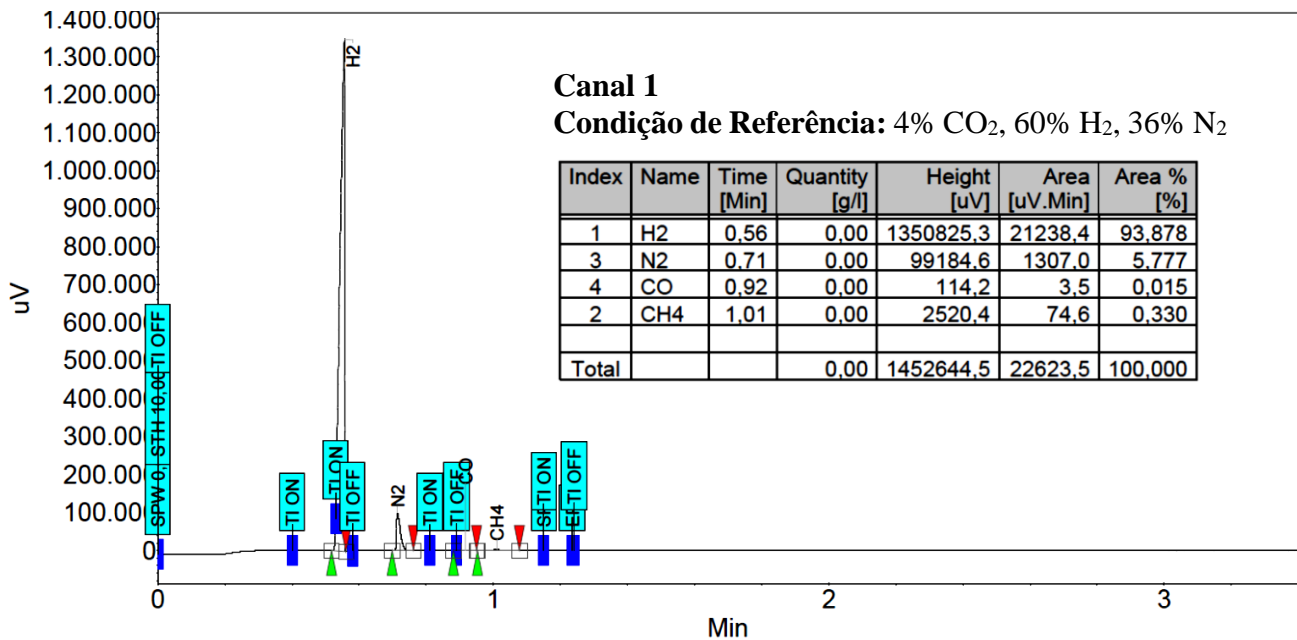


Figura A.16.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 325°C.

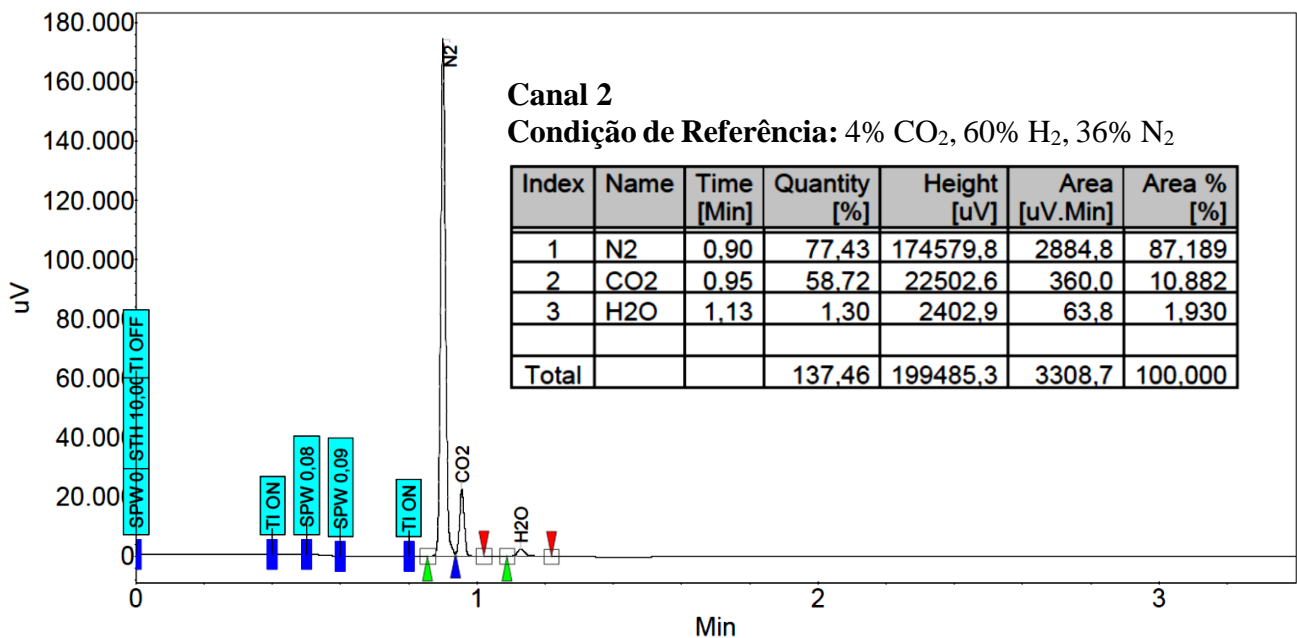


Figura A.16.B: Cromatograma do canal 2 na condição de referência padrão a 325°C.

Temperatura: 350°C

➤ Condição de Referência Padrão (4% CO₂, 60% H₂, 36% N₂)

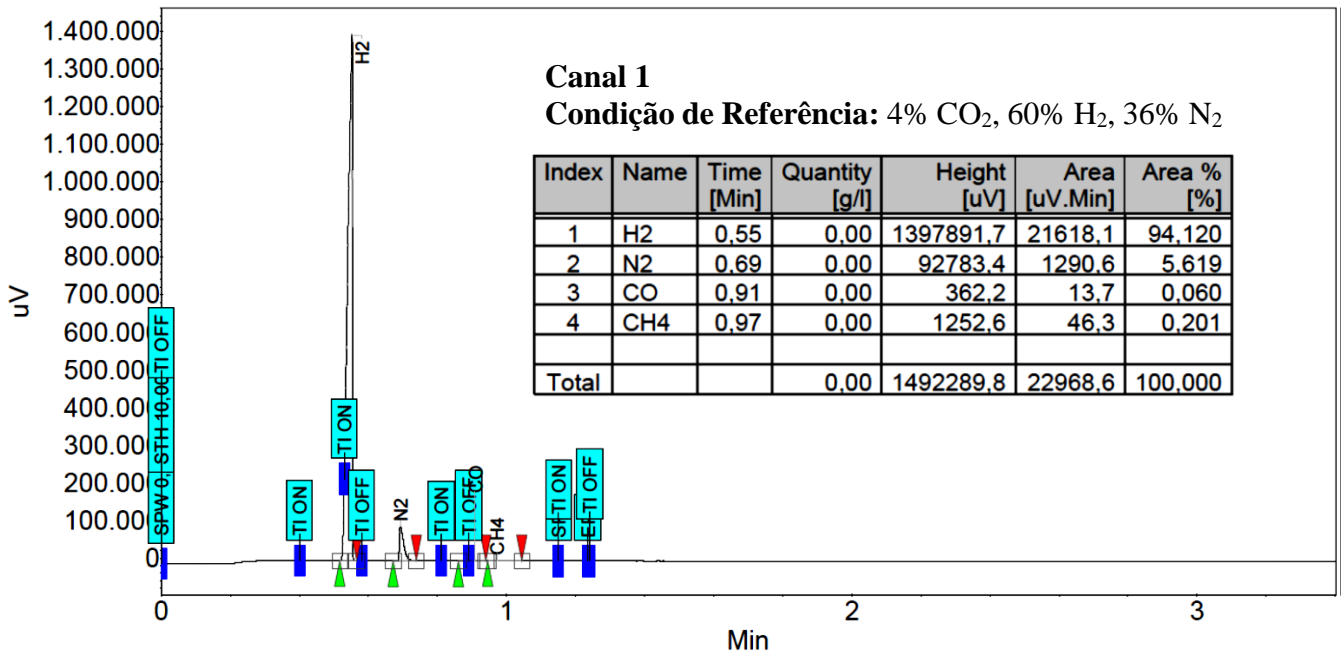


Figura A.17.A: Cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 350°C.

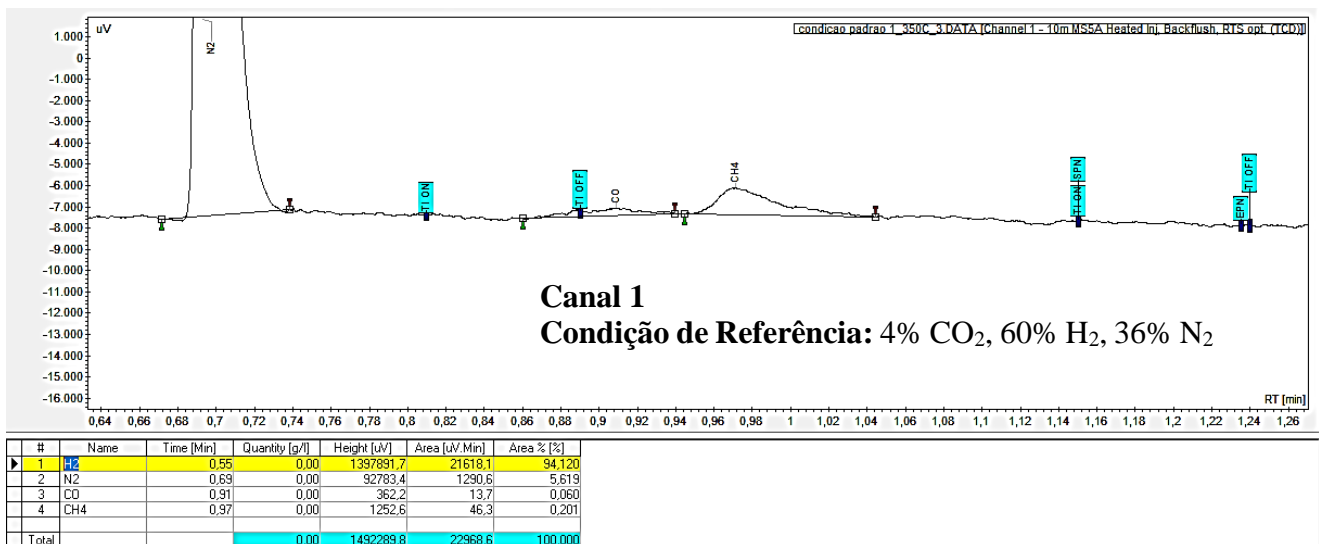


Figura A.17.B: Região entre os tempos de retenção 0,64 e 1,26 min do cromatograma do canal 1 na condição de referência padrão a 350°C.

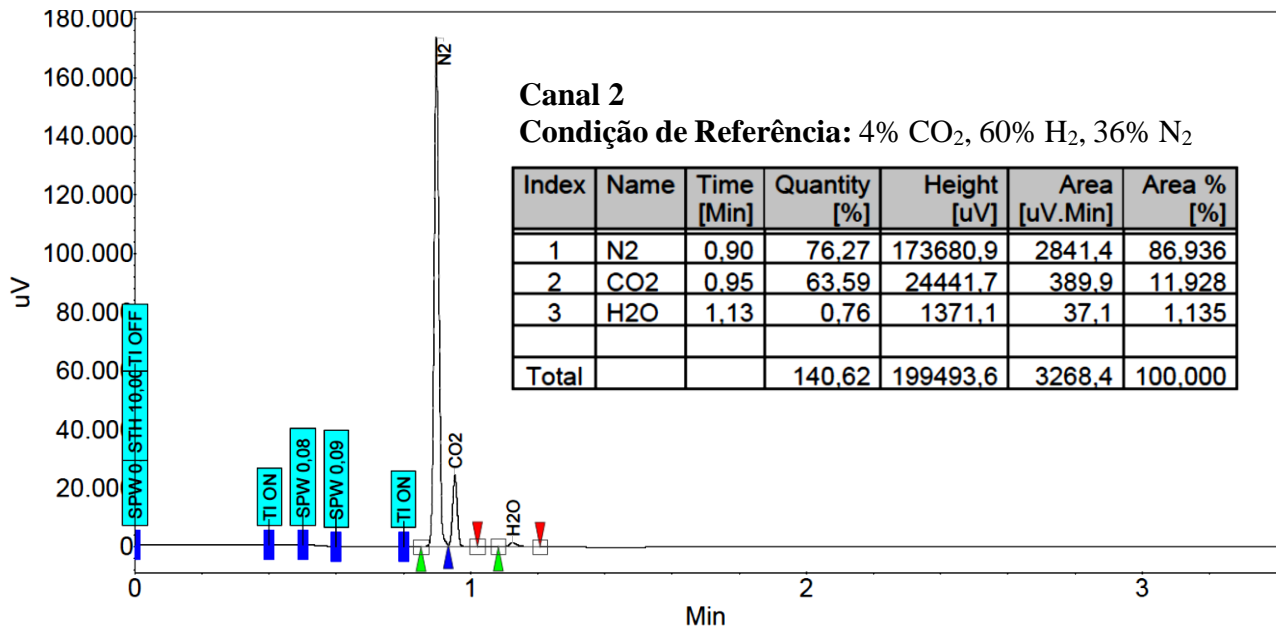


Figura A.17.C: Cromatograma do canal 2 na condição de referência padrão a 350°C.

➤ Condição Experimental 6 (32% CO₂, 30% H₂, 38% N₂)

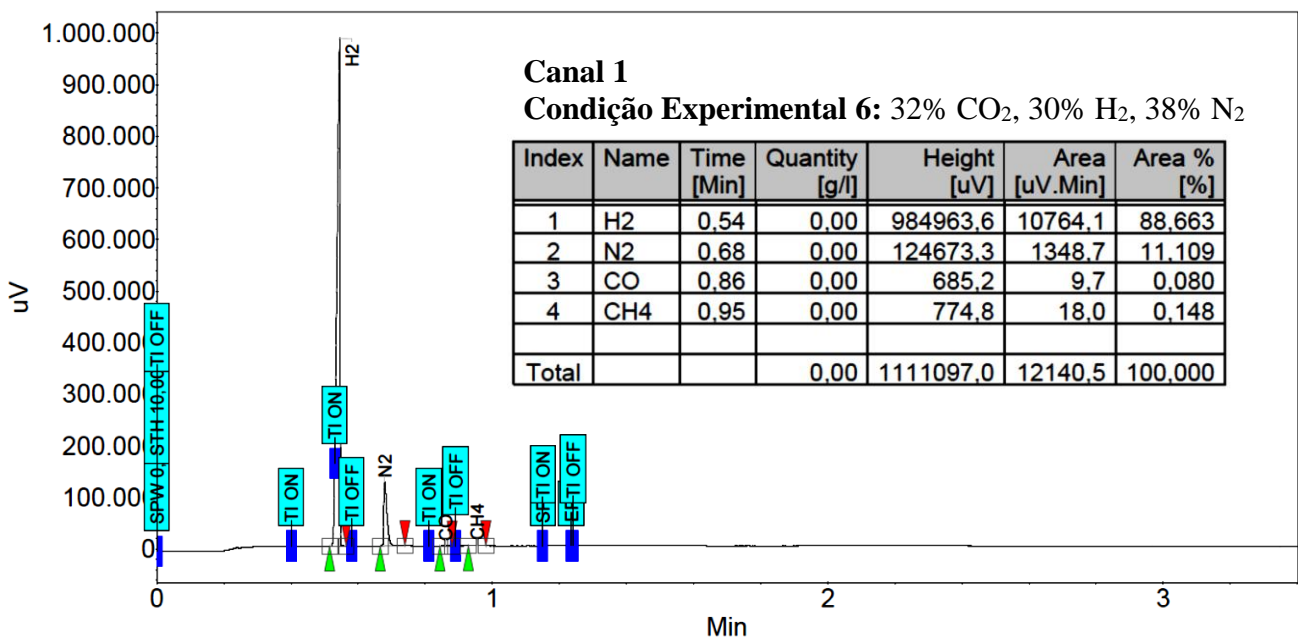


Figura A.18.A: Cromatograma do canal 1 na condição experimental 6 a 350°C.

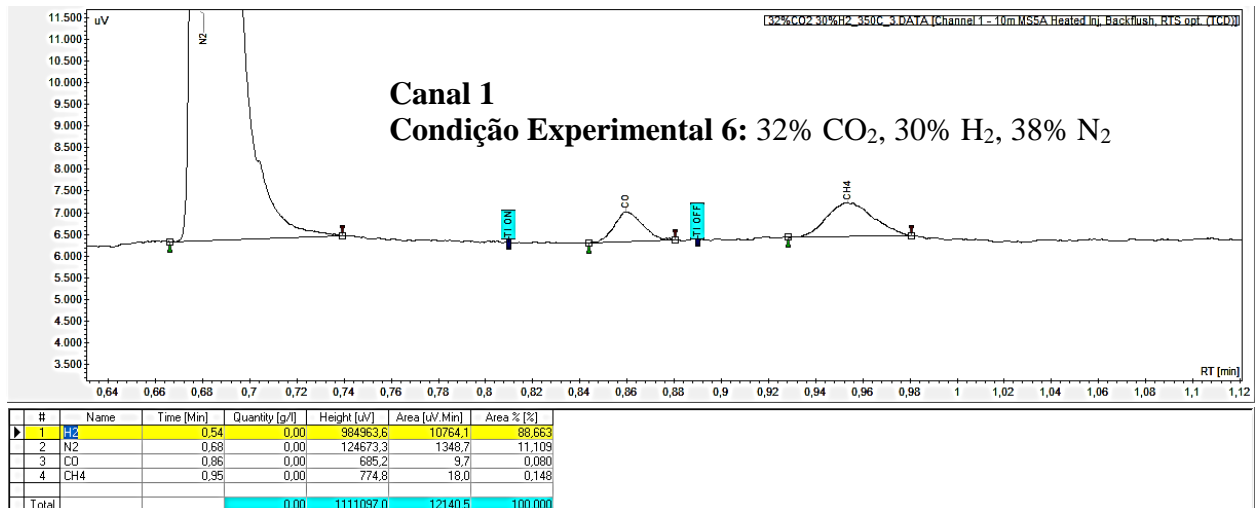


Figura A.18.B: Região entre os tempos de retenção 0,62 e 1,12 min do cromatograma do canal 1 na condição experimental 6 a 350°C.

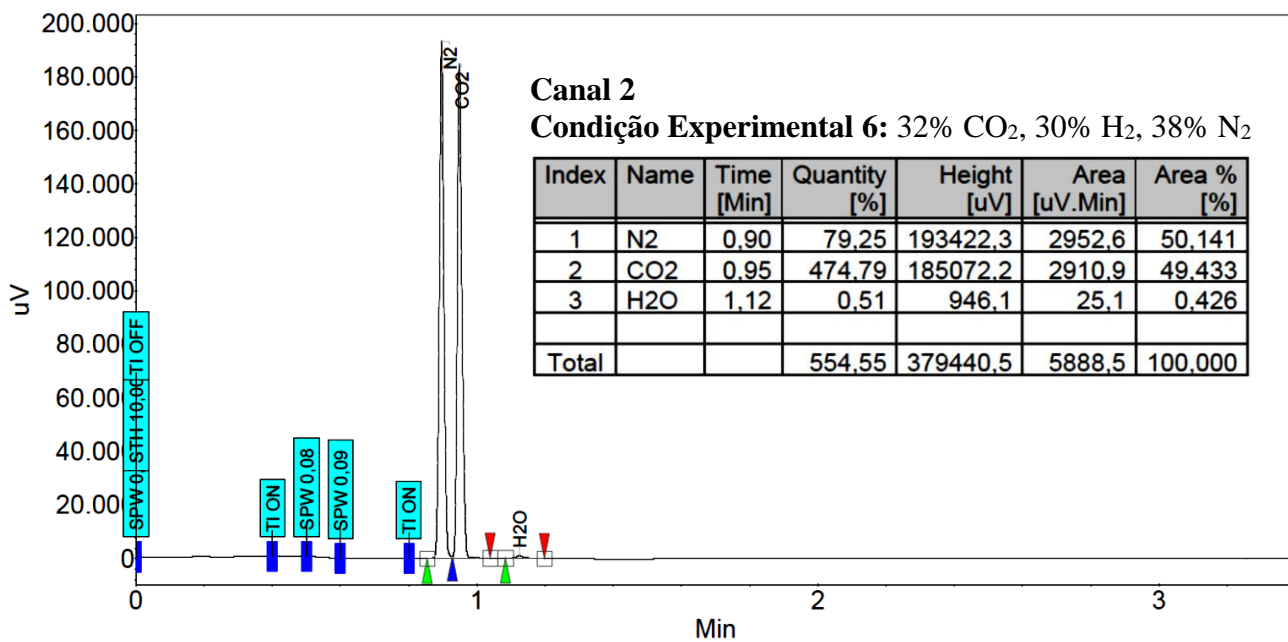


Figura A.18.C: Cromatograma do canal 2 na condição experimental 6 a 350°C

APÊNDICE E - Tabelas das Taxas Intrínsecas e Pressões Parciais de H₂O, CH₄ e CO

Tabela A.1: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 275°C.

Condição	Pressão de H ₂ (kPa)	Pressão de CO ₂ (kPa)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	TOF _{CO} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CO} (s ⁻¹)	TOF _{H₂O} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{H₂O} (s ⁻¹)
1	30.4	4.1	0.16228	0.00173	0.01087	0.00136	0.39277	0.01052
2	30.4	8.1	0.15270	0.00264	0.01650	0.00134	0.35502	0.00254
3	30.4	14.2	0.14065	0.00177	0.02116	0.00133	0.33825	0.00487
4	30.4	20.3	0.11983	0.00406	0.02707	0.00085	0.29175	0.00128
5	30.4	26.3	0.10797	0.00239	0.03306	0.00085	0.27398	0.00058
6	30.4	32.4	0.10095	0.00172	0.03473	0.00147	0.27582	0.00533
7	60.8	4.1	0.20051	0.00240	0.00454	0.00075	0.45425	0.00209
8	60.8	8.1	0.19268	0.00543	0.00653	0.00107	0.44523	0.00113
9	60.8	14.2	0.18073	0.00692	0.00839	0.00076	0.41977	0.00057
10	60.8	20.3	0.16252	0.00428	0.00999	0.00077	0.40232	0.00804
11	60.8	26.3	0.15202	0.00590	0.01218	0.00066	0.39782	0.00350
12	60.8	32.4	0.14461	0.00370	0.01273	0.00196	0.38756	0.00701
13	25.3	4.1	0.15860	0.00597	0.00733	0.00000	0.36683	0.00566
14	35.5	4.1	0.17140	0.00650	0.00663	0.00082	0.39548	0.00083
15	45.6	4.1	0.19037	0.00216	0.00800	0.00081	0.43227	0.00260
16	55.7	4.1	0.20494	0.00146	0.00722	0.00144	0.45085	0.00141
17	65.9	4.1	0.22094	0.00294	0.00717	0.00000	0.48489	0.00156
18	75.9	4.1	0.22393	0.00449	0.00679	0.00084	0.50359	0.00215
19	25.3	16.2	0.13028	0.00407	0.04925	0.00436	0.28205	0.01324
20	35.5	16.2	0.14366	0.00413	0.04860	0.00311	0.31862	0.00197
21	45.6	16.2	0.16396	0.00486	0.04675	0.00620	0.36821	0.00178
22	55.7	16.2	0.18301	0.00254	0.05139	0.00550	0.42964	0.01418
23	65.9	16.2	0.19127	0.00037	0.05364	0.00406	0.42631	0.01997
24	75.9	16.2	0.20000	0.00351	0.04744	0.00436	0.47724	0.02680

Tabela A.2: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 275°C.

Condição	Pressão Parcial de H ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CO ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CH ₄ (kPa)	Pressão Parcial de CO (kPa)	Pressão Parcial de H ₂ O (kPa)
1	30.4	4.1	0.43946	0.02944	1.06362
2	30.4	8.1	0.41351	0.04468	0.96139
3	30.4	14.2	0.38090	0.05731	0.91600
4	30.4	20.3	0.32450	0.07329	0.79008
5	30.4	26.3	0.29240	0.08953	0.74195
6	30.4	32.4	0.27337	0.09339	0.74694
7	60.8	4.1	0.54299	0.01229	1.23012
8	60.8	8.1	0.52179	0.01769	1.20569
9	60.8	14.2	0.48942	0.02272	1.13676
10	60.8	20.3	0.44010	0.02705	1.10222
11	60.8	26.3	0.41168	0.03298	1.09005
12	60.8	32.4	0.39161	0.03448	1.04952
13	25.3	4.1	0.42950	0.01984	0.99340
14	35.5	4.1	0.46415	0.01795	1.07097
15	45.6	4.1	0.51552	0.02165	1.17060
16	55.7	4.1	0.55497	0.01955	1.22092
17	65.9	4.1	0.59831	0.01941	1.31309
18	75.9	4.1	0.60642	0.01838	1.36374
19	25.3	16.2	0.35281	0.13338	0.76379
20	35.5	16.2	0.38903	0.13160	0.86282
21	45.6	16.2	0.44402	0.12661	0.99713
22	55.7	16.2	0.49559	0.13915	1.16348
23	65.9	16.2	0.51797	0.14527	1.15445
24	75.9	16.2	0.54162	0.12846	1.29237

Tabela A.3: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 300°C.

Condição	Pressão de H ₂ (kPa)	Pressão de CO ₂ (kPa)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	TOF _{CO} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CO} (s ⁻¹)	TOF _{H₂O} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{H₂O} (s ⁻¹)
1	30.4	4.1	0.30793	0.00417	0.01335	0.00297	0.85174	0.01354
2	30.4	8.1	0.29614	0.00425	0.02914	0.00238	0.65643	0.03360
3	30.4	14.2	0.25805	0.00453	0.05284	0.00415	0.66882	0.04929
4	30.4	20.3	0.22755	0.00774	0.07951	0.00430	0.59786	0.00116
5	30.4	26.3	0.20096	0.00216	0.09547	0.00368	0.59924	0.00201
6	30.4	32.4	0.18340	0.00574	0.11592	0.00827	0.62434	0.03141
7	60.8	4.1	0.47285	0.01710	0.01364	0.00143	1.08440	0.00453
8	60.8	8.1	0.45796	0.01558	0.02446	0.00140	1.01345	0.01427
9	60.8	14.2	0.42577	0.00817	0.04728	0.00287	0.95007	0.00312
10	60.8	20.3	0.39256	0.00705	0.06006	0.00245	0.99523	0.00408
11	60.8	26.3	0.36192	0.00561	0.07877	0.00287	0.93736	0.04876
12	60.8	32.4	0.35515	0.01159	0.08173	0.00739	0.81724	0.02065
13	25.3	4.1	0.33534	0.00592	0.01602	0.00153	0.71329	0.00201
14	35.5	4.1	0.38287	0.00126	0.01588	0.00151	0.85272	0.00400
15	45.6	4.1	0.43289	0.01704	0.01671	0.00175	0.96201	0.00638
16	55.7	4.1	0.48283	0.00559	0.01656	0.00174	1.08944	0.01973
17	65.9	4.1	0.51854	0.01735	0.01591	0.00290	1.13188	0.00233
18	75.9	4.1	0.54009	0.01314	0.01686	0.00307	1.21403	0.00308
19	25.3	16.2	0.25332	0.01084	0.08261	0.00688	0.56530	0.00265
20	35.5	16.2	0.30850	0.00208	0.07799	0.00760	0.68972	0.00120
21	45.6	16.2	0.34835	0.00691	0.08038	0.00474	0.78793	0.00517
22	55.7	16.2	0.39368	0.00615	0.07903	0.00916	0.85368	0.02399
23	65.9	16.2	0.42725	0.00354	0.07364	0.00541	1.02206	0.01192
24	75.9	16.2	0.43599	0.00387	0.07688	0.00567	1.07702	0.03168

Tabela A.4: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 300°C.

Condição	Pressão Parcial de H ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CO ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CH ₄ (kPa)	Pressão Parcial de CO (kPa)	Pressão Parcial de H ₂ O (kPa)
1	30.4	4.1	0.43596	0.01889	1.20587
2	30.4	8.1	0.41926	0.04126	0.92935
3	30.4	14.2	0.39927	0.07481	0.94689
4	30.4	20.3	0.37982	0.11257	0.84644
5	30.4	26.3	0.36890	0.13516	0.84838
6	30.4	32.4	0.36390	0.16412	0.88392
7	60.8	4.1	0.68361	0.01931	1.53526
8	60.8	8.1	0.64836	0.03464	1.07611
9	60.8	14.2	0.58863	0.06694	1.00880
10	60.8	20.3	0.55578	0.08503	1.40902
11	60.8	26.3	0.51240	0.11153	1.32709
12	60.8	32.4	0.50280	0.11572	1.15702
13	25.3	4.1	0.47476	0.02268	1.00985
14	35.5	4.1	0.54206	0.02249	1.20725
15	45.6	4.1	0.61287	0.02366	1.36198
16	55.7	4.1	0.68358	0.02344	1.54239
17	65.9	4.1	0.73413	0.02252	1.60248
18	75.9	4.1	0.76465	0.02387	1.71878
19	25.3	16.2	0.35864	0.11696	0.80034
20	35.5	16.2	0.43677	0.11042	0.97649
21	45.6	16.2	0.49318	0.11380	1.11553
22	55.7	16.2	0.55736	0.11189	1.20862
23	65.9	16.2	0.60489	0.10425	1.54255
24	75.9	16.2	0.61727	0.10884	1.52481

Tabela A.5: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 325°C.

Condição	Pressão de H ₂ (kPa)	Pressão de CO ₂ (kPa)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	TOF _{CO} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CO} (s ⁻¹)	TOF _{H₂O} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{H₂O} (s ⁻¹)
1	30.4	4.1	0.55526	0.01301	0.08108	0.00603	1.20120	0.02441
2	30.4	8.1	0.53213	0.01658	0.14567	0.01313	1.05681	0.00446
3	30.4	14.2	0.50617	0.01334	0.22070	0.00775	1.04417	0.00278
4	30.4	20.3	0.47580	0.01849	0.27232	0.00241	1.06945	0.00196
5	30.4	26.3	0.44251	0.00740	0.31055	0.01709	1.10206	0.00780
6	30.4	32.4	0.43207	0.01341	0.37288	0.00419	1.11874	0.01377
7	60.8	4.1	0.71821	0.02384	0.05942	0.00792	1.84150	0.00664
8	60.8	8.1	0.68453	0.03527	0.14091	0.00608	1.67003	0.00170
9	60.8	14.2	0.63443	0.01050	0.22953	0.01320	1.61294	0.00295
10	60.8	20.3	0.57797	0.00302	0.26380	0.01005	1.59226	0.02314
11	60.8	26.3	0.52691	0.01610	0.31911	0.01559	1.58124	0.00171
12	60.8	32.4	0.49797	0.01999	0.35291	0.02854	1.54962	0.01969
13	25.3	4.1	0.46522	0.01801	0.04992	0.01019	1.07617	0.02976
14	35.5	4.1	0.57102	0.01364	0.04785	0.00991	1.28140	0.00614
15	45.6	4.1	0.70538	0.01636	0.04988	0.00831	1.49056	0.00876
16	55.7	4.1	0.79433	0.04246	0.05306	0.01094	1.61823	0.00523
17	65.9	4.1	0.88070	0.03679	0.05141	0.01340	1.77224	0.00000
18	75.9	4.1	0.91096	0.02407	0.04715	0.00866	1.92413	0.00916
19	25.3	16.2	0.29671	0.02636	0.17683	0.02502	0.99405	0.00208
20	35.5	16.2	0.34898	0.01412	0.17594	0.03642	1.19668	0.00344
21	45.6	16.2	0.43248	0.01706	0.18062	0.01798	1.34713	0.00272
22	55.7	16.2	0.53627	0.02320	0.18545	0.03166	1.47112	0.00180
23	65.9	16.2	0.65190	0.01450	0.16992	0.01763	1.65813	0.06386
24	75.9	16.2	0.70331	0.01965	0.17243	0.02687	1.78544	0.07652

Tabela A.6: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 325°C.

Condição	Pressão Parcial de H₂ (kPa)	Pressão Parcial de CO₂ (kPa)	Pressão Parcial de CH₄ (kPa)	Pressão Parcial de CO (kPa)	Pressão Parcial de H₂O (kPa)
1	30.4	4.1	0.49224	0.07188	1.06488
2	30.4	8.1	0.47174	0.12914	0.99421
3	30.4	14.2	0.44872	0.19565	0.92567
4	30.4	20.3	0.42180	0.24142	0.94808
5	30.4	26.3	0.39229	0.27531	0.97699
6	30.4	32.4	0.38304	0.33057	0.99178
7	60.8	4.1	0.70762	0.05268	1.63251
8	60.8	8.1	0.62458	0.12491	1.11038
9	60.8	14.2	0.47013	0.20348	1.07242
10	60.8	20.3	0.36605	0.23387	1.43704
11	60.8	26.3	0.30852	0.28289	1.40179
12	60.8	32.4	0.27193	0.31286	1.37376
13	25.3	4.1	0.41242	0.04426	0.95404
14	35.5	4.1	0.50622	0.04242	1.13598
15	45.6	4.1	0.62533	0.04422	1.32140
16	55.7	4.1	0.70418	0.04704	1.43458
17	65.9	4.1	0.78075	0.04557	1.57111
18	75.9	4.1	0.80758	0.04180	1.70577
19	25.3	16.2	0.26304	0.15676	0.88124
20	35.5	16.2	0.30937	0.15597	1.06087
21	45.6	16.2	0.38340	0.16012	1.25158
22	55.7	16.2	0.47541	0.16440	1.30417
23	65.9	16.2	0.57791	0.15063	1.48907
24	75.9	16.2	0.62349	0.15286	1.58282

Tabela A.7: Taxas intrínsecas dos produtos e seus respectivos desvios padrões em cada condição experimental na temperatura de 350°C.

Condição	Pressão de H ₂ (kPa)	Pressão de CO ₂ (kPa)	TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CH₄} (s ⁻¹)	TOF _{CO} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{CO} (s ⁻¹)	TOF _{H₂O} (s ⁻¹)	Desvio Padrão TOF _{H₂O} (s ⁻¹)
1	30.4	4.1	1.15354	0.01950	0.07441	0.00647	2.03746	0.00594
2	30.4	8.1	1.07802	0.01570	0.30768	0.02532	1.79003	0.01033
3	30.4	14.2	0.95081	0.01869	0.43459	0.02737	1.76500	0.00000
4	30.4	20.3	0.81234	0.01796	0.56977	0.01962	1.76152	0.00907
5	30.4	26.3	0.75809	0.02494	0.69817	0.03181	1.79052	0.00722
6	30.4	32.4	0.73786	0.01238	0.74527	0.02760	1.79135	0.00832
7	60.8	4.1	1.24369	0.01911	0.20381	0.01900	3.27276	0.00634
8	60.8	8.1	1.17272	0.04826	0.38905	0.02525	2.85348	0.01137
9	60.8	14.2	1.06952	0.02691	0.66109	0.02067	2.81489	0.01387
10	60.8	20.3	0.91285	0.02669	0.82760	0.05652	3.03479	0.02119
11	60.8	26.3	0.81323	0.02996	0.97790	0.03979	2.81785	0.02686
12	60.8	32.4	0.76365	0.04432	0.93853	0.01762	2.69835	0.00989
13	25.3	4.1	0.88414	0.02083	0.15008	0.00811	2.19344	0.01494
14	35.5	4.1	0.96819	0.03593	0.15711	0.00806	2.28632	0.08444
15	45.6	4.1	1.19555	0.02398	0.17222	0.00801	2.56086	0.23537
16	55.7	4.1	1.43843	0.02270	0.18737	0.01629	3.14497	0.21204
17	65.9	4.1	1.68227	0.02043	0.19877	0.01554	3.82423	0.05818
18	75.9	4.1	1.75710	0.05683	0.22369	0.00813	4.22857	0.24141
19	25.3	16.2	0.57544	0.02822	0.70694	0.09120	1.66670	0.01324
20	35.5	16.2	0.67761	0.02630	0.71127	0.07983	2.23759	0.01737
21	45.6	16.2	0.77680	0.02446	0.73370	0.11334	2.51861	0.01077
22	55.7	16.2	0.97273	0.03328	0.77600	0.11399	2.87459	0.01715
23	65.9	16.2	1.21202	0.04272	0.78186	0.08985	3.81746	0.00559
24	75.9	16.2	1.31057	0.03334	0.78642	0.06725	3.87413	0.19992

Tabela A.8: Pressões parciais dos produtos em cada condição experimental na temperatura de 350°C.

Condição	Pressão Parcial de H ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CO ₂ (kPa)	Pressão Parcial de CH ₄ (kPa)	Pressão Parcial de CO (kPa)	Pressão Parcial de H ₂ O (kPa)
1	30.4	4.1	0.45160	0.02863	0.78405
2	30.4	8.1	0.41484	0.11840	0.68884
3	30.4	14.2	0.36589	0.16724	0.67921
4	30.4	20.3	0.31260	0.21926	0.67787
5	30.4	26.3	0.29173	0.26867	0.68902
6	30.4	32.4	0.28394	0.28679	0.68935
7	60.8	4.1	0.47859	0.07843	1.25942
8	60.8	8.1	0.43974	0.14972	1.09807
9	60.8	14.2	0.40003	0.25440	1.08322
10	60.8	20.3	0.35128	0.31848	1.14873
11	60.8	26.3	0.31294	0.37631	1.08436
12	60.8	32.4	0.29387	0.36116	1.03838
13	25.3	4.1	0.34024	0.05776	0.84408
14	35.5	4.1	0.37258	0.06046	0.79701
15	45.6	4.1	0.46007	0.06627	0.98547
16	55.7	4.1	0.55353	0.07210	1.21025
17	65.9	4.1	0.64737	0.07649	1.47164
18	75.9	4.1	0.67616	0.08608	1.62723
19	25.3	16.2	0.22144	0.29128	0.64138
20	35.5	16.2	0.26076	0.27371	0.95025
21	45.6	16.2	0.29893	0.28234	0.96921
22	55.7	16.2	0.37432	0.29862	1.10620
23	65.9	16.2	0.46641	0.26624	1.46903
24	75.9	16.2	0.50433	0.27184	1.49084

APÊNDICE F – Desativação Relativa do Catalisador

Como descrito na Seção 3.4.4, a desativação do catalisador (diminuição temporal na conversão de CO₂) foi monitorada por meio da avaliação da conversão de CO₂ na condição padrão (4% CO₂, 60% H₂ e 36% N₂). Primeiramente, para uma sequência organizada de testes cinéticos numa temperatura, determinavam-se através de interpolações conversões teóricas na condição padrão associadas um tempo decorrido “t” ($X_{\text{CO}_2t}|_{\text{padrão}}$) após a estabilização do catalisador. Para a conversão de CO₂ na condição padrão no tempo zero ($X_{\text{CO}_20}|_{\text{padrão}}$), atribuiu-se desativação de 0%. Posteriormente, obtiam-se fatores de desativação relativa no tempo “t” ($f_{\text{desativação}} = X_{\text{CO}_2t}|_{\text{padrão}} / X_{\text{CO}_20}|_{\text{padrão}}$), pelo qual as áreas cromatográficas medidas no tempo “t” eram divididas. A desativação relativa foi então definida como $100\%(1 - f_{\text{desativação}})$ e comportou-se como mostra a Figura A.19.

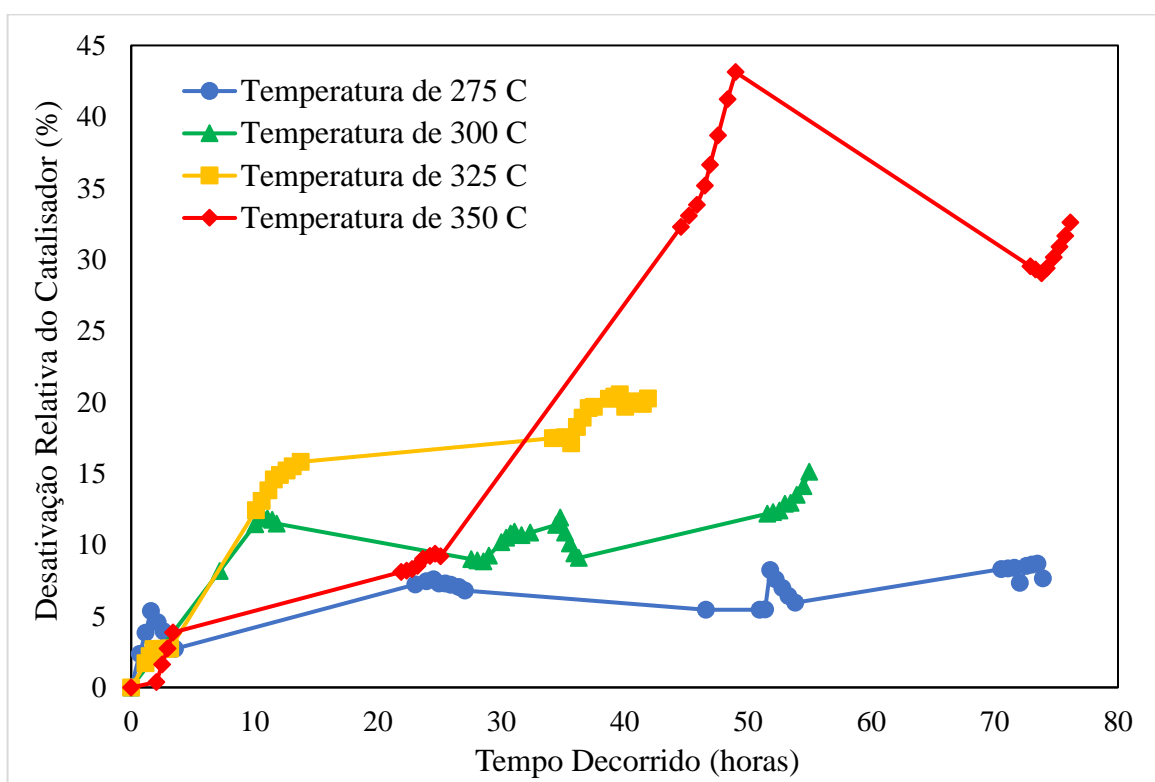


Figura A.19: Evolução da desativação temporal do catalisador em cada temperatura.

Entre cada batelada de experimentos, o catalisador permanecia sob fluxo de H₂. Verifica-se que há uma tendência de aumento da desativação com o aumento da temperatura por motivos brevemente explicados na Subseção 4.3.4.

APÊNDICE G - Derivação Matemática dos Modelos Cinéticos Fenomenológicos

Nesta seção é mostrada a derivação matemática e fenomenológica de todos os modelos microcinéticos apresentados na Subseção 4.4.2 em diante. Informações sobre a simbologia adotada: “*” representa sítio ativo livre; “A*” significa espécie “A” adsorvida sobre um sítio ativo; θ_i corresponde a fração de sítios ocupados pela espécie adsorvida “i”; cada letra do alfabeto grego representa um parâmetro a ser estimado. Cada etapa tem uma constante **k** de velocidade associada. Para etapas de equilíbrio, $K_{i(\text{equilíbrio})} = k_{i(\text{direta})}/k'_{i(\text{reversa})}$. Os parâmetros foram definidos de forma tal que minimizou-se seu número total, bem como correlações matemáticas entre eles, ou seja, evitando que determinado parâmetro pudesse ser obtido através de operações matemáticas envolvendo outros parâmetros.

Mecanismo I

Tabela A.9: Mecanismo I - Rota de dissociação do CO₂; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH₄.

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$\text{H}_2(\text{g}) + 2^* \rightleftharpoons 2\text{H}^*$	Quasi-equilíbrio
2	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2^* \rightleftharpoons \text{CO}^*_{\text{inativo}} + \text{O}^*$	Quasi-equilíbrio
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2^* \rightleftharpoons \text{CO}^*_{\text{reativo}} + \text{O}^*$	Quasi-equilíbrio
4	$\text{CO}^*_{\text{reativo}} + \text{H}^* \rightarrow \text{HCO}^* + ^*$	Irreversível
5	$\text{HCO}^* + \text{H}^* \rightarrow \text{CH}^* + \text{HO}^*$	Irreversível
6	$\text{CH}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_2^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
7	$\text{CH}_2^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_3^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
8	$\text{CH}_3^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
9	$\text{O}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HO}^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
10	$\text{HO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
11	$\text{CO}^*_{\text{inativo}} \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + ^*$	Quasi-equilíbrio

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 1, estabelece-se que:

$$k_1 P_{\text{H}_2} \theta_v^2 = k_1' \theta_{\text{H}}^2 \rightarrow \theta_{\text{H}} = \left(\frac{k_1}{k_1'} \right)^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \theta_v \rightarrow \theta_{\text{H}} = K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 10, obtém-se:

$$k_{10} \theta_{\text{HO}} \theta_{\text{H}} = k_{10}' P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_v^2 \rightarrow \theta_{\text{HO}} = \left(\frac{k_{10}'}{k_{10}} \right) \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_v^2}{\theta_{\text{H}}} \rightarrow \theta_{\text{HO}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{10} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 9, obtém-se:

$$k_9 \theta_O \theta_H = k_9' \theta_{HO} \theta_v \rightarrow \theta_O = \left(\frac{k_9'}{k_9} \right) \frac{\theta_{HO} \theta_v}{\theta_H} \rightarrow \theta_O = \frac{P_{H_2O}}{K_{10} K_9 K_1 P_{H_2}} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 11, é possível estimar $\theta_{CO_{inativo}}$:

$$k_{11} \theta_{CO_{inativo}} = k_{11}' P_{CO} \theta_v \rightarrow \left(\frac{k_{11}'}{k_{11}} \right) P_{CO} \theta_v \rightarrow \theta_{CO_{inativo}} = \frac{P_{CO}}{K_{11}} \theta_v$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie $CO_{reativo}^*$:

$$\frac{d\theta_{CO_{reativo}}}{dt} = k_3 P_{CO_2} \theta_v^2 - k_3' \theta_{CO_{reativo}} \theta_O - k_4 \theta_{CO_{reativo}} \theta_H \cong 0$$

$$(k_3' \theta_O + k_4 \theta_H) \theta_{CO_{reativo}} = k_3 P_{CO_2} \theta_v^2$$

$$\left(\frac{k_3' P_{H_2O}}{K_{10} K_9 K_1 P_{H_2}} + k_4 K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \right) \theta_v \theta_{CO_{reativo}} = k_3 P_{CO_2} \theta_v^2$$

Multiplicando a expressão acima por $K_1 P_{H_2}$ e resolvendo para $\theta_{CO_{reativo}}$:

$$\theta_{CO_{reativo}} = \frac{k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{H_2O} + k_4 K_1^{3/2} P_{H_2}^{3/2} \right)} \theta_v$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie HCO^* :

$$\frac{d\theta_{HCO}}{dt} = k_4 \theta_{CO_{reativo}} \theta_H - k_5 \theta_{HCO} \theta_H \cong 0 \rightarrow \theta_{HCO} = \frac{k_4}{k_5} \theta_{CO_{reativo}}$$

O balanço de sítios contempla as frações referentes aos sítios vazios e aos sítios ocupados pelas espécies H^* , $CO_{reativo}^*$ e $CO_{inativo}^*$. Substituindo as respectivas expressões na equação abaixo:

$$1 \cong \theta_v + \theta_H + \theta_{CO_{reativo}} + \theta_{CO_{inativo}}$$

$$1 = \theta_v + K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_v + \frac{k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{H_2O} + k_4 K_1^{3/2} P_{H_2}^{3/2} \right)} \theta_v + \frac{P_{CO}}{K_{11}} \theta_v$$

Resolvendo para θ_v :

$$\theta_v = \frac{1}{\left[1 + K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + \frac{k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{H_2O} + k_4 K_1^{3/2} P_{H_2}^{3/2} \right)} + \frac{P_{CO}}{K_{11}} \right]}$$

Modelo IA – Assume-se nova a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $CH_4(g)$ é a etapa 4 ou então a etapa 5. O modelo é o mesmo para ambas as situações.

Se a etapa 4 for a etapa mais lenta, a expressão de taxa fica: $TOF_{CH_4} = k_4 \theta_{CO_{reativo}} \theta_H$

$$TOF_{CH_4} = \frac{k_4 k_3 K_1^{3/2} P_{CO_2} P_{H_2}^{3/2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{H_2O} + k_4 K_1^{3/2} P_{H_2}^{3/2} \right) \left[1 + K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + \frac{k_3 K_1 P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{H_2O} + k_4 K_1^{3/2} P_{H_2}^{3/2} \right)} + \frac{P_{CO}}{K_{11}} \right]^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_3$
- $\gamma = k_4$
- $\delta = k_3' / (K_{10} K_9)$
- $\varepsilon = 1/K_{11}$

$$TOF_{CH_4} = \frac{\gamma \beta \alpha^3 P_{CO_2} P_{H_2}^{3/2}}{\left(\delta P_{H_2O} + \gamma \alpha^3 P_{H_2}^{3/2} \right) \left[1 + \alpha P_{H_2}^{1/2} + \frac{\beta \alpha^2 P_{CO_2} P_{H_2}}{\left(\delta P_{H_2O} + \gamma \alpha^3 P_{H_2}^{3/2} \right)} + \varepsilon P_{CO} \right]^2}$$

Se a etapa 5 for a etapa mais lenta, a equação de taxa fica:

$$TOF_{CH_4} = k_5 \theta_{HCO} \theta_H \rightarrow TOF_{CH_4} = k_5 \frac{k_4}{K_5} \theta_{CO_{reativo}} \theta_H \rightarrow TOF_{CH_4} = k_4 \theta_{CO_{reativo}} \theta_H$$

sendo portanto igual à situação anterior.

Modelo IB – Assume-se a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{H}_2} \theta_v^2$$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{\left[1 + K_1^{\frac{1}{2}} P_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}} + \frac{k_3 K_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{\left(\frac{k_3'}{K_{10} K_9} P_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 K_1^{3/2} P_{\text{H}_2}^{3/2} \right)} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{11}} \right]^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = k_3$
- $\delta = k_3' / (K_{10} K_9)$
- $\varepsilon = k_4$
- $\tau = 1/K_{11}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{\left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\gamma \alpha^2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon \alpha^3 P_{\text{H}_2}^{3/2})} + \tau P_{\text{CO}} \right]^2}$$

Mecanismo II**Tabela A.10: Mecanismo II - Rota de bicarbonato-formiato-CO; CO* é intermediário reativo direto na formação de CH₄.**

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$H_2(g) + 2^* \rightleftharpoons 2H^*$	Quasi-equilíbrio
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HOCO_2^*$	Quasi-equilíbrio
3	$HOCO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quasi-equilíbrio
4	$HCOO^* + ^* \rightarrow CO_{inativo}^* + HO^*$	Irreversível
5	$HCOO^* + ^* \rightarrow CO_{reativo}^* + HO^*$	Irreversível
6	$CO_{reativo}^* + H^* \rightarrow HCO^* + ^*$	Irreversível
7	$HCO^* + H^* \rightarrow CH^* + HO^*$	Irreversível
8	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
9	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + ^*$	Quasi-equilíbrio
10	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
11	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O(g) + 2^*$	Quasi-equilíbrio
12	$CO_{inativo}^* \rightleftharpoons CO(g) + ^*$	Quasi-equilíbrio

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 1, obtém que:

$$k_1 P_{H_2} \theta_v^2 = k_1' \theta_H^2 \rightarrow \theta_H = \left(\frac{k_1}{k_1'} \right)^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_v \rightarrow \theta_H = K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 11, implica-se que:

$$k_{11} \theta_{HO} \theta_H = k_{11}' P_{H_2O} \theta_v^2 \rightarrow \theta_{HO} = \left(\frac{k_{11}'}{k_{11}} \right) \frac{P_{H_2O} \theta_v^2}{\theta_H} \rightarrow \theta_{HO} = \frac{P_{H_2O}}{K_{11} K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 2, obtém-se:

$$\begin{aligned} k_2 P_{CO_2} \theta_{HO} &= k_2' \theta_{HOCO_2} \rightarrow \theta_{HOCO_2} = \left(\frac{k_2}{k_2'} \right) P_{CO_2} \theta_{HO} \rightarrow \theta_{HOCO_2} \\ &= \frac{K_2}{K_{11} K_1^{1/2}} \frac{P_{CO_2} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \theta_v \end{aligned}$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 12, determina-se $\theta_{CO_{inativo}}$:

$$k_{12} \theta_{CO_{inativo}} = k_{12}' P_{CO} \theta_v \rightarrow \left(\frac{k_{12}'}{k_{12}} \right) P_{CO} \theta_v \rightarrow \theta_{CO_{inativo}} = \frac{P_{CO}}{K_{12}} \theta_v$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie HCOO*:

$$\frac{d\theta_{HCOO}}{dt} = k_3 \theta_{HOCO_2} \theta_H - k_3' \theta_{HCOO} \theta_{HO} - k_4 \theta_{HCOO} \theta_v - k_5 \theta_{HCOO} \theta_v \cong 0$$

$$(k_3' \theta_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 \theta_{\text{V}} + k_5 \theta_{\text{V}}) \theta_{\text{HCOO}} = k_3 \theta_{\text{HOCO}_2} \theta_{\text{H}}$$

$$\left(\frac{k_3' P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}} + k_4 + k_5 \right) \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}} = \frac{k_3 K_2}{K_{11}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{V}}^2$$

Multiplicando a expressão acima por $K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$:

$$[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}] \theta_{\text{V}} \theta_{\text{HCOO}} = k_3 K_2 K_1^{1/2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_{\text{V}}^2$$

Resolvendo para θ_{HCOO} :

$$\theta_{\text{HCOO}} = \frac{k_3 K_2 K_1^{1/2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}]} \theta_{\text{V}}$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$:

$$\frac{d\theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}}}{dt} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}} - k_6 \theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}} \theta_{\text{H}} \cong 0 \rightarrow \theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}} = \frac{k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}}}{k_6 \theta_{\text{H}}}$$

$$\theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}} = \frac{k_5 k_3 K_2}{k_6} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}]} \theta_{\text{V}}$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie HCO^* :

$$\frac{d\theta_{\text{HCO}^*}}{dt} = k_6 \theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}} \theta_{\text{H}} - k_7 \theta_{\text{HCO}^*} \theta_{\text{H}} \cong 0 \rightarrow \theta_{\text{HCO}^*} = \frac{k_6}{k_7} \theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}}$$

O balanço de sítios contempla as frações referentes aos sítios vazios e aos sítios ocupados pelas espécies H^* , $\text{CO}^*_{\text{reativo}}$ e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$. Substituindo as respectivas expressões na equação abaixo:

$$1 \cong \theta_{\text{V}} + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{CO}^*_{\text{reativo}}} + \theta_{\text{CO}^*_{\text{inativo}}}$$

$$1 = \theta_{\text{V}} + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \theta_{\text{V}} + \frac{k_5 k_3 K_2}{k_6} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}]} \theta_{\text{V}} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{12}} \theta_{\text{V}}$$

Resolvendo para θ_{V} :

$$\theta_{\text{V}} = \frac{1}{\left[1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{k_5 k_3 K_2}{k_6} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}]} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{12}} \right]}$$

Modelo IIA – Assume-se a nova hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 5, ou a etapa 6, ou então a etapa 7. O modelo não distingue cineticamente tais situações, sendo válido para todas.

Se a etapa 5 for a etapa mais lenta, a expressão de taxa fica: $\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{k_5 k_3 K_2 K_1^{1/2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \right] \left[1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{k_5 k_3 K_2}{k_6} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \right]} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{12}} \right]^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_5 k_3 K_2$
- $\gamma = k_3'$
- $\delta = (k_4 + k_5) K_{11}$
- $\varepsilon = k_6$
- $\tau = 1/K_{12}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta \alpha P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\gamma P_{\text{H}_2\text{O}} + \delta \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\beta}{\varepsilon} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{\left(\gamma P_{\text{H}_2\text{O}} + \delta \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} \right)} + \tau P_{\text{CO}} \right]^2}$$

Se a etapa 6 for a etapa mais lenta, a equação de taxa fica:

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_6 \theta_{\text{CO}_{\text{reativo}}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_6 \frac{k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}}}{k_6 \theta_{\text{H}}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{V}}$$

Trata-se da mesma equação da situação anterior.

Se a etapa 7 for a etapa mais lenta, a equação de taxa fica:

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_7 \theta_{\text{HCO}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_7 \frac{k_6}{k_7} \theta_{\text{CO}_{\text{reativo}}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_6 \theta_{\text{CO}_{\text{reativo}}} \theta_{\text{H}}$$

sendo portanto igual às situações anteriores.

Modelo IIB – Assume-se a nova hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{H}_2} \theta_v^2$$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{\left[1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{k_5 k_3 K_2}{k_6} \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{[k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + (k_4 + k_5) K_{11} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}] + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{12}}} \right]^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = k_5 k_3 K_2 / k_6$
- $\delta = k_3'$
- $\varepsilon = (k_4 + k_5) K_{11}$
- $\tau = 1 / K_{12}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{\left[1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{\gamma P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\delta P_{\text{H}_2\text{O}} + \varepsilon \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2})} + \tau P_{\text{CO}} \right]^2}$$

Mecanismo III**Tabela A.11:** Mecanismo III - Rota de bicarbonato-formiato;
CO* não é intermediário reativo direto na formação de CH₄.

Etapa	Reação Elementar	Hipótese
1	$H_2(g) + 2* \rightleftharpoons 2H^*$	Quasi-equilíbrio
2	$CO_2(g) + HO^* \rightleftharpoons HOCO_2^*$	Quasi-equilíbrio
3	$HOCO_2^* + H^* \rightleftharpoons HCOO^* + HO^*$	Quasi-equilíbrio
4	$HCOO^* + * \rightarrow CO_{inativo}^* + HO^*$	Irreversível
5	$HCOO^* + H^* \rightarrow HCO^* + HO^*$	Irreversível
6	$HCO^* + H^* \rightarrow CH^* + HO^*$	Irreversível
7	$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + *$	Quasi-equilíbrio
8	$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + *$	Quasi-equilíbrio
9	$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4(g) + 2*$	Quasi-equilíbrio
10	$HO^* + H^* \rightleftharpoons H_2O(g) + 2*$	Quasi-equilíbrio
11	$CO_{inativo}^* \rightleftharpoons CO(g) + *$	Quasi-equilíbrio

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 1, obtém que:

$$k_1 P_{H_2} \theta_v^2 = k_1' \theta_H^2 \rightarrow \theta_H = \left(\frac{k_1}{k_1'} \right)^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_v \rightarrow \theta_H = K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 10, implica-se que:

$$k_{10} \theta_{HO} \theta_H = k_{10}' P_{H_2O} \theta_v^2 \rightarrow \theta_{HO} = \left(\frac{k_{10}'}{k_{10}} \right) \frac{P_{H_2O} \theta_v^2}{\theta_H} \rightarrow \theta_{HO} = \frac{P_{H_2O}}{K_{10} K_1^{1/2} P_{H_2}^{1/2}} \theta_v$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 2, obtém-se:

$$\begin{aligned} k_2 P_{CO_2} \theta_{HO} &= k_2' \theta_{HOCO_2} \rightarrow \theta_{HOCO_2} = \left(\frac{k_2}{k_2'} \right) P_{CO_2} \theta_{HO} \rightarrow \theta_{HOCO_2} \\ &= \frac{K_2}{K_{10} K_1^{1/2}} \frac{P_{CO_2} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} \theta_v \end{aligned}$$

Da hipótese de quasi-equilíbrio da etapa 11, determina-se $\theta_{CO_{inativo}}$:

$$k_{11} \theta_{CO_{inativo}} = k_{11}' P_{CO} \theta_v \rightarrow \left(\frac{k_{11}'}{k_{11}} \right) P_{CO} \theta_v \rightarrow \theta_{CO_{inativo}} = \frac{P_{CO}}{K_{11}} \theta_v$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie HCOO*:

$$\frac{d\theta_{HCOO}}{dt} = k_3 \theta_{HOCO_2} \theta_H - k_3' \theta_{HCOO} \theta_{HO} - k_4 \theta_{HCOO} \theta_v - k_5 \theta_{HCOO} \theta_H \cong 0$$

$$\frac{k_3 K_2}{K_{10}} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_v^2 = \theta_{\text{HCOO}} \left(\frac{k_3'}{K_{10} K_1^{1/2}} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} + k_4 + k_5 K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \right) \theta_v$$

Multiplicando a equação acima por $K_{10} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}$:

$$k_3 K_2 K_1^{1/2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}} \theta_v^2 = \theta_{\text{HCOO}} (k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 K_{10} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + k_5 K_{10} K_1 P_{\text{H}_2}) \theta_v$$

Resolvendo para θ_{HCOO} :

$$\theta_{\text{HCOO}} = \frac{k_3 K_2 K_1^{1/2} P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 K_{10} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + k_5 K_{10} K_1 P_{\text{H}_2})} \theta_v$$

Aplicando a hipótese do estado pseudo-estacionário (HEPE) para a espécie HCO^* :

$$\frac{d\theta_{\text{HCO}}}{dt} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}} - k_6 \theta_{\text{HCO}} \theta_{\text{H}} \cong 0$$

$$\theta_{\text{HCO}} = \frac{k_5}{k_6} \theta_{\text{HCOO}}$$

O balanço de sítios contempla as frações referentes aos sítios vazios e aos sítios ocupados apenas pelas espécies H^* e $\text{CO}^*_{\text{inativo}}$, já que dessa vez não considera-se a existência de uma espécie de CO adsorvida que seja intermediária reativa direta para metanação. Substituindo as respectivas expressões na equação abaixo:

$$1 \cong \theta_v + \theta_{\text{H}} + \theta_{\text{CO}_{\text{inativo}}}$$

$$1 = \theta_v + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} \theta_v + \theta_{\text{CO}_{\text{inativo}}} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{11}} \theta_v$$

Resolvendo para θ_v :

$$\theta_v = \frac{1}{\left(1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{11}}\right)}$$

Modelo IIIA – Assume-se a nova hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 5 ou então a etapa 6. O modelo não distingue cineticamente tais situações, sendo válido para ambas.

Se a etapa 5 for a etapa mais lenta, a expressão de taxa fica: $\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{k_5 k_3 K_2 K_1 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(k_3' P_{\text{H}_2\text{O}} + k_4 K_{10} K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + k_5 K_{10} K_1 P_{\text{H}_2}) \left(1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{11}}\right)^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_5 k_3 K_2$
- $\gamma = k_3'$
- $\delta = k_4 K_{10}$
- $\varepsilon = k_5 K_{10}$
- $\tau = 1/K_{11}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta \alpha^2 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}{(\gamma P_{\text{H}_2\text{O}} + \delta \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \varepsilon \alpha^2 P_{\text{H}_2}) (1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \tau P_{\text{CO}})^2}$$

Se a etapa 6 for a etapa mais lenta, a expressão de taxa fica:

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_6 \theta_{\text{HCO}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_6 \frac{k_5}{K_6} \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}} \rightarrow \text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_5 \theta_{\text{HCOO}} \theta_{\text{H}}$$

sendo portanto igual à situação anterior.

Modelo IIIB – Assume-se nova a hipótese de que a etapa cineticamente determinante (etapa mais lenta) na formação de $\text{CH}_4(\text{g})$ é a etapa 1 direta.

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = k_1 P_{\text{H}_2} \theta_v^2$$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{\left(1 + K_1^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + \frac{P_{\text{CO}}}{K_{11}}\right)^2}$$

Definindo:

- $\alpha = K_1^{1/2}$
- $\beta = k_1$
- $\gamma = 1/K_{11}$

$$\text{TOF}_{\text{CH}_4} = \frac{\beta P_{\text{H}_2}}{\left(1 + \alpha P_{\text{H}_2}^{1/2} + \gamma P_{\text{CO}}\right)^2}$$