

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**JOÃO PEDRO BUENO DE OLIVEIRA**

***CATALISADORES DE NÍQUEL-ZIRCÔNIA  
SUPORTADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO PARA  
REAÇÃO DE METANAÇÃO DE CO<sub>2</sub>***

**SÃO CARLOS – SP  
2025**

JOÃO PEDRO BUENO DE OLIVEIRA

Catalisadores de níquel-zircônia suportados em nanotubos de carbono para reação de metanação de CO<sub>2</sub>

Texto apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração de Pesquisa e Desenvolvimento em Processos Químicos

**Orientador:** Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos – SP  
2025

Oliveira, João Pedro Bueno de

Catalisadores de níquel-zircônia suportados em nanotubos de carbono para reação de metanação de CO<sub>2</sub> / João Pedro Bueno de Oliveira -- 2025.  
98f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos  
Orientador (a): João Batista Oliveira dos Santos  
Banca Examinadora: Ricardo José Chimentão, Adriana Maria da Silva, Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, José Maria Corrêa Bueno  
Bibliografia

1. Reação de Metanação do CO<sub>2</sub>. 2. CNT. 3. Catálise heterogênea. I. Oliveira, João Pedro Bueno de. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Arildo Martins - CRB/8 7180



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato João Pedro Bueno de Oliveira, realizada em 27/02/2025.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo José Chimentão (UDEC)

Prof. Dr. Adriana Maria da Silva (INMETRO)

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **APOIO FINANCEIRO**

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e processo n°. 88881.980458/2024-01

Agradeço às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo n°. 141075/2021-0), e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo n. 2018/01258-5, 19/11507-5, 19/06436-1, 19/09219-1) pelo apoio financeiro cedido para esse trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus pela minha vida, por me permitir ultrapassar todos os obstáculos encontrados ao longo da realização deste trabalho e por ter permitido que eu tivesse saúde e determinação para não desanimar durante a realização do mesmo.

Agradeço a minha mãe Benedita, guerreira e heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço e por me acompanhar durante todos esses anos nessa jornada. Agradeço também minha irmã Claudia, pelo apoio e incentivo aos meus estudos.

Agradeço ao Professor João Batista Oliveira dos Santos, meu orientador, pela sua dedicação e incondicional apoio, por me orientar e guiar por esse caminho, pelo seu aconselhamento assertivo e pelo estímulo permanente, que muito contribuiu para aumentar o desafio e melhorar a profundidade e a clareza da investigação, pela sua amizade, além de toda paciência para comigo;

Agradeço ao Professor Ricardo Chimentão, coorientador durante o período sanduíche na Universidad de Concepción. Sua acolhida, orientação, paciência e generosidade em compartilhar conhecimentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço profundamente pelo apoio acadêmico e pelas valiosas contribuições, que enriqueceram minha pesquisa e minha formação.

Agradeço ao Professor Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, por ceder o uso dos equipamentos para as análises de DRX, fisissorção de nitrogênio e TPR-H<sub>2</sub> e ao Henrique Carvalhais Milanezi por realizar as análises.

Agradeço a também todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender. A palavra mestre, nunca fará justiça aos professores dedicados aos quais sem nominar terão os meus eternos agradecimentos.

Agradeço aos companheiros, colegas e amigos do DEQ por estarem juntos nessa jornada e a todos que participaram, direta ou indiretamente do desenvolvimento deste trabalho de pesquisa, enriquecendo o meu processo de aprendizado, além disso agradeço aos técnicos do LabCat Rômulo e Alexandra pela ajuda sempre que possível para execução desse trabalho, além dos demais técnicos do departamento;

Agradeço a CAQI – Central de Análises Químicas Instrumentais, da USP São Carlos, em especial a Mônica Freitas, pelas análises de microscopia eletrônica de transmitância e pela paciência em me ensinar o preparo das amostras, ao LCE – Laboratório de Caracterização Estrutural, vinculado ao DEMA da UFSCar, pelas análises de FRX;

## RESUMO

A conversão de CO<sub>2</sub> em metano via reação de metanação tem atraído grande interesse devido ao seu potencial para mitigar emissões de gases de efeito estufa e contribuir para a produção de combustíveis sustentáveis. Neste contexto, catalisadores à base de níquel (Ni) se destacam devido à sua alta atividade, seletividade e relação custo-benefício favorável. No entanto, a estabilidade e a resistência à sinterização dos catalisadores de Ni ainda representam desafios significativos. Este trabalho investiga o desempenho de catalisadores de Ni e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em nanotubos de carbono (CNTs), com o objetivo de otimizar suas propriedades catalíticas por meio da impregnação das espécies de Ni e ZrO<sub>2</sub> no interior dos CNTs. A impregnação dos metais dentro dos CNTs busca aprimorar a dispersão das nanopartículas metálicas, reduzir a sinterização e aumentar a estabilidade térmica e química dos catalisadores durante a reação. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação incipiente, utilizando CNTs funcionalizados como suporte. A caracterização estrutural e textural foi realizada por diversas técnicas, incluindo difração de raios X (DRX), fisissorção de N<sub>2</sub>, termogravimetria (TGA), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>). Essas análises permitiram avaliar a morfologia e a interação entre Ni e ZrO<sub>2</sub> nos suportes de CNTs. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator tubular de quartzo, acoplado a um cromatógrafo a gás, operando em diferentes temperaturas (200-400 °C) e utilizando uma razão molar H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1. A conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para metano foram calculadas a partir do balanço de carbono. Além disso, a estabilidade dos catalisadores foi avaliada em testes prolongados a 350 °C por 24 horas. Os resultados indicaram que a combinação de Ni e ZrO<sub>2</sub> nos CNTs melhora significativamente a dispersão do metal, resultando em maior área específica ativa e melhorando a eficiência da reação de metanação. Os catalisadores preparados por coimpregnação apresentaram melhor desempenho em termos de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub>, quando comparados aos preparados por impregnação sequencial. A presença de ZrO<sub>2</sub> foi fundamental para a atividade ao longo do tempo. Além disso, observou-se que a impregnação de Ni depois da adição de ZrO<sub>2</sub> favoreceu a interação entre os metais, promovendo um efeito sinérgico que aprimorou a estabilidade do catalisador. Com base nos dados obtidos, conclui-se que o uso de CNTs como suporte, aliado à combinação de Ni e ZrO<sub>2</sub>, representa uma abordagem eficiente para o desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e eficazes na conversão de CO<sub>2</sub> em metano. Catalisadores utilizando a estratégia de coimpregnação demonstraram vantagens na manutenção da dispersão dos metais e na estabilidade térmica do catalisador, tornando-se uma alternativa promissora para aplicações industriais voltadas à valorização do CO<sub>2</sub> e à produção de combustíveis sintéticos sustentáveis.

*Palavras-chave: nanotubos de carbonos; metano; zircônia; CO<sub>2</sub>; níquel; reação de metanação.*

## ABSTRACT

The conversion of CO<sub>2</sub> into methane via the methanation reaction has attracted significant interest due to its potential to mitigate greenhouse gas emissions and contribute to the production of sustainable fuels. In this context, nickel-based (Ni) catalysts stand out due to their high activity, selectivity, and favorable cost-effectiveness. However, the stability and resistance to sintering of Ni catalysts remain significant challenges. This study investigates the performance of Ni and Ni-ZrO<sub>2</sub> catalysts supported on carbon nanotubes (CNTs) with the aim of optimizing their catalytic properties through the internal impregnation of active species. The impregnation of metals within the CNTs seeks to enhance the dispersion of metallic nanoparticles, reduce sintering, and increase the thermal and chemical stability of the catalysts during the reaction. The catalysts were prepared using the incipient wet impregnation method, employing functionalized CNTs as a support. Structural and textural characterization was performed using various techniques, including X-ray diffraction (XRD), nitrogen physisorption, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), transmission electron microscopy (TEM), and temperature-programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>). These analyses allowed for the evaluation of morphology, metal dispersion, and the interaction between Ni and ZrO<sub>2</sub> within the CNT supports. Catalytic tests were conducted in a quartz tubular reactor coupled to a gas chromatograph, operating at different temperatures (200–400°C) and using a molar H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> ratio of 4:1. CO<sub>2</sub> conversion and methane selectivity were calculated based on carbon balance. Additionally, the stability of the catalysts was assessed through prolonged tests at 350°C for 24 hours. The results indicated that the combination of Ni and ZrO<sub>2</sub> within CNTs significantly improves metal dispersion, leading to a larger active surface area and enhancing the efficiency of the methanation reaction. Catalysts prepared by co-impregnation exhibited superior performance in terms of CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity compared to those prepared by sequential impregnation. The presence of ZrO<sub>2</sub> was crucial for maintaining catalytic activity over time. Furthermore, it was observed that the impregnation of Ni after the addition of ZrO<sub>2</sub> favored metal interaction, promoting a synergistic effect that enhanced catalyst stability. Based on the obtained data, it can be concluded that the use of CNTs as a support, combined with Ni and ZrO<sub>2</sub>, represents an efficient approach for developing more stable and effective catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. Catalysts employing the co-impregnation strategy demonstrated advantages in maintaining metal dispersion and thermal stability, making them a promising alternative for industrial applications focused on CO<sub>2</sub> valorization and the production of sustainable synthetic fuels.

*Keywords: carbon nanotubes; methane; zirconia; CO<sub>2</sub>; nickel; methanation reaction*

## Lista de figuras

Figura 1 – Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera entre 1958 a 2023, no observatório Mauna Loa, Hawaii.....	13
Figura 2 – Níveis de CO <sub>2</sub> durante os últimos três ciclos glaciais da Terra.....	18
Figura 3 – Total de emissões de CO <sub>2</sub> por ano (Mt de CO <sub>2</sub> /dia) (a) no Brasil e (b) no mundo.....	19
Figura 4 – Efeito da pressão e temperatura para metanação do CO <sub>2</sub> : (a) Conversão de CO <sub>2</sub> e (b) seletividade a CH <sub>4</sub> .....	21
Figura 5 – Mecanismo de reação simplificado de redução de CO <sub>2</sub> a CO e a CH <sub>4</sub> , no qual quatro principais caminhos de reação são destacados: via redox, reação reversa de deslocamento gás-água (laranja), via carbetto (cinza), via formiato (amarelo) e via carboxílica (azul claro).....	26
Figura 6 – Representação esquemática para a reação entre espécies de bicarbonato em ZrO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> formando espécies de formato (A) e para a metanação do CO <sub>2</sub> em catalisadores de Ni/ZrO <sub>2</sub> (B).....	27
Figura 7 – Análise do estado de transição do CO <sub>2</sub> <sup>*</sup> e a modelagem microcinética mostram o efeito da assistência de H na dissociação do CO*. (A) Geometrias do CO <sub>2</sub> em quatro facetas de Ni no estado inicial e de transição para dissociação direta de CO <sub>2</sub> nas quatro facetas. Os átomos compartilhados são indicados por uma cruz. (B) Barreiras de energia de dissociação de CO (assistida por H) em Ni(111), Ni (100), Ni(110) e Ni(211).....	29
Figura 8 – Tipos de estrutura dos nanotubos de carbonos.....	31
Figura 9 – Estrutura dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas.....	32
Figura 10 – Esquema da funcionalização dos CNT com ácido nítrico.....	37
Figura 11 – Esquema do método de impregnação dos CNT funcionalizados.....	39
Figura 12 – Esquema do sistema reacional.....	43
Figura 13 – Análises de ATG, em atmosfera oxidante, das amostras: (A) CNT e Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT; (B) Ni/CNT, 10%Ni/ZrO <sub>2</sub> e ZrO <sub>2</sub> /CNT.....	46
Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C para as amostras do suporte CNT bruto e tratado (A), dos catalisadores Ni suportado em CNT (B) ou ZrO <sub>2</sub> (C), Ni-ZrO <sub>2</sub> suportado em CNT por diferentes métodos de preparação (D), Ni-ZrO <sub>2</sub> suportado em CNT com diferentes teores de Ni e ZrO <sub>2</sub> (E) e do catalisador ZrO <sub>2</sub> suportado em CNT (D).....	48
Figura 15 – Distribuição do tamanho de poros para as amostras do suporte CNT (A), dos catalisadores de Ni suportado em CNT ou ZrO <sub>2</sub> (B), Ni-ZrO <sub>2</sub> suportado em CNT (C) e do catalisador de ZrO <sub>2</sub> suportado em CNT (D).....	49
Figura 16 – Difractogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores monometálicos de níquel suportado em zircônia ou alumina ou CNT e seu respectivo suporte.....	52
Figura 17 – Difractogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores de níquel, zircônia e níquel-zircônia suportados em CNT e do seu suporte.....	53
Figura 18 – Difractogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores níquel-zircônia suportados em CNT com teores distintos de níquel e de zircônia.....	55
Figura 19 - Difractogramas de raios X das amostras calcinadas e reduzidas a 500 °C por 2h para os catalisadores: 10% Ni/ZrO <sub>2</sub> , 10% Ni/CNT e Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT.....	56
Figura 20 – Perfis de redução a temperatura programada para as amostras: (A) Ni, ZrO <sub>2</sub> suportadas em CNT e para o CNT; (B) Ni-ZrO <sub>2</sub> suportadas em CNT.....	58

Figura 21 – Perfis de espectroscopia de massas associada a redução a temperatura programada para as amostras: (A) CNT, (B) 10% Ni/CNT, (C) 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) , (D) 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ) e (E) 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT.....	60
Figura 22 – Perfis de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de Ni, ZrO <sub>2</sub> e Ni-ZrO <sub>2</sub> suportadas em CNT e para o CNT: (A) calcinadas e (B) Reduzidas. ....	61
Figura 23 – Imagem de MET de catalisadores calcinados mostrando nanopartículas de NiO e/ou ZrO <sub>2</sub> e EDS de distribuição de Ni (verde) e Zr (vermelho): (A, B) 10% Ni/CNT, (C, D); 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI); (E, F) 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ) e (G, H) 20% ZrO <sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ).....	62
Figura 24 – Imagem de MET-EDS de catalisadores calcinados e reduzidos mostrando nanopartículas de Ni (verde) e Zr (vermelho): A: 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI); B: 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ) e C: 20% ZrO <sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ).....	63
Figura 25 – Espectros Raman de CNT reduzido (a) e catalisadores reduzidos: 10% Ni/CNT (b), 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (c) e 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (d).....	65
Figura 26 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min) para a reação sem catalisador e para as amostras de CNT, ZrO <sub>2</sub> e 20% ZrO <sub>2</sub> /CNTs.....	67
Figura 27 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e Seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as amostras dos catalisadores 10% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10% Ni/ZrO <sub>2</sub> e 10% Ni/CNT durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min).....	68
Figura 28 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e Seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as amostras dos catalisadores 10% Ni/CNT, Ni–ZrO <sub>2</sub> /CNT e mistura mecânica durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min).....	70
Figura 29 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as diferentes quantidades de níquel nas amostras de catalisadores Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min) .....	73
Figura 30 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as diferentes quantidades de zircônia nas amostras de catalisadores Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min) .....	75
Figura 31 – Rendimento de CH <sub>4</sub> para os catalisadores durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1: (A) 10% Ni suportado em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ou CNT; (B) 10% Ni/CNT, Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT e mistura mecânica; catalisador Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT com teores distintos de (C) Ni e (D) ZrO <sub>2</sub> . ....	76
Figura 32 – Energia de ativação para as diferentes amostras de catalisadores durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> .....	77

Figura 33 – Conversão de CO <sub>2</sub> (A) e Seletividade a CH <sub>4</sub> (B) em função da temperatura para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> com redução a diferentes temperaturas. ....	79
Figura 34 – Estabilidade dos catalisadores 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> , utilizando 50 mg de catalisador, com vazão total de 37 mL/min e uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min), na temperatura de 350 °C durante 24 horas: (a) Conversão de CO <sub>2</sub> e (b) Seletividade a CH <sub>4</sub> . ....	80
Figura 35 – Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético para os catalisadores 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT pós reação de estabilidade a 350 °C e 24 h. ....	81
Figura 36 – Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) calcinado, reduzido e usado após a reação de estabilidade a 350 °C por 24h. ....	82
Figura 37 – Análise termogravimétrica em atmosfera redutora de 80% de H <sub>2</sub> em argônio para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) e CNT tratado.....	83
Figura 38 – Análise de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) pós reação de estabilidade a 350 °C por 24h. ....	84

## Lista de tabelas

Tabela 1 - Catalisadores de metais nobres para reação de metanação do CO <sub>2</sub> .....	22
Tabela 2 - Catalisadores a base de níquel para reação de metanação do CO <sub>2</sub> .....	22
Tabela 3 - Catalisadores de níquel suportados em CNTs para reação de metanação do CO <sub>2</sub> .....	25
Tabela 4 – Tipo de impregnação utilizada para preparar catalisadores suportados CNT para a reação de metanação do CO <sub>2</sub> .....	34
Tabela 5 – Reagentes utilizados .....	37
Tabela 6 – Catalisadores preparados suportados em CNTs.....	41
Tabela 7 – Composição elementar das amostras calcinadas suportadas em CNTs .....	45
Tabela 8 – Composição textural das amostras calcinadas suportadas em CNTs .....	50
Tabela 9 – Consumo de H <sub>2</sub> em mol, durante a redução para as amostras calcinadas dos catalisadores de Ni, ZrO <sub>2</sub> e Ni-ZrO <sub>2</sub> suportadas em CNT e para o CNTseparadas por região de redução .....	59
Tabela 10 – Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade a CH <sub>4</sub> em função da temperatura para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI) durante a reação de metanação do CO <sub>2</sub> utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> de 4:1 (H <sub>2</sub> = 30 ml/min, CO <sub>2</sub> = 7,0 ml/min) e redução a 500 °C por 2h em 50 mL/min de H <sub>2</sub> puro .....	98

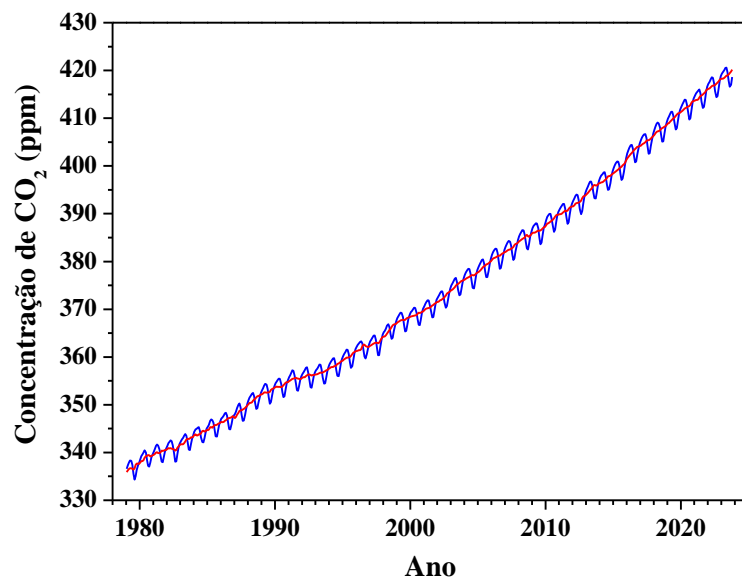
## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>18</b>
2.1	GÁS CARBÔNICO (CO <sub>2</sub> )	18
2.2	REAÇÃO DE METANAÇÃO DO CO <sub>2</sub>	20
2.2.1	<i>Equilíbrio químico</i>	20
2.2.2	<i>Principais catalisadores</i>	21
2.2.3	<i>Mecanismo da reação de metanação do CO<sub>2</sub></i>	25
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO	30
2.3.1	<i>Tipos de estrutura para nanotubos de carbono</i>	30
2.4	CATALISADORES UTILIZANDO CNT	32
2.4.1	<i>Preparação de catalisadores suportados em CNT</i>	33
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>36</b>
3.1	OBJETIVOS GERAIS	36
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>37</b>
4.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	37
4.1.1	<i>Funcionalização dos nanotubos de carbono</i>	37
4.1.2	<i>Impregnação incipiente dos suportes</i>	38
4.2	CARACTERIZAÇÕES	41
4.2.1	<i>Difração de Raios X (DRX)</i>	41
4.2.2	<i>Fisissorção de N<sub>2</sub></i>	41
4.2.3	<i>Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)</i>	42
4.2.4	<i>Redução a Temperatura Programada com espectroscopia de massas (TPR-H<sub>2</sub>-MS)</i>	42
4.2.5	<i>Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)</i>	42
4.2.6	<i>Análise Termogravimétrica (ATG)</i>	42
4.2.7	<i>Espectroscopia de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX)</i>	42
4.2.8	<i>Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)</i>	43
4.2.9	<i>Espectroscopia de Raman</i>	43
4.3	TESTES CATALÍTICOS	43
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>45</b>
5.1	CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES	45
5.1.1	<i>Composição elementar</i>	45
5.1.2	<i>Composição textural</i>	47
5.2	TESTES CATALÍTICOS	66
5.3	CARACTERIZAÇÕES PÓS REAÇÃO	81
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE</b>	<b>98</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As emissões de CO<sub>2</sub> aumentaram significativamente após a revolução industrial devido às atividades humanas, incluindo a produção de eletricidade, transporte e o desmatamento. Esse aumento de CO<sub>2</sub> é atribuído principalmente pela queima de combustíveis fósseis. Parte desse CO<sub>2</sub> liberado é consumido pelas plantas durante a fotossíntese, entretanto, apesar desse consumo a alta produção faz com que esse gás passe a se acumular na atmosfera terrestre. Segundo a Agência Oceânica e Atmosférica Americana (*National Oceanic and Atmospheric Administration* – NOAA), anteriormente à revolução industrial, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> estava em torno de 280 ppm. Essa concentração atmosférica vem sendo monitorada desde 1958, no observatório Mauna Loa, Hawaii pela NOAA, onde a concentração de CO<sub>2</sub> era de 315 ppm – valor esse que vem aumentando ao longo dos anos – passando para uma concentração de 419 ppm em outubro de 2023 (NOAA, 2023). A média global da concentração de CO<sub>2</sub> durante o período de 1979 a 2023 pode ser observado na Figura 1, que apresenta comportamento semelhante ao descrito anteriormente (Lan; Tans; Thoning, 2024).

Figura 1 – Concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera entre 1958 a 2023, no observatório Mauna Loa, Hawaii

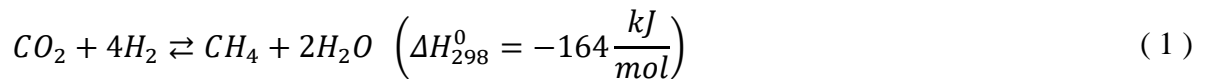


Fonte: adaptado de Lan; Tans; Thoning (2024)

O uso do CO<sub>2</sub> tornou-se um tema de ampla pesquisa nos últimos anos, já que o CO<sub>2</sub> é considerado o principal contribuinte para o efeito de estufa e, portanto, para as alterações climáticas, motivando o crescente interesse na sua utilização como matéria-prima em processos químicos (Ashok *et al.*, 2020). Os processos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS) e captura e uso de carbono (CCU), além da conversão química de CO<sub>2</sub> têm atraído interesse para

a utilização desse gás (Ashok *et al.*, 2020). O CO<sub>2</sub> pode ser convertido em combustível ou produto químico de interesse através da metanação do CO<sub>2</sub>, esse processo tem sido extensivamente estudado (Tripodi; Conte; Rossetti, 2020). Entretanto, apesar dos desafios, a utilização do CO<sub>2</sub> proveniente de processos industriais tem o potencial de ser uma fonte valiosa de metano (Wei; Jinlong, 2011), além de poder reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera (Tan *et al.*, 2022).

O metano é um excelente meio de armazenamento de energia devido à sua alta densidade energética e facilidade de transporte através da infraestrutura existente para transporte e armazenamento de gás natural (Biswas *et al.*, 2020). Portanto, o metano produzido através da reação de metanação do CO<sub>2</sub> (Equação 1) pode ser usado em uma vasta gama de aplicações, tais como a geração de energia elétrica, em termoeletricas, em aquecimento e como combustível para meios de transporte, podendo ser um substituto para os combustíveis fósseis, diminuindo a quantidade de CO<sub>2</sub> liberada na atmosfera durante a sua queima e reduzindo assim a sua pegada de carbono (EPA, 2022).



O metano também pode ser utilizado como forma de armazenamento de excesso de energia produzido por fontes renováveis, como a energia solar e eólica, através da tecnologia *Power to Gas*. Nesta tecnologia, a energia elétrica excedente é usada para gerar hidrogênio por eletrólise da água. O hidrogênio produzido pode então ser reagido com o CO<sub>2</sub>, resultando em metano através da metanação do CO<sub>2</sub> (Litheko; Oboirien; Patel, 2023). Essa abordagem permite o armazenamento de energia elétrica a longo prazo e favorece a integração de fontes de energia renováveis, além de proporcionar maior facilidade de armazenamento e inserção do metano na rede de gás natural existente, quando comparado ao hidrogênio (Tichler; Bauer; Böhm, 2022).

A metanação é um processo químico que envolve a conversão de óxidos de carbono (CO e/ou CO<sub>2</sub>) em metano. É uma reação bem conhecida que foi descoberta no início do século XIX pelos químicos franceses Jean-Baptiste Senderens e Paul Sabatier (Schaaf *et al.*, 2014). Esse processo químico é importante, pois fornece uma maneira de converter o CO<sub>2</sub> em uma valiosa fonte de combustível sustentável, especialmente quando a energia verde é usada para produção de H<sub>2</sub> (Kiani *et al.*, 2024).

O processo de metanação é tipicamente realizado em um reator usando hidrogênio como agente redutor. A reação ocorre em temperaturas em torno de 200 a 400 °C e é exotérmica (Miranda, 2019). O processo pode ser realizado sobre vários catalisadores, como níquel, rutênio ou cobalto, já que esses metais de transição têm orbitais d incompletos, o que facilita a adsorção

e a ativação das moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. (Tripodi; Conte; Rossetti, 2020). A atividade catalítica na hidrogenação do CO<sub>2</sub> dessegue a seguinte ordem: Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt. A seletividade a metano tende a seguir a ordem: Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru > Mo (Fan; Tahir, 2021; Ren *et al.*, 2023). Metais como o rutênio e o cobalto são conhecidos por apresentarem alta atividade devido à sua capacidade de facilitar a dissociação da molécula de CO<sub>2</sub>, tornando-os mais eficazes para a conversão do CO<sub>2</sub> em metano. Por outro lado, metais de transição mais acessíveis, como níquel e ferro, também apresentam atividade considerável, o que os torna opções atraentes para aplicações na reação de metanação, especialmente em contextos econômicos. (Fan; Tahir, 2021; Ren *et al.*, 2023).

O desenvolvimento de catalisadores eficientes é essencial para o sucesso da metanação de CO<sub>2</sub>. Os catalisadores à base de Ni têm sido amplamente investigados como catalisadores para essa reação devido ao seu baixo custo e excelentes desempenhos catalíticos, com conversão de CO<sub>2</sub> próxima a 80 % e seletividade próxima a 95% em 400 °C, próximas ao equilíbrio químico (Lv *et al.*, 2020). Pesquisas anteriores demonstraram que catalisadores de Ni apresentaram uma estabilidade notavelmente alta ao longo de 200 horas de reação, com valores de conversão de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 80 % em 325 °C (Alrafe'i *et al.*, 2020).

Catalisadores de Ni suportados em ZrO<sub>2</sub> podem exibir maior atividade catalítica em comparação com aqueles suportados em outros óxidos, principalmente pela melhor interação do CO<sub>2</sub> com a ZrO<sub>2</sub>, promovidos através da concentração das vacâncias de oxigênio na superfície do suporte, aumentando sua reatividade básica, facilitando assim a adsorção e ativação de CO<sub>2</sub>, além de promover uma maior dispersão do Ni nesse suporte, dificultando a sinterização e a deposição de carbono (da Silva *et al.*, 2012; Jia *et al.*, 2019; Lu *et al.*, 2014). A interação entre Ni e ZrO<sub>2</sub> acelera o *spillover* do hidrogênio e a migração de espécies de CO adsorvidas (da Silva *et al.*, 2012; Jia *et al.*, 2019; Lu *et al.*, 2014). Valores para a conversão do CO<sub>2</sub> em catalisadores de Ni/ZrO<sub>2</sub> são relatados entre 71,9% a 300 °C (Jia *et al.*, 2019) e 85% a 400 °C (Zhao; Wang; Li, 2016) e seletividade a metano de 69,5% (Jia *et al.*, 2019) a 100% (Zhao; Wang; Li, 2016).

Outro suporte que tem atraído atenção são os nanotubos de carbono (CNTs), pois possuem propriedades físicas interessantes, tais como condutividade elétrica, resistência mecânica e condutividade térmica, que os tornam atraentes para várias aplicações, incluindo a catálise heterogênea (Dresselhaus; Dresselhaus; Avouris, 2001). As propriedades eletrônicas e químicas únicas dos CNTs os tornam um suporte para catalisador atraente para a metanação de CO<sub>2</sub>. Sua alta mobilidade e condutividade eletrônica podem aumentar a taxa de transferência de elétrons durante a reação (Shi *et al.*, 2018). Além disso, a estabilidade química dos CNTs

também os tornam resistentes à desativação por envenenamento ou sinterização das partículas dispersas, resultando em maior estabilidade catalítica (Wang *et al.*, 2019). Essas propriedades contribuem para aumentar a atividade catalítica e a seletividade ao produto desejado (Wang *et al.*, 2019).

Os CNTs já foram empregados como suporte na síntese de outros produtos químicos, tais como em reações de hidrogenação, oxidação, polimerização, desidrogenação oxidativa e a produção de biocombustíveis (Abbaslou *et al.*, 2009; Almkhelfe *et al.*, 2018; Cao *et al.*, 2022; Chernyak *et al.*, 2022; Eschemann *et al.*, 2015; Gödde *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2022; Pan *et al.*, 2007; Tessonnier *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2023; Yan *et al.*, 2015).

De modo geral, a preparação de catalisadores utilizando CNTs como suporte tem sido descrita empregando diferentes métodos, dentre eles estão a impregnação úmida, a impregnação incipiente e a eletrólise (Dongil *et al.*, 2016; Eschemann *et al.*, 2015; Khusnun *et al.*, 2016; Liu; Lou; Chen, 2016; Romero-Sáez *et al.*, 2018). Dependendo do método utilizado, o metal pode ser introduzido no interior dos CNTs ou ficar na superfície externa dos mesmos.

Catalisadores que tiveram suas partículas metálicas impregnadas no interior dos CNTs apresentaram uma alta atividade quando comparada à observada em catalisadores tradicionais (Barton *et al.*, 1997; Nhut *et al.*, 2002, 2003). Para diferentes reações de hidrogenação houve um aumento na atividade catalítica. Por exemplo na hidrogenação de benzeno usando catalisadores de paládio suportado em CNTs de paredes múltiplas, houve maior conversão desse em relação ao uso de outros catalisadores de paládio suportados em carvão ativado e zeólita do tipo Y (Zhang *et al.*, 2004). Na hidrogenação seletiva de cinamaldeído sobre Pd/CNT onde houve o dobro da produção de hidrocinaldeído em 20 h de reação utilizando CNTs com a carga metálica no seu interior (Tessonier *et al.*, 2005).

Diversos estudos demonstraram a eficácia dos CNTs como suporte em catalisadores de níquel para a metanação de CO<sub>2</sub>. Por exemplo, Gonçalves *et al.* (2022) mostraram que o catalisador de 15% Ni/CNT, que apresenta uma área específica de 225 m<sup>2</sup>/g e boa dispersão, observada por microscopia de transmissão, da carga metálica de Ni no CNT, é um material promissor para a metanação de CO<sub>2</sub>, com aproximadamente 20% de conversão de CO<sub>2</sub> e 80% de seletividade a metano em 350 °C (Gonçalves *et al.*, 2022).

A atividade catalítica dos catalisadores suportados por CNTs pode ser atribuído à alta capacidade de armazenamento de H<sub>2</sub> dos CNTs, promovendo o efeito de *overflow* do hidrogênio para os suportes de CNTs, que ativa as moléculas de hidrogênio e promove assim a redução das espécies de níquel em baixas temperaturas, além da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, apresentando assim

uma conversão de CO<sub>2</sub> variando de 10% a 30% para um catalisador 12% Ni suportado em CNT, com distintas características texturais a 300 °C (Feng; Yang; Chu, 2015).

Como já comentado, o uso de CNTs como material de suporte para catalisadores de Ni aumenta sua estabilidade e resistência à sinterização (Feng; Yang; Chu, 2015). A resistência a sinterização pode estar relacionada ao efeito de confinamento promovido pelos CNTs, que pode restringir o tamanho das espécies ativas dentro da sua construção tubular em escala manométrica (Pan; Bao, 2008; Wang *et al.*, 2016)

Variações no catalisador de Ni/CNT foram estudadas por Gödde *et al.* (2021) e os autores observaram que as nanopartículas de níquel suportadas em CNTs funcionalizados com nitrogênio são altamente ativas, seletivas e estáveis como um catalisador para metanação de CO<sub>2</sub>. Romero-Sáez *et al.* (2018) compararam duas estratégias de impregnação úmida para um catalisador de níquel-ZrO<sub>2</sub> suportado em CNTs e observaram que o catalisador impregnado de maneira sequencial apresentou maior atividade para metanação de CO<sub>2</sub> – com conversão de CO<sub>2</sub> próximo a 55% e seletividade para o metano próximo de 98% em 400 °C – quando comparado ao catalisador impregnado conjuntamente. Esses estudos demonstram as vantagens de usar CNTs como suporte de catalisadores na metanação de CO<sub>2</sub>, incluindo maior eficiência catalítica, seletividade e estabilidade.

A presente pesquisa busca o desenvolvimento de catalisadores de níquel-zircônia suportados em nanotubos de carbono, com o objetivo de otimizar a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, visando uma produção mais eficiente de metano. A novidade desse estudo reside na combinação de materiais como o CNT, um suporte inovador com propriedades físicas e químicas excepcionais, com catalisadores de Ni e Ni-ZrO<sub>2</sub> no interior dos CNTs, que são reconhecidos por sua boa atividade na conversão de CO<sub>2</sub>. Os objetivos gerais incluem o desenvolvimento e a otimização desses catalisadores, com foco na melhoria da atividade catalítica e da seletividade para metano. Para isso, foram realizados estudos detalhados sobre a preparação, caracterização e avaliação da estabilidade dos catalisadores, buscando entender a interação entre os componentes e aprimorar a durabilidade sob condições de reação. A pesquisa também investigará a sinergia entre o Ni e a ZrO<sub>2</sub>, um dos aspectos inovadores deste trabalho, pois acredita-se que essa interação possa potencializar a eficiência do processo. Ao final, espera-se contribuir para o avanço da tecnologia de metanação do CO<sub>2</sub>, oferecendo uma alternativa viável para a utilização de CO<sub>2</sub> como matéria-prima e ampliando o uso de fontes renováveis de energia através da produção de metano.

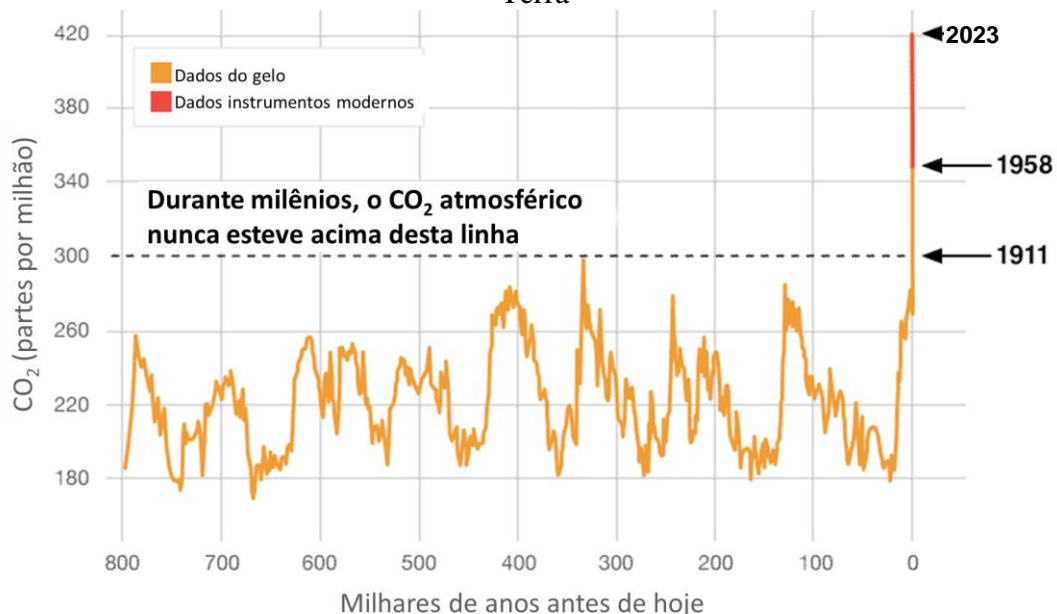
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É de conhecimento público que as emissões de dióxido de carbono, ou gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), principal gás de efeito estufa, aumentaram significativamente após a revolução industrial devido principalmente às atividades humanas, principalmente pela queima de combustíveis fósseis (como carvão, petróleo e gás natural), para a produção de eletricidade e transporte, além disso fatores como desmatamento e incêndios florestais, além de erupções vulcânicas contribuem para o aumento da concentração atmosférica de  $\text{CO}_2$  (NASA, 2023; NOAA, 2023). A conversão de  $\text{CO}_2$  em produtos de alto valor agregado tem sido amplamente discutida na literatura como uma estratégia promissora para mitigar os impactos ambientais causados pela crescente concentração deste gás na atmosfera. Nessa revisão iremos abordar uma estratégia para a utilização desse gás de efeito estufa.

### 2.1 GÁS CARBÔNICO ( $\text{CO}_2$ )

Primeiramente, o  $\text{CO}_2$  é um óxido presente na atmosfera que aquece o planeta, causando mudanças climáticas. As atividades humanas aumentaram o teor desse gás na atmosfera em 50% em menos de 200 anos, o que significa que a quantidade de  $\text{CO}_2$  em 2023 é 150% do seu valor em 1750, conforme mostrado na Figura 2. Este aumento é maior do que o aumento natural observado no final da última era glacial, há 20.000 anos (NASA, 2023).

Figura 2 – Níveis de  $\text{CO}_2$  durante os últimos três ciclos glaciais da Terra

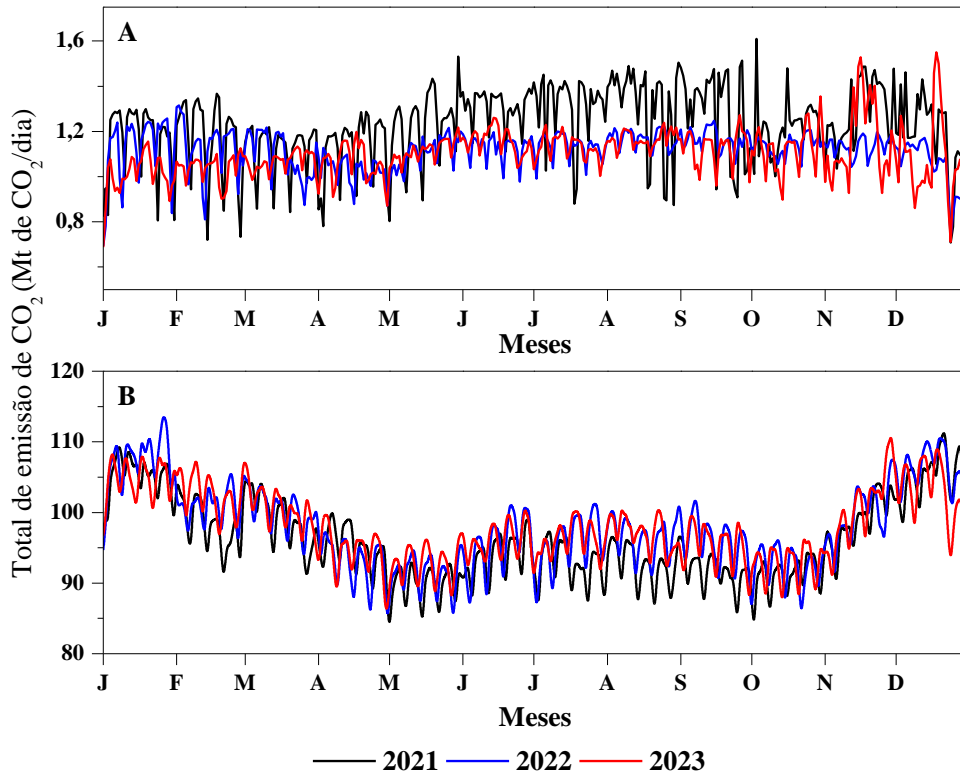


Fonte: adaptado de NASA, 2023

Já as emissões de  $\text{CO}_2$  para os anos de 2021 a 2023 podem ser vistas na Figura 3, onde se observa que as emissões chegam a 110 toneladas de  $\text{CO}_2$  ao dia em nível mundial e para o

Brasil esse valor está próximo a 1,5 toneladas de CO<sub>2</sub> ao dia, de modo geral os dados revelam uma queda e um novo crescimento das emissões durante a pandemia da COVID-19 (Carbon Monitor, 2024).

Figura 3 – Total de emissões de CO<sub>2</sub> por ano (Mt de CO<sub>2</sub>/dia) (a) no Brasil e (b) no mundo



Fonte: adaptado de (Carbon Monitor, 2024)

Pesquisas mostram que o CO<sub>2</sub> tem a possibilidade de ser utilizado como matéria-prima de diversos produtos tais como olefinas, hidrocarbonetos superiores, ácido fórmico, metanol, álcoois superiores e também metano (Li, W. *et al.*, 2018).

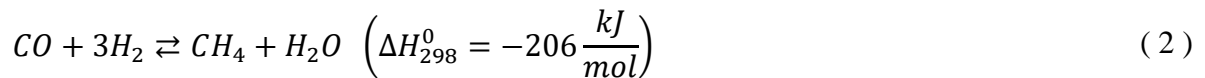
Além disso, com o aumento da disponibilidade de energia elétrica provenientes de fontes renováveis como a eólica e solar, promovem momentos com elevada produção de energia elétrica e por consequência uma oferta muito maior que a demanda. Uma maneira de armazenar esse excedente energético pode ser através de processos do tipo *Power to gas*, onde através da energia elétrica é possível produzir H<sub>2</sub> pela eletrolise da água e posteriormente reagir com o CO<sub>2</sub>, para se obter metano ou outros combustíveis (Ashok *et al.*, 2020; Strucks; Failing; Kaluza, 2021; Tan *et al.*, 2022).

O metano, produzido através da reação de metanação do CO<sub>2</sub>, pode ser utilizado para alimentar infraestruturas já existentes que utilizam gás natural, além de produzir energia através

da sua queima. A energia elétrica produzida pela sua queima pode ser utilizada em momentos com maiores demandas (EPA, 2022).

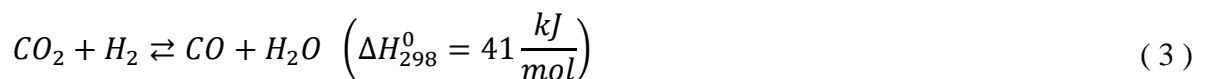
## 2.2 REAÇÃO DE METANAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

As pesquisas no processo de metanação vem sendo focadas em duas vertentes, a metanação de CO (Equação 2) e a metanação de CO<sub>2</sub> (Equação 1), ambas reações exotérmicas (Rönsch *et al.*, 2016).



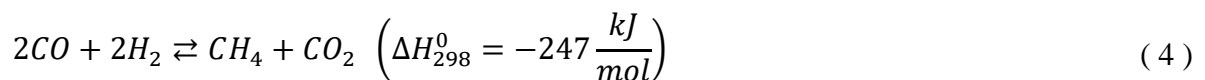
A reação de metanação do CO<sub>2</sub> (Equação 1) foi descoberta pelos químicos franceses Jean-Baptiste Senderens e Paul Sabatier em 1902, sendo conhecida como “Reação de Sabatier” em homenagem ao seu descobridor. A reação de metanação consiste na reação entre o dióxido de carbono e hidrogênio, em temperaturas na faixa de 200 a 400 °C, à pressão atmosférica, com formação de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O.

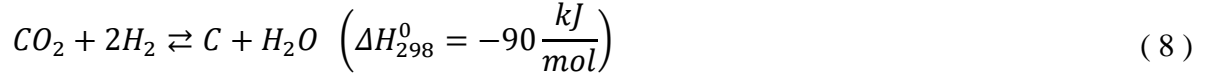
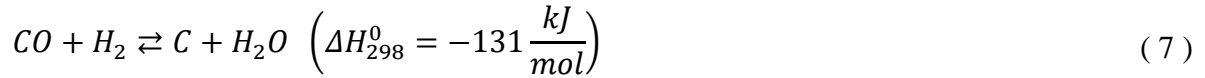
A reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3) também pode ocorrer durante a metanação do CO<sub>2</sub>. Entretanto, a conversão de CO<sub>2</sub> pode ser inibida se a concentração de CO exceder um certo limite (0,4% da pressão total) (Rönsch *et al.*, 2016; Weatherbee; Bartholomew, 1982). A reação reversa de deslocamento gás-água é favorecida em temperaturas mais elevadas, acima de 400 °C, enquanto a metanação do CO<sub>2</sub> é favorecida termodinamicamente a temperaturas inferiores a 400 °C (Alam *et al.*, 2021).



### 2.2.1 Equilíbrio químico

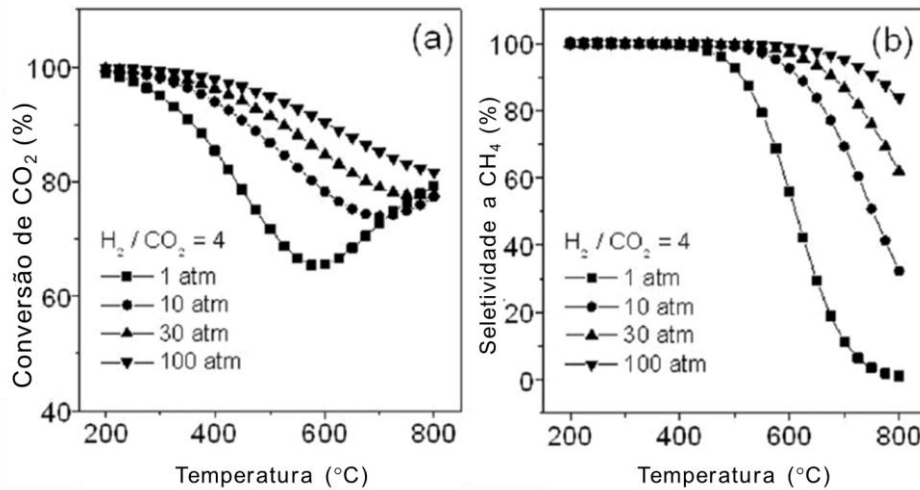
A metodologia da minimização da energia livre de Gibbs é o principal método utilizado para a avaliação termodinâmica no equilíbrio de uma reação química, (Ayas, 2023; Gao *et al.*, 2012). Gao *et al.* (2012) utilizou um conjunto de dez equações apresentadas através das equações de 1 a 10, e utilizou a equação de Soave–Redlich–Kwong para descrever o comportamento dos gases. Já Yarbaş e Ayas (2024) utilizaram um conjunto menor de reações, compreendidas pelas equações de 1 a 8.





Resultados semelhantes para a conversão de  $CO_2$  foram relatados entre os autores, onde a conversão do  $CO_2$  (Figura 4a) aumenta com o aumento da pressão, entretanto com o aumento da temperatura essa conversão diminuiu. Acima de  $600^\circ C$  para pressão atmosférica, o aumento gradual da conversão de  $CO_2$  ocorre principalmente pelo consumo de  $CO_2$  pela reação reversa de deslocamento gás-água (Equação 3). Assim como a conversão do  $CO_2$ , a seletividade a  $CH_4$  (Figura 4b) é afetada positivamente, onde pressões maiores favorecem a seletividade a metano (Ayas, 2023; Gao *et al.*, 2012).

Figura 4 – Efeito da pressão e temperatura para metanação do  $CO_2$ :  
(a) Conversão de  $CO_2$  e (b) seletividade a  $CH_4$ .



Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2012)

### 2.2.2 Principais catalisadores

Catalisadores de metais nobres como rutênio e paládio foram relatados como bons catalisadores (Tabela 1) para a reação de metanação do  $CO_2$  (Kim *et al.*, 2016; Li, W. *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2021).

Tabela 1 - Catalisadores de metais nobres para reação de metanação do CO<sub>2</sub>

Catalisador	% de metal	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade a CH <sub>4</sub> (%)	Condições operacionais	Referência
3Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3% Ru	96	96	300 °C, 1 atm, CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 6:30:64, GHSV = 15.000 h <sup>-1</sup>	(Garbarino <i>et al.</i> , 2015)
2,5% Ru/TiO <sub>2</sub>	2,5% Ru	27,4	100	200 °C, 1 atm, CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :He = 10:40:50, GHSV = 6000 mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	(Kim <i>et al.</i> , 2016)
Ru/CeO <sub>2</sub>	5% Ru	83	99	300 °C, 1 atm, CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :Ar = 4,6:22:73, GHSV = 7640 mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	(Dreyer <i>et al.</i> , 2017)
PdO@LaCoO <sub>3</sub>	2,93 Pd	62,3	99	300 °C, 3 MPa, CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :He = 24:72:4,	(Wang <i>et al.</i> , 2021)

Entretanto, o custo desses materiais é elevado e por isso os catalisadores à base de Ni têm sido amplamente investigados como catalisadores para essa reação devido ao seu baixo custo e excelentes desempenhos catalíticos, como podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 - Catalisadores a base de níquel para reação de metanação do CO<sub>2</sub>

Catalisador	% de Ni	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade a CH <sub>4</sub> (%)	Condições operacionais	Referência
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%	81	96	400 °C, 1 atm, CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 6:30:64; GHSV = 55.000 h <sup>-1</sup>	(Garbarino <i>et al.</i> , 2015)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20%	73	99,8	350 °C; 150mg; GHSV = 56.000 mL (g <sub>cat</sub> h) <sup>-1</sup> ; CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 1:4:2	(Stangeland <i>et al.</i> , 2018)
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10%	83	98	360 °C; H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1; GHSV = 6.000 mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	(Jaffar; Nahil; Williams, 2019)
Ni/SiO <sub>2</sub>	10%	29	30		
Ni/SiO <sub>2</sub>	10%	10	90	350 °C	(Wu <i>et al.</i> , 2015)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	10%	77	~100	300 °C; 1atm; H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1; GHSV = 6.000 mL g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Lin <i>et al.</i> , 2019)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	8,68%	71,9	69,5	300 °C; CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 4:16:5; m <sub>cat</sub> = 0,05 g; GHSV = 60.000 h <sup>-1</sup>	(Jia <i>et al.</i> , 2019)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	15%	60	95	350 °C; CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 9:39:5; m <sub>cat</sub> = 0,3 g; GHSV = 50.000 mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	(Li, Z. <i>et al.</i> , 2018)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	17%	30	90	350 °C; CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 1:4:1; m <sub>cat</sub> = 0,5 g; GHSV = 120.000 mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	(Ma <i>et al.</i> , 2020)
Ni/ZrO <sub>2</sub>	15%	85	100	400 °C; H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1	(Zhao; Wang; Li, 2016)

Catalisadores de níquel suportados em alumina apresentam conversões de CO<sub>2</sub> superiores a 70%, principalmente com teores de 20% em massa. As temperaturas de calcinação desses catalisadores podem interferir no resultado da conversão, já que o aumento na temperatura de calcinação e o aumento do teor de níquel diminuem a dispersão do níquel sobre alumina (Lin *et al.*, 2019; Rahmani; Rezaei; Meshkani, 2014). Para o catalisador suportado em SiO<sub>2</sub> a atividade catalítica é afetada negativamente pela presença de vapor de água, diminuindo a quantidade de metano produzido (Jaffar; Nahil; Williams, 2019).

Catalisadores de Ni suportados em ZrO<sub>2</sub> podem ser mais ativos do que quando suportados em SiO<sub>2</sub>, pois há uma interação consideravelmente mais fraca do CO<sub>2</sub> com a amostra de SiO<sub>2</sub> e pela maior dispersão de Ni encontrada no catalisador de ZrO<sub>2</sub> (da Silva *et al.*, 2012). Além disso a ZrO<sub>2</sub> pode favorecer a dispersão das espécies de Ni, evitando a sinterização durante a reação e reduzindo a deposição de carbono (Lu *et al.*, 2014).

De acordo com Martínez *et al.* (2018), as conversões de CO<sub>2</sub> podem atingir cerca de 50% na temperatura de 400 °C para catalisadores Ni/ZrO<sub>2</sub>. No entanto, para o mesmo catalisador 20% Ni/ZrO<sub>2</sub>-COP, a conversão de CO<sub>2</sub> diminuiu a 500 °C devido à sinterização das partículas metálicas de níquel. A dispersão das partículas de Ni foi um fator chave e um catalisador com maior área de superfície, como o 20% Ni/ZrO<sub>2</sub>-COP, resultou em maior conversão de CO<sub>2</sub> entre 350 e 450 °C. A presença de ZrO<sub>2</sub> tetragonal, que pode promover a dispersão de nanopartículas de Ni, também ajudou a aumentar a estabilidade térmica e resistir à desativação. Além disso, a seletividade para o metano foi mantida em 100% em um teste de longa duração por 250 horas, enquanto a conversão de CO<sub>2</sub> se estabilizou em valores em torno de 50% (Martínez *et al.*, 2018).

Outros estudos passaram a investigar como a interação entre o Ni e a ZrO<sub>2</sub> poderia ser aprimorada para melhorar a eficiência do processo. A concentração de vacâncias de oxigênio na superfície do ZrO<sub>2</sub> está diretamente relacionada à quantidade de sítios ácidos de Lewis disponíveis. Quanto maior a concentração de vacâncias, maior será a quantidade desses sítios ativos, o que facilita a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador, sendo fundamental para a reação de metanação (Jia *et al.*, 2019).

Por outro lado, a interação mais forte entre Ni e ZrO<sub>2</sub> favorece o *spillover* de hidrogênio e a migração de CO<sub>2</sub> na região interfacial. Isto significa que os átomos de hidrogênio podem migrar facilmente para a superfície da ZrO<sub>2</sub> e reagir com o CO<sub>2</sub> para formar metano. Essa interação não apenas melhora a eficiência da reação, mas também contribui para a maior estabilidade do catalisador, prevenindo a sinterização das partículas de Ni (Jia *et al.*, 2019).

Entretanto, a interação do Ni metálico com a  $ZrO_2$  não foi sempre vantajosa em todos os casos. De acordo com Lv *et al.* (2020), apesar da  $ZrO_2$  apresentar boa estabilidade térmica e vacâncias de oxigênio, no entanto ela apresenta dissociação uma dissociação do  $H_2$  muito menor do que quando comparado a metal- $ZrO_2$ . A dissociação do  $H_2$  ocorre com maior eficiência na superfície de Ni metálico, enquanto o  $CO_2$  é ativado na superfície do  $ZrO_2$ . Todavia, a interação entre o  $H_2$  e o  $CO_2$  existe, e ela é mantida pela interface Ni- $ZrO_2$ , resultando na maior seletividade para metano e a maior taxa de reação. Lv *et al.* sugerem que, para melhorar a atividade catalítica, é preciso controlar a quantidade da interface Ni- $ZrO_2$  (Lv *et al.*, 2020).

El-Salamony *et al.* (2023) estudaram o efeito do tratamento de redução a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  no catalisador Ni/ $ZrO_2$ , usando  $H_2$  a  $30\text{ ml/min}$  por duas horas. Durante a reação de metanação, a dissociação de  $H_2$  ocorre na superfície do metal Ni e o  $CO_2$  interage com a superfície metálica, resultando na formação de metano. No entanto, a oxidação do metal Ni na presença de um fluxo de gás  $CO_2$  afeta a atividade catalítica, destacando assim a necessidade de preservar o metal Ni durante a reação. A formação do óxido de Ni e o decréscimo da quantidade de Ni metálico leva a uma diminuição na atividade catalítica, tornando o catalisador inadequado para a metanação do  $CO_2$  (El-Salamony *et al.*, 2023).

Com o avanço dos estudos, Tan *et al.* (2019) examinaram a correlação entre a carga de Ni e a conversão de  $CO_2$ . Os autores observaram que a conversão de  $CO_2$  aumentou com o incremento da carga de níquel até 6% em massa, mas a conversão começou a declinar uma vez que a carga de níquel ultrapassou esse valor, o que foi atribuído ao crescimento das partículas de Ni ou a algum bloqueio nos poros do suporte. A carga de 6% de Ni proporcionou melhor conversão de  $CO_2$  (84% a  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) e quase 100% de seletividade para metano, o que sugeriu que a porcentagem em massa de níquel deve ser otimizada para prevenir sinterização, mas ainda manter a atividade (Tan *et al.*, 2019).

Xiao *et al.* (2020) propuseram um mecanismo de metanação do  $CO_2$  e mostraram que a adsorção de  $CO_2$  na superfície da  $ZrO_2$  é crucial para a formação de  $CH_4$ . Eles postularam que a produção de CO na fase gasosa como resultado da reação de deslocamento de gás de água reverso (reação 3) não seria um problema, desde que a concentração de CO adsorvido na superfície fosse regulada, pois o excesso de CO poderia bloquear os sítios ativos. Esse mecanismo interfacial entre Ni e  $ZrO_2$  foi considerado importante para a seletividade e a eficiência da metanação (Xiao *et al.*, 2020).

Yan *et al.* (2019) e Li, Z *et al.* (2017) exploraram as interfaces Ni- $ZrO_2$  como sítios ativos fundamentais para a metanação de  $CO_2$ . Eles demonstraram que a forte interação entre o Ni e o  $ZrO_2$  facilita a hidrogenação de intermediários carbonáceos, como CO adsorvido,

promovendo uma alta seletividade para metano. No entanto, também observaram que, com o aumento da temperatura, a reação reversa de deslocamento água-gás (reação 3) se torna mais significativa, diminuindo a seletividade para metano em temperaturas elevadas (Li, Z. *et al.*, 2018; Yan *et al.*, 2019)

Nanotubos de carbono também foram estudados como suporte para os catalisadores de Ni para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, alguns catalisadores e seus resultados podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3 - Catalisadores de níquel suportados em CNTs para reação de metanação do CO<sub>2</sub>

Catalisador	% de metal	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade a CH <sub>4</sub> (%)	Condições operacionais	Referência
Ni/CNT	12% Ni	61,1	96,6	350 °C, H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1, m <sub>cat</sub> = 0,1 g, 50 mL/min, GHSV= 30.000 mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Wang <i>et al.</i> , 2016)
Ni/CNT	15% Ni	55	95	360 °C, H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 4:1, m <sub>cat</sub> = 0,1 g, 50 mL/min, GHSV= 30.000 mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Li, J. <i>et al.</i> , 2018)
Ni/CNT	10% Ni	25	100	350 °C, H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> = 1:1, m <sub>cat</sub> = 0,5 g	(Bogdan <i>et al.</i> , 2019)
Ni/Zr/CNT-SEQ	5% Ni 20% ZrO <sub>2</sub>	55	98	400 °C; CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> :He = 1:5:94; GHSV= 75.000 mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	(Romero-Sáez <i>et al.</i> , 2018)
Ni/Zr/CNT-COI	5% Ni 20% ZrO <sub>2</sub>	30	35		(Romero-Sáez <i>et al.</i> , 2018)

O catalisador de Ni/CNT (Wang *et al.*, 2016) apresenta uma conversão de CO<sub>2</sub> ligeiramente superior a 60%. Já a seletividade para metano é próxima a 100% para catalisadores Ni/CNT (Bogdan *et al.*, 2019; Li, J. *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016). Essa atividade catalítica dos catalisadores de Ni suportados por CNTs pode ser atribuída ao efeito de *overflow* do hidrogênio – condição em que há um acúmulo excessivo de H<sub>2</sub> em uma superfície ou estrutura – nos suportes de CNT, promovendo, assim, a redução das espécies de níquel em baixas temperaturas (Feng; Yang; Chu, 2015). Por esse motivo, apesar de ativos, os catalisadores de níquel precisam ser melhor estudados, principalmente em relação aos seus suportes e à ativação da molécula de CO<sub>2</sub> na superfície catalítica.

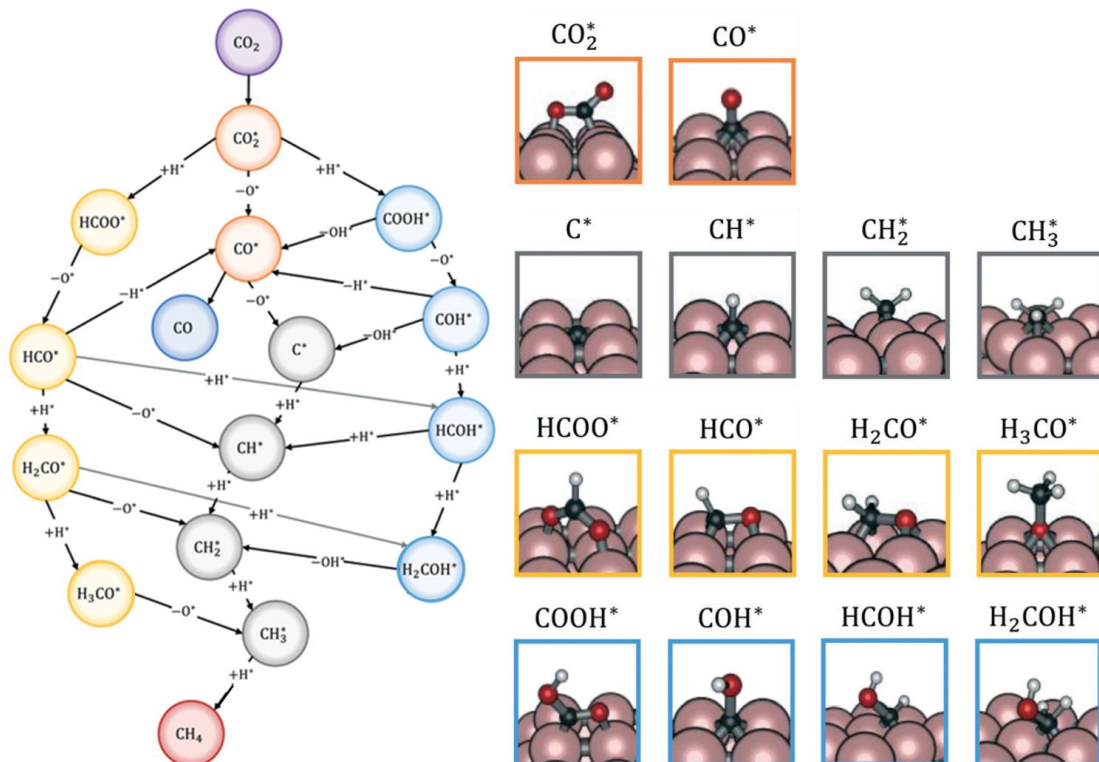
### 2.2.3 Mecanismo da reação de metanação do CO<sub>2</sub>

A ativação do CO<sub>2</sub> em catalisadores de níquel para a reação de metanação pode ocorrer por principalmente dois caminhos: (i) via carbetos e (ii) via formiato, como mostrado na Figura 5. A reação via carbetos ocorre via reação reversa de deslocamento gás-água, produzindo CO adsorvido, que posteriormente é convertido em carbono adsorvido, sendo hidrogenado

sucessivamente até formar metano. Já a rota via formiato ocorre através da hidrogenação sucessiva do  $\text{CO}_2$  adsorvido, com a eliminação do oxigênio para chegar no intermediário  $\text{CH}_3^*$ , onde será hidrogenado novamente para formar metano (Alam *et al.*, 2021).

Uma outra via de reação é chamada de carboxílica, pouco relatada na literatura, onde o  $\text{CO}_2$  adsorve na superfície do catalisador formando um intermediário carboxilato. Este intermediário é instável e precisa ser hidrogenado para gerar metano. A hidrogenação do intermediário carboxilato ocorre quando átomos de hidrogênio, geralmente provenientes da dissociação do  $\text{H}_2$  na superfície do metal, se adicionam ao intermediário formado. Essa hidrogenação resulta na formação de espécies intermediárias como formiato ( $\text{COOH}^*$ ) e, em alguns casos, formiato hidrogenado, antes de chegar ao metano. Após a hidrogenação do formiato ou outros intermediários carbonáceos, ocorre a formação de metano (Alam *et al.*, 2021).

Figura 5 – Mecanismo de reação simplificado de redução de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$  e a  $\text{CH}_4$ , no qual quatro principais caminhos de reação são destacados: via redox, reação reversa de deslocamento gás-água (laranja), via carbeto (cinza), via formiato (amarelo) e via carboxílica (azul claro).

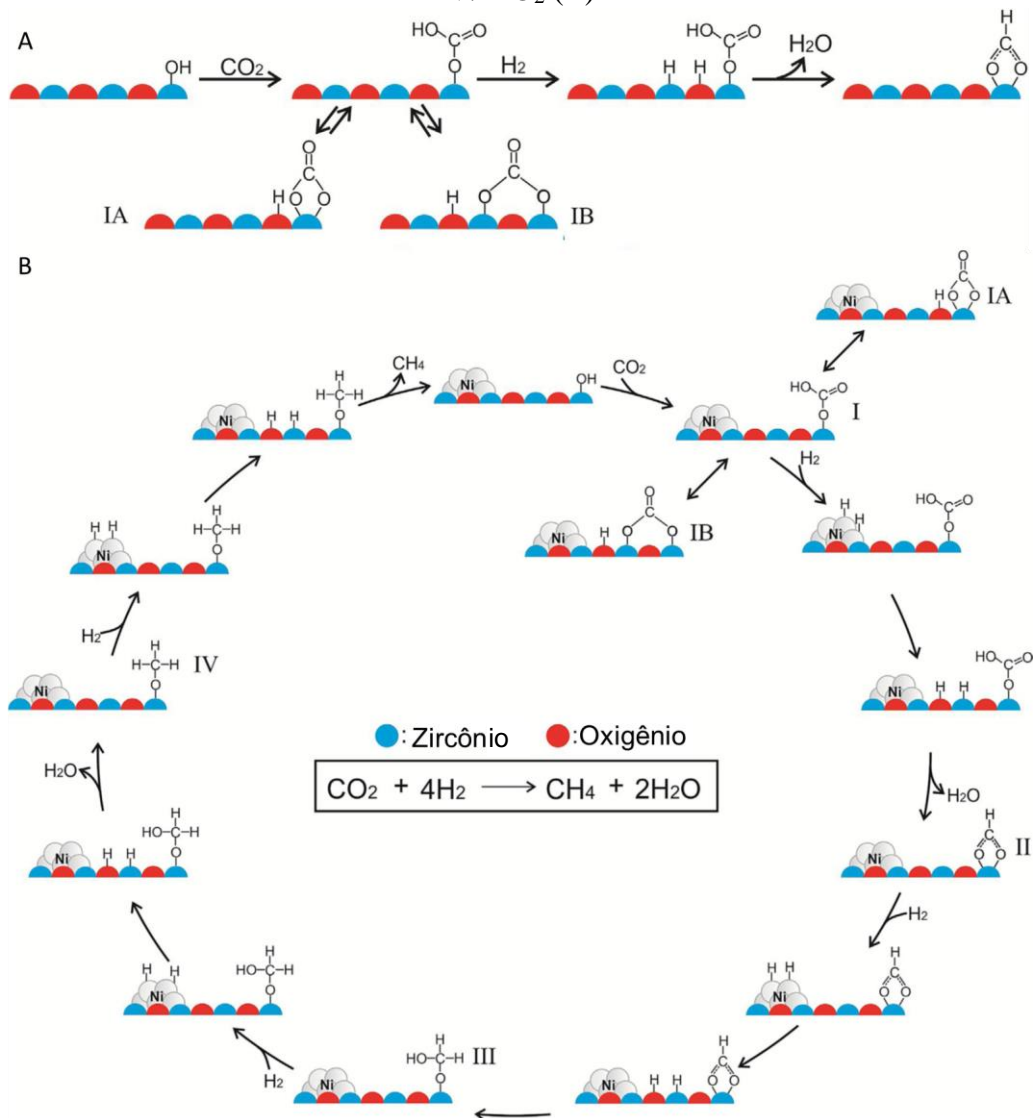


Fonte: adaptado de Alam *et al.* (2021)

A metanação de  $\text{CO}_2$  em catalisadores de  $\text{Ni/ZrO}_2$  ocorre por uma rota representada esquematicamente na Figura 6. Solis-Garcia *et al.* (2017) realizaram testes na região do infravermelho e propuseram o seguinte esquema para a reação de metanação do  $\text{CO}_2$  (Figura

6). Primeiro, o  $\text{CO}_2$  reage com grupos OH da superfície da  $\text{ZrO}_2$  para gerar espécies de bicarbonato (Figura 6-A, Figura 6-B espécie I). Essas espécies podem ser reversivelmente convertidas em espécies de carbonatos bidentados (Figura 6-A, espécies IA e IB) e, de acordo com os resultados de infravermelho, essa formação dos carbonatos ocorre sobre o suporte (Solis-Garcia *et al.*, 2017).

Figura 6 – Representação esquemática para a reação entre espécies de bicarbonato em  $\text{ZrO}_2$  com  $\text{H}_2$  formando espécies de formato (A) e para a metanação do  $\text{CO}_2$  em catalisadores de  $\text{Ni/ZrO}_2$  (B)



Adaptado de Solis-Garcia *et al.* (2017)

Com o aumento da temperatura, o  $\text{H}_2$  pode ser dissociado na superfície das partículas de Ni e migrar para suportes de óxidos metálicos redutíveis por um processo de *spillover*, levando à formação de grupos hidroxila de superfície e espécies de metal-H nos suportes. As espécies de bicarbonato então podem reagir com grupos hidroxila de superfície e espécies Zr-

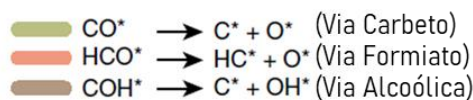
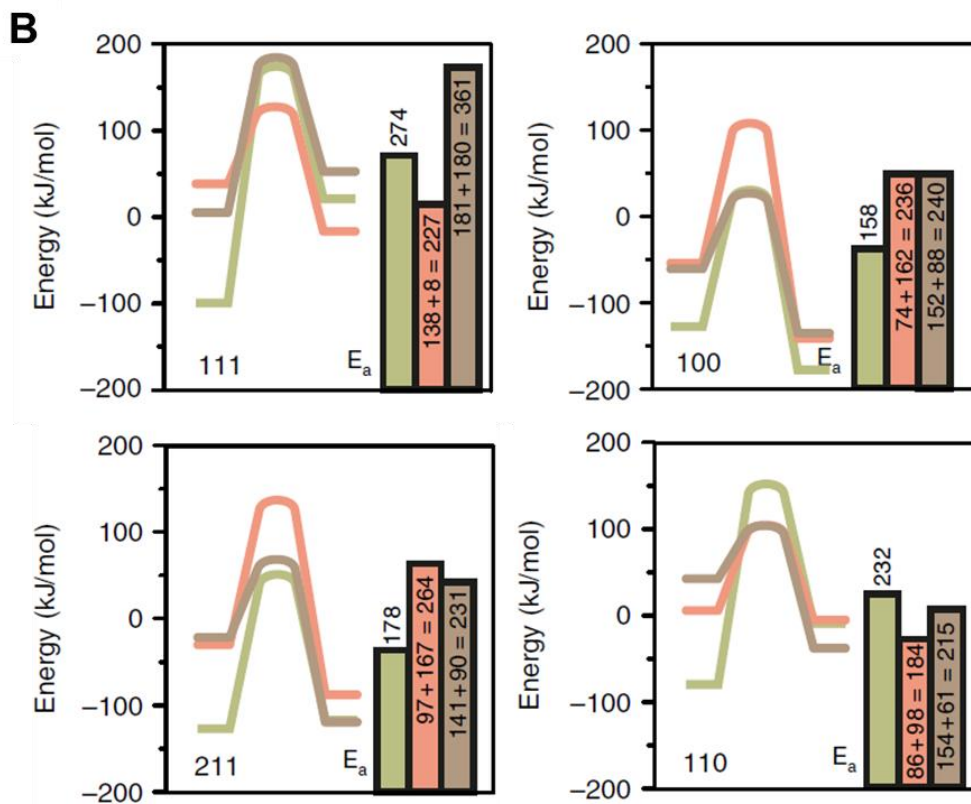
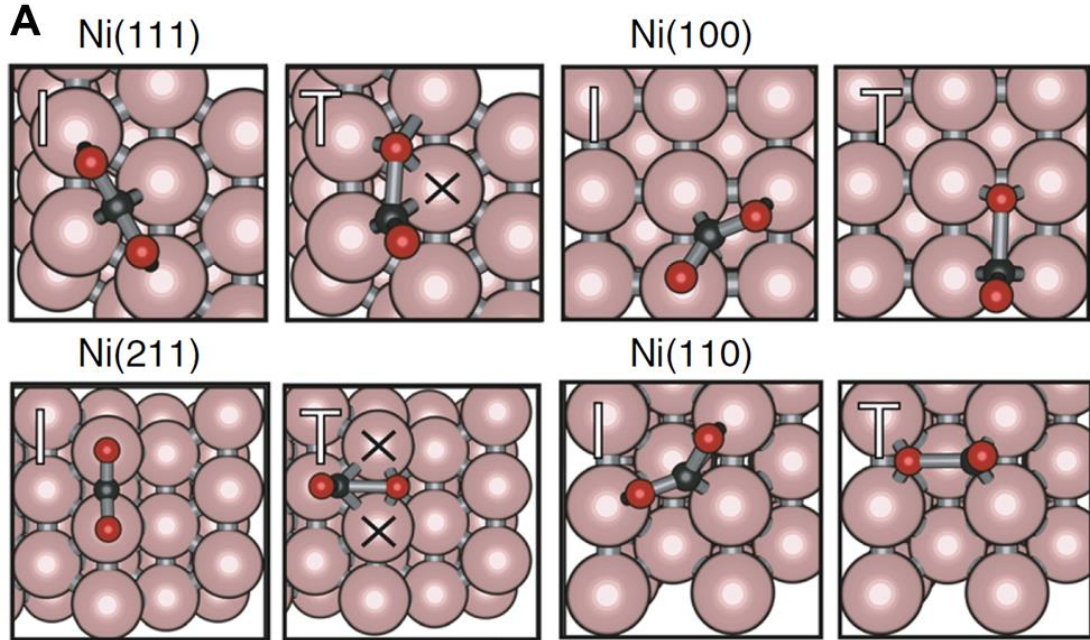
H para formar espécies de formiato (bidentado) e água (Figura 6-B, espécie II) (Solis-Garcia *et al.*, 2017).

Em temperaturas maiores que 250 °C, as espécies de formiato são ainda mais hidrogenadas, levando à formação de metano. Mais H<sub>2</sub> é dissociado em partículas de Ni para dar grupos OH de superfície e espécies Zr-H, reagindo com formiatos da superfície para dar a espécie de superfície III. A eliminação de água da espécie III leva à formação de espécies metoxi ligadas a sítios na ZrO<sub>2</sub> (Figura 6-B, espécie IV). A espécie metoxi pode ser ainda hidrogenada por espécies Zr-H no suporte para formar gás metano e regenerar o grupo OH. Dessa forma é sugerido um caráter bifuncional dos catalisadores, com o suporte provendo sítios para ativação do CO<sub>2</sub> e o níquel facilitando a adsorção e dissociação do hidrogênio (Solis-Garcia *et al.*, 2017).

A Figura 7 apresenta uma análise da densidade de estados para a ativação do CO<sub>2</sub>, mostrando os estados inicial e de transição em quatro facetas de níquel, além das barreiras reacionais para cada faceta e sua via preferencial para a reação.

Para descrever a ativação do CO<sub>2</sub> adsorvido (CO<sub>2</sub>\*) deve-se considerar os aspectos geométricos do CO<sub>2</sub> no estado de transição em cada superfície de Ni (Figura 7-A). A estabilidade do estado de transição (ET) é devido ao princípio de conservação da ordem de ligação, afirmando que um ET com menos átomos de metal compartilhados produz maior estabilidade e, portanto, uma energia de ativação (E<sub>a</sub>) mais baixa. Enquanto em Ni(100) e Ni(110) o ET não compartilha átomos de metal, em Ni(211) e Ni(111) ele compartilha 2 e 1 átomos, respectivamente, correspondendo a maior e a segunda maior E<sub>a</sub>, na dissociação direta de CO<sub>2</sub>, respectivamente. Além disso, a E<sub>a</sub> (Figura 7-B) para CO\* → C\* (274 kJ) e HCOO\* → HCO\* (264 kJ) são os mais altos em cada via de reação respectiva. Estando de acordo com observações experimentais onde CO\* e HCOO\* são continuamente observados em estudos de hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre Ni (Vogt *et al.*, 2019).

Figura 7 – Análise do estado de transição do  $\text{CO}_2^*$  e a modelagem microcinética mostram o efeito da assistência de H na dissociação do  $\text{CO}^*$ . (A) Geometrias do  $\text{CO}_2$  em quatro facetas de Ni no estado inicial e de transição para dissociação direta de  $\text{CO}_2$  nas quatro facetas. Os átomos compartilhados são indicados por uma cruz. (B) Barreiras de energia de dissociação de  $\text{CO}$  (assistida por H) em Ni(111), Ni(100), Ni(110) e Ni(211).



Fonte: Adaptado Vogt et al. (2019)

Assim a maior parte do metano é produzida via formiato sobre Ni (110), que apresenta menor energia de ativação, seguido por Ni (111) e Ni (100). Já pela via do carbeto as estruturas Ni (100) e Ni (211) são as que apresentam menor energia de ativação. Além disso, o intermediário de reação mais abundante para as estruturas mais ativas do Ni (110, 211 e 111) é CO e que a etapa limitante da velocidade é sua dissociação (assistida por hidrogênio), entretanto em Ni (100) é  $\text{H}_2\text{CO}^*$  no lugar do CO (Vogt *et al.*, 2019).

## 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

A descoberta dos nanotubos de carbono (CNTs) foi relatada por Iijima em 1991 quando estudava a produção de fulerenos usando a técnica de evaporação por descarga de arco. Ele observou que os CNTs cresciam na extremidade negativa do eletrodo e o diâmetro desses CNTs variou de 5 a 20 nm de diâmetro (Iijima, 1991).

Os CNTs podem ser considerados como uma folha de grafite enrolada e também como estruturas quase unidimensionais pela sua alta relação comprimento/diâmetro. As propriedades do material dependem do seu arranjo atômico, do diâmetro e comprimento dos tubos e da sua morfologia, além de apresentarem hibridização  $\text{sp}^2$  do átomo de carbono, semelhantes ao grafeno. No grafite, as distâncias entre dois átomos mais próximos é de 0,14 nm, e a distância entre as ligações entre camadas são próximas a 0,34 nm, sendo esses valores próximos para os CNTs (Thostenson; Ren; Chou, 2001; Belin; Epron, 2005; Graeff *et al.*, 2012).

### 2.3.1 Tipos de estrutura para nanotubos de carbono

Os CNTs exibem basicamente dois tipos de estruturas, as de parede única e as de paredes múltiplas (Thostenson; Ren; Chou, 2001). Os nanotubos de carbono de parede única (*single-walled carbon nanotubes SWCNT*) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (*multi-walled carbon nanotubes, MWCNT*) serão detalhados a seguir.

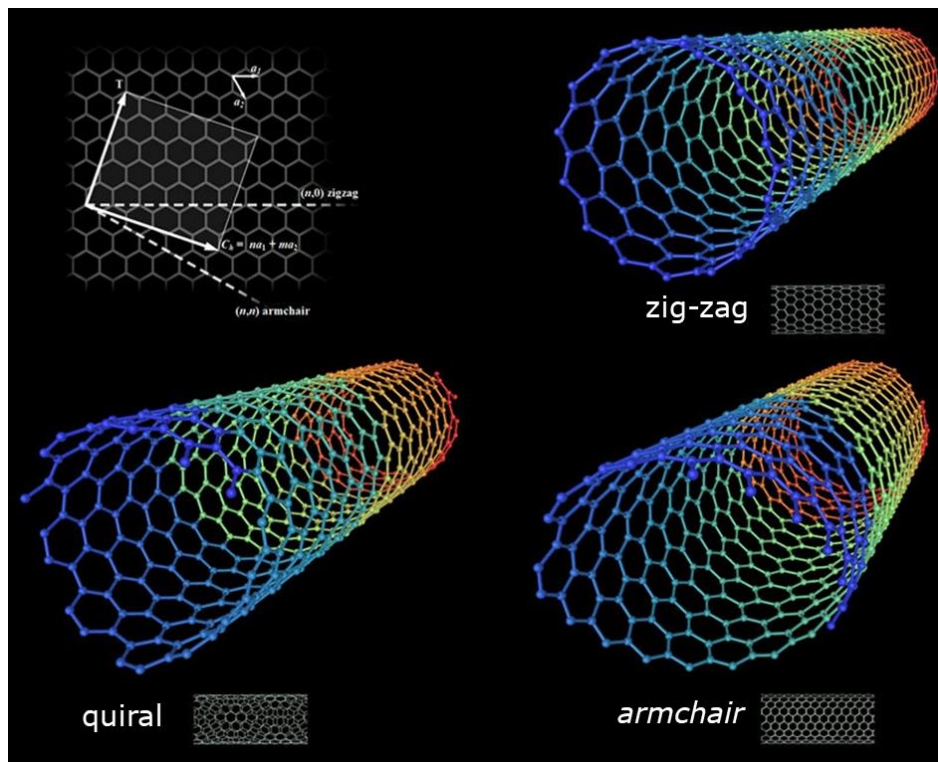
#### 2.3.1.1 Nanotubos de carbono de parede única (SWCNT)

A estrutura atômica dos nanotubos de carbono é descrita em termos da quiralidade do tubo, ou helicidade, que é definida pelo vetor quiral. O ângulo quiral determina a quantidade de 'torção' no tubo. A diferença nas estruturas *armchair* e zig-zag é mostrada na Figura 8, para qualquer posição diferente do vetor, a estrutura recebe o nome de quiral. O vetor quiral também define o diâmetro do nanotubo, uma vez que o espaçamento interatômico dos átomos de

carbono é conhecido. A quiralidade do CNT tem efeitos expressivos nas propriedades do material, principalmente nas propriedades eletrônicas (Thostenson; Ren; Chou, 2001).

Os SWCNT podem ser fechados nos seus extremos com hemisférios de fulerenos, apresentando características físicas de sólidos e por tanto, sendo considerados como cristais e não como espécies moleculares. Apresentam um diâmetro na faixa de 0,3 a 100 nm e comprimento podendo variar de micrometros até centímetros. As propriedades desse tipo de CNT mudam significativamente com sua quiralidade, por exemplo seu *band gap* pode variar de 0 a cerca de 2 eV, e sua condutividade elétrica pode apresentar comportamento metálico ou semicondutor. (Dresselhaus *et al.*, 2004; Fredriksson, 2014; Graeff *et al.*, 2012).

Figura 8 – Tipos de estrutura dos nanotubos de carbonos



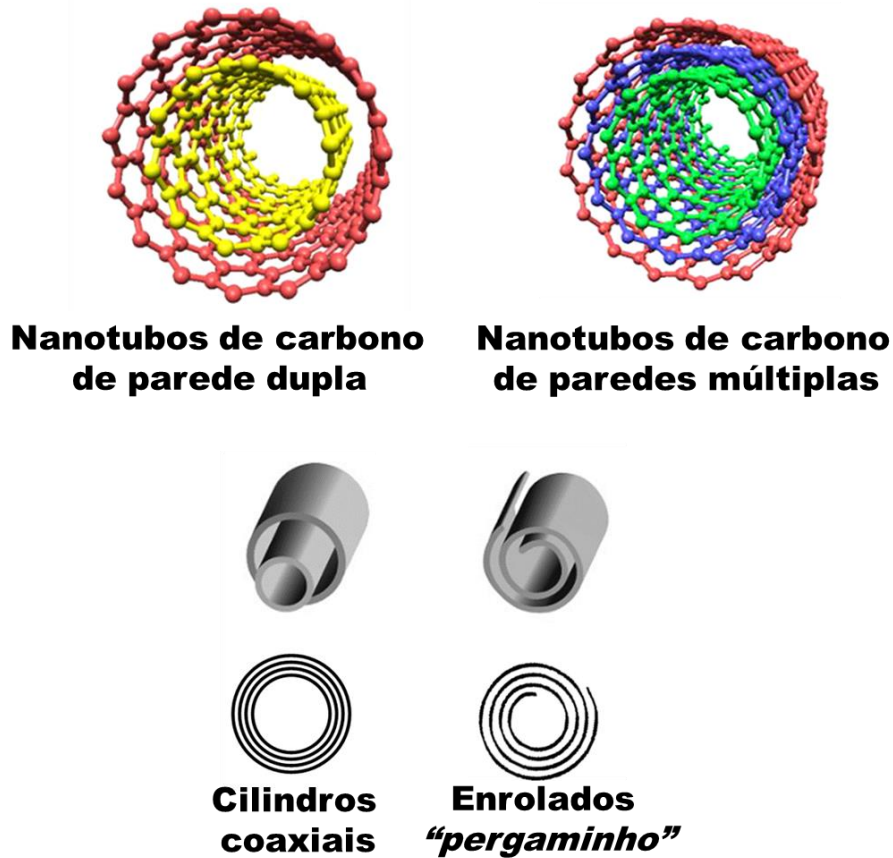
Fonte: adaptado de Ströck (2023)

### 2.3.1.2 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT)

Este tipo de nanotubo consiste em várias camadas de grafeno enroladas, com uma distância entre as camadas de aproximadamente 0,335 e 0,345 nm. Os MWCNT são formados por dois ou mais CNTs concêntricos, sendo o cilindro coaxial o mais aceito para esse tipo de CNT. Existe ainda a possibilidade desses CNTs serem formados por uma única folha de grafeno enrolada em torno de si mesma. Essas estruturas podem ser observadas na Figura 9.

(Amelinckx; Lucas; Lambin, 1999; Belin; Epron, 2005; Fredriksson, 2014; Rathinavel; Priyadharshini; Panda, 2021).

Figura 9 – Estrutura dos nanotubos de carbono com paredes múltiplas



Fonte: adaptado de Amelinckx; Lucas; Lambin, (1999); Belin; Epron, (2005); Rathinavel; Priyadharshini; Panda, (2021)

Os nanotubos de carbono de parede dupla (*double-walled carbon nanotubes DWCNT*) merecem uma atenção especial pela sua morfologia e propriedades, pois são semelhantes às dos SWCNT, mas sua resistência a produtos químicos é melhor, pois é possível adicionar alguns átomos à superfície do nanotubo, como oxigênio ou nitrogênio, por exemplo. Diferentemente dos SWCNT, onde a adição desses átomos quebraria algumas ligações duplas, destruindo assim a estrutura do nanotubo, nos DWCNT apenas a parede externa do nanotubo seria modificada (Corazza *et al.*, 2020; Fredriksson, 2014).

#### 2.4 CATALISADORES UTILIZANDO CNT

Os nanotubos de carbono podem ser utilizados em eletrodos de baterias (Bao *et al.*, 2014; Gu; Yushin, 2014), em materiais compósitos (Pal; Kumar, 2016), como suporte de

catalisadores e adsorventes. Catalisadores a base de nanotubos de carbono têm sido utilizados na desidrogenação oxidativa do propano (Cao *et al.*, 2022; Chernyak *et al.*, 2022), na produção de biocombustíveis (Wu *et al.*, 2023), na produção de hidrocarbonetos líquidos (Abbaslou *et al.*, 2009; Almkhelfe *et al.*, 2018; Eschemann *et al.*, 2015), na produção de etanol (Pan *et al.*, 2007), na hidrogenação de cinamaldeído (Tessonnier *et al.*, 2005) e na produção de metano a partir do CO<sub>2</sub> (Gödde *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2022; Wang *et al.*, 2016).

#### **2.4.1 Preparação de catalisadores suportados em CNT**

A priori, os nanotubos de carbono precisam ser pré-tratados para serem utilizados, seja para abrir sua estrutura ou mesmo criar grupos funcionais em sua superfície. Esse pré-tratamento pode ocorrer por diversos meios entre eles o corte mecânico durante a moagem dos CNTs utilizando moinho de bolas (Dongil *et al.*, 2016), o corte químico com o uso da radiação  $\gamma$  na presença de ácido sulfúrico diluído (Peng *et al.*, 2004) ou estresse térmico (Boran, 2021). Contudo, o pré-tratamento mais utilizado é a oxidação química em fase líquida, através do uso de ácido nítrico concentrado (Cao *et al.*, 2022; Eschemann *et al.*, 2015; Liu; Lou; Chen, 2016; Xia *et al.*, 2009) ou uma mistura de dois ácidos (Huang *et al.*, 2012; Rahsepar; Pakshir; Kim, 2013). Esses tratamentos buscam a formação de grupos funcionais oxigenados na superfície dos CNTs, além de abrir as extremidades dos nanotubos.

Após o pré-tratamento, a impregnação dos CNTs pode ser realizada por impregnação úmida, impregnação incipiente, eletrólise e até por micro-ondas (Abbaslou *et al.*, 2009; Almkhelfe *et al.*, 2018; Boran, 2021; Chernyak *et al.*, 2022; Dongil *et al.*, 2016; Eschemann *et al.*, 2015; Khusnun *et al.*, 2016; Romero-Sáez *et al.*, 2018) A impregnação incipiente acredita-se ser a mais efetiva para impregnação interna dos CNTs, pois utiliza-se apenas um volume compatível com o volume interno dos nanotubos e a quantidade necessária de precursor para a carga metálica desejada (Yadav *et al.*, 2023). A escolha do método e também do solvente utilizado pode interferir no local da impregnação do metal no CNT, onde solventes com baixa tensão superficial conseguem molhar a superfície do nanotubo e preenchem o canal interno, conforme descrito pela equação de Young-Laplace (Tessonnier *et al.*, 2009; Yadav *et al.*, 2023).

##### *2.4.1.1 Preparação de catalisadores suportados em CNT para metanação do CO<sub>2</sub>*

CNTs podem ser funcionalizados através da utilização de HNO<sub>3</sub> (Gödde *et al.*, 2021; Li, J. *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2019), além da dopagem com nitrogênio por meio do uso de NH<sub>3</sub> como precursor de nitrogênio (Gödde *et al.*, 2021; Gonçalves *et al.*, 2022). A literatura

apresenta na sua maior parte, catalisadores de Ni suportados em CNTs para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, conforme mostrado na Tabela 4. Entretanto, também pode ser encontrada a preparação de catalisadores utilizando CNTs envolvendo Ni–Ce (Feng *et al.*, 2014) e Ni-ZrO<sub>2</sub> (Romero-Sáez *et al.*, 2018).

Tabela 4 – Tipo de impregnação utilizada para preparar catalisadores suportados CNT para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>

Catalisador	% de metal	Pré-tratamento	Método	Fonte
Ni/CNT	12% Ni	HCl puro	Impregnação Úmida	(Feng; Yang; Chu, 2015)
Ni/CNT	12% Ni	HNO <sub>3</sub>		(Wang <i>et al.</i> , 2016)
Ni-Ce/CNT	12% Ni 4,5% Ce			(Li, J. <i>et al.</i> , 2018)
Ni-Mn/CNT	15% Ni 4% Mn	HNO <sub>3</sub>		(Feng <i>et al.</i> , 2014)
Ni/CNT	15% Ni	-		(Romero-Sáez <i>et al.</i> , 2018)
Ni-Ce/CNT	12% Ni 5% Ce	-		(Gödde <i>et al.</i> , 2021)
Ni/CNT	5% Ni	-		(Bogdan <i>et al.</i> , 2019)
Ni-ZrO <sub>2</sub> /CNT	5% Ni 20% ZrO <sub>2</sub>	HNO <sub>3</sub> NH <sub>3</sub>		(Yan <i>et al.</i> , 2020)
Ni/NCNT	10%, 20%, 30%, 40% e 50% Ni	HNO <sub>3</sub>		(Wang <i>et al.</i> , 2019)
Ni/CNT	10% Ni	Lavagem clássica		Impregnação Incipiente
Ni-Pd/ CNT	30% NiO Pd/Ni= 1,5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		
Ni/N-CNT	10,7% Ni	Recozimento em N <sub>2</sub>		
Ni/CNT-N	15% Ni			

Catalisadores para metanação do CO<sub>2</sub> utilizando CNTs como suporte podem ser preparados através de métodos distintos. A impregnação dos CNTs pode ser realizada por impregnação úmida (Feng *et al.*, 2014; Li, J. *et al.*, 2018; Romero-Sáez *et al.*, 2018), impregnação incipiente (Wang *et al.*, 2019) e até por impregnação mecânica, onde uma mistura de pó de Ni e CNTs são moídas usando um moinho de bolas planetário de alta energia sob atmosfera de ar sintético (Gharegozloo *et al.*, 2016).

A impregnação úmida é descrita como a utilização de uma solução com o precursor do metal dissolvido em um solvente (água, etanol ou acetona). A solução fica em contato com os CNTs por um período de tempo e posteriormente é evaporada com ou sem auxílio de rotaevaporador (Feng *et al.*, 2014; Li, J. *et al.*, 2018; Romero-Sáez *et al.*, 2018). Já a impregnação incipiente acredita-se ser a mais efetiva para impregnação interna dos CNTs, pois utilizando-se apenas um volume compatível com o volume de poros do suporte e a quantidade necessária de precursor para a carga metálica desejada a deposição do metal no interior dos CNT é facilitada (Wang *et al.*, 2019; Yadav *et al.*, 2023).

O método de impregnação úmida foi utilizado para preparar catalisadores utilizando outros elementos além de níquel. O catalisador Ni-Ce/CNTs foi preparado com soluções

aquosas de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , onde os CNTs foram impregnados pela solução com agitação durante 2 h e depois evaporada em banho-maria a 70 °C, sendo seco posteriormente em estufa a 100 °C por 12 h e depois calcinado em nitrogênio a 350 °C por 4 h (FENG *et al.*, 2014).

O catalisador Ni/ZrO<sub>2</sub>/CNT foi preparado utilizando duas abordagens distintas a impregnação sequencial e a coimpregnação. Para a impregnação sequencial uma quantidade de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvida em acetona e os CNTs foram adicionados à solução sob agitação por 12 h em um frasco tampado, o excesso de solvente foi removido lentamente em rotaevaporador sob vácuo, até completa remoção do solvente à temperatura ambiente. O sólido foi seco por 24 h a 80 °C e tratado termicamente durante 5 h a 350 °C sob fluxo de argônio. Após este processo, o níquel foi incorporado usando uma quantidade de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  dissolvido em acetona com agitação por 12 h, o solvente foi removido sob vácuo a 60 °C. Por fim, o material foi tratado a 350 °C por 5 h sob fluxo de Ar (Romero-Sáez *et al.*, 2018).

Para a preparar catalisadores utilizando a coimpregnação, Romero-Sáez *et al.* (2018) adotaram um processo similar ao catalisador preparado pelo método sequencial, porém os precursores de níquel e zircônia foram dissolvidos em acetona juntos. Os resultados indicaram que as nanopartículas de NiO estão próximas às nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> e estão principalmente depositadas na superfície externa dos CNTs. Entretanto, o catalisador preparado por coimpregnação mostrou que as nanopartículas formaram estruturas *core-shell*, impedindo assim o acesso ao Ni e à interface Ni-ZrO<sub>2</sub>, resultando num desempenho catalítico inferior com valores próximos a 30% de conversão de CO<sub>2</sub> e 40% de seletividade a CH<sub>4</sub> frente aos 55% e 90% de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub>, respectivamente, para o catalisador preparado pelo método sequencial, na mesma temperatura de 400 °C (Romero-Sáez *et al.*, 2018).

Considerando o exposto, os catalisadores à base de Ni demonstram um desempenho promissor na reação de metanação do CO<sub>2</sub>, destacando-se pela relação custo/benefício favorável. Diante disso, este trabalho propõe a investigação de catalisadores de níquel-zircônia suportados no interior de nanotubos de carbono (CNTs). Essa abordagem visa otimizar suas propriedades por meio da impregnação interna, buscando a obtenção de catalisadores que sejam não apenas ativos e seletivos, mas também estáveis durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>. A imobilização dos catalisadores no interior dos CNTs pode potencializar a dispersão dos metais e a resistência à sinterização, resultando em um sistema catalítico mais eficaz e duradouro.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVOS GERAIS**

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver catalisadores de níquel (Ni) e níquel-zircônia (Ni-ZrO<sub>2</sub>) suportados em nanotubos de carbono (CNTs) e investigar seu desempenho na reação de metanação do CO<sub>2</sub>, visando à otimização da produção de metano.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Desenvolver e otimizar catalisadores para a conversão de CO<sub>2</sub> em metano, utilizando nanotubos de carbono como suporte, com foco em melhorar a atividade catalítica e a seletividade do processo.
- Preparar e caracterizar os catalisadores Ni/CNT e Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT por meio do método de impregnação incipiente, utilizando técnicas avançadas de caracterização para analisar a morfologia, a dispersão dos metais e as propriedades estruturais.
- Avaliar a estabilidade e a durabilidade dos catalisadores suportados em CNTs sob condições de reação, identificando os fatores que influenciam a degradação e propondo estratégias para a melhoria da longevidade do sistema catalítico.
- Investigar a sinergia entre Ni e ZrO<sub>2</sub> no contexto dos catalisadores suportados em CNTs, analisando como essa interação pode contribuir para a eficiência da metanação do CO<sub>2</sub>.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 5 apresenta os reagentes utilizados para tratamento dos CNTs, sais precursores de metal, para a impregnação do suporte e gases para reação.

Tabela 5 – Reagentes utilizados

Nome	Marca	Concentração
CNT Comercial	Cheap Tubes Inc.	MWCNT, 98% pureza
HNO <sub>3</sub>	QHEMIS	65 % (PA)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Merck	≥ 97 % (PA)
H <sub>2</sub> O	MiliQ	Tipo 1
ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99 %
CO <sub>2</sub>	White Martins	4.0
H <sub>2</sub>	White Martins	4.5 FID
Ar	White Martins	5.0 Analítico
ZrO <sub>2</sub>	Saint Gobain NORPRO	t-ZrO <sub>2</sub>

Fonte: o autor

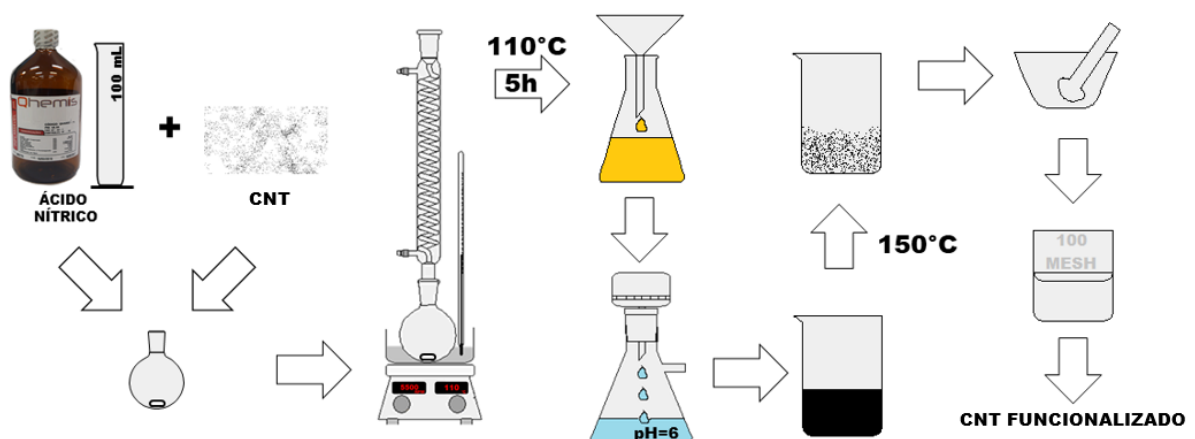
### 4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram preparados a partir de nanotubos de carbono comerciais funcionalizados por meio de tratamento com HNO<sub>3</sub>, seguido de impregnação incipiente, conforme as metodologias descritas a seguir. Utilizou-se um teor de 10% em massa para Ni e 20% em massa para ZrO<sub>2</sub>.

#### 4.1.1 Funcionalização dos nanotubos de carbono

A Figura 10 apresenta o esquema do processo de tratamento e funcionalização dos CNTs brutos.

Figura 10 – Esquema da funcionalização dos CNT com ácido nítrico



Fonte: Acervo pessoal

Foram utilizados 500 mg de nanotubos de carbono de paredes múltiplas comerciais (CHEAP TUBES INC. – 98% de pureza, com diâmetro entre 20 e 30 nm) e 100 mL de HNO<sub>3</sub>

(65% PA; QHEMIS) em um balão de fundo redondo, equipado com um agitador magnético do tipo barra. Ao balão foi acoplado um condensador, conforme indicado na Figura 10.

Utilizou-se um banho de silicone para aquecer a mistura da temperatura ambiente até 110 °C, através de uma chapa de aquecimento com agitação manteve-se a temperatura de 110 °C e agitação constante por 5 h.

Com um auxílio de um papel de filtro, filtrou-se a mistura para separar os CNT funcionalizados do ácido nítrico, após essa separação os CNTs funcionalizados foram transferidos com auxílio de uma espátula e água tipo 1 para um funil de Büchner.

Utilizou-se um novo papel de filtro qualitativo para a lavagem do material com aproximadamente 1 litro de água tipo 1 ou até que o pH da água de lavagem fosse próximo a 7.

Para maior recuperação de CNT, solubilizou-se a torta formada pela filtração a vácuo com água tipo 1, retirando-se a maior quantidade de CNT do papel de filtro. O líquido então foi colocado em um béquer e levado para secar em estufa a 150 °C, com recirculação de ar durante a noite.

O conteúdo do béquer foi raspado, desaglomerado e peneirado com peneira de 100 mesh, obtendo-se assim os CNTs funcionalizados. Ao final das bateladas de funcionalização, o conteúdo final foi misturado para obter-se um lote de CNTs tratados.

#### **4.1.2 Impregnação incipiente dos suportes**

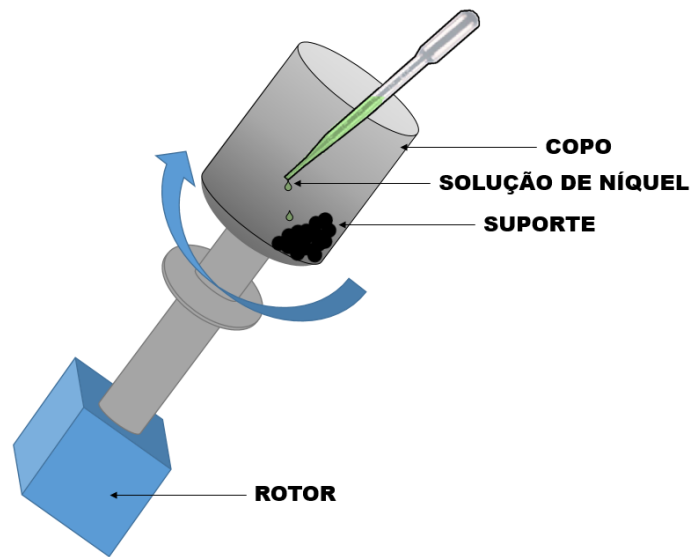
Primeiramente pesou-se 500 mg de suporte (CNT, alumina ou zircônia) e transferiu-se para um copo adaptado a um rotor, conforme mostrado na Figura 11, e com auxílio de uma bureta gotejou-se lentamente etanol PA até que se formasse uma pasta, anotou-se o volume.

##### *4.1.2.1 Nanotubos de carbono*

Preparou-se uma solução de nitrato de níquel em etanol (ACS, Merck), com volume inferior ao descoberto anteriormente para o CNT com etanol PA, com quantidade do precursor de níquel suficiente para obter-se 10% em massa de níquel.

Pesou-se 500 mg de CNT funcionalizados e transferiu-se para o copo adaptado, iniciou-se a rotação de modo que permitisse uma boa mistura do pó. Acrescentou-se uma gota da solução preparada anteriormente sobre os CNT dentro do copo (Figura 11), manteve-se a rotação constante durante todo o tempo.

Figura 11 – Esquema do método de impregnação dos CNT funcionalizados



Fonte: Acervo pessoal

Após a primeira gota, com auxílio de uma espátula raspou-se as laterais do copo e desaglomerou possíveis aglutinados de partículas formados, repetiu-se o processo de adicionar uma gota e raspar até que todo volume da solução fosse utilizado e formando uma pasta semelhante a encontrada anteriormente, quando se utilizou apenas etanol.

Após esse procedimento, todo conteúdo foi raspado do copo e transferido para uma placa de Petri, levado para secar em estufa durante a noite por 110 °C. Após a secagem, o material foi desaglomerado e peneirado com peneira de 100 mesh, obtendo partículas inferiores a 149 microm.

A amostra foi calcinada em atmosfera inerte de argônio, sendo feita uma purga de 10 min a temperatura ambiente, com um fluxo de 50 mL/min de argônio, e depois a temperatura foi elevada até 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. e o sistema permaneceu nessa temperatura por duas horas, sempre com fluxo de argônio. Então, a temperatura do sistema foi reduzida para 40 °C para então retirar o catalisador do forno, obtendo-se assim o catalisador 10% Ni/CNT.

Adotando-se do mesmo procedimento para a produção do catalisador Ni/CNT, preparou-se uma solução alcoólica com o precursor de níquel e com oxinitrato de zirconila (99%, Sigma-Aldrich) para que se obtivesse quantidades de 20% de óxido de zircônio. A solução foi agitada e posteriormente colocada em banho ultrassônico por trinta minutos, depois a solução foi gotejada sobre os CNTs. Em seguida, o material foi seco e calcinado nas mesmas

condições usadas na preparação do Ni/CNT. Após a calcinação obteve-se o catalisador 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT.

Adotando-se do mesmo procedimento, preparou-se uma solução alcoólica com o precursor de níquel e com oxinitrato de zirconila (99%, Sigma-Aldrich) para que se obtivesse quantidades de 10% e 20% de níquel e óxido de zircônio, respectivamente. A solução foi agitada e posteriormente colocada em banho ultrassônico por trinta minutos, depois a solução foi gotejada sobre os CNTs. Em seguida, o material foi seco e calcinado nas mesmas condições usadas na preparação do Ni/CNT. Após a calcinação obteve-se o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI), onde COI indica que o método de coimpregnação foi empregado na preparação deste catalisador.

Para os catalisadores utilizando a impregnação sequencial, adotou-se um procedimento semelhante aos anteriores. Primeiramente preparou-se uma solução alcoólica com a quantidade necessária de precursor para que no final a quantidade de Ni fosse de 10%. O catalisador então foi seco e calcinado em atmosfera inerte de argônio a 350 °C por 2 h. O material foi novamente impregnado com solução alcoólica ZrO<sub>2</sub>, para se obter 20% em massa, sendo seco e calcinado novamente sob as mesmas condições. Após a calcinação obteve-se o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ), indicando-se assim a ordem da impregnação de Ni e ZrO<sub>2</sub> e o método sequencial utilizado, pela sigla SEQ.

Já para o catalisador 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ), primeiramente preparou-se uma solução alcoólica com a quantidade necessária de precursor para que no final a quantidade de ZrO<sub>2</sub> fosse de 20%. O catalisador então foi seco e calcinado em atmosfera inerte de argônio a 350 °C por 2 h. O material foi novamente impregnado com solução alcoólica de Ni, para obter-se 10% em massa, sendo seco e calcinado novamente sob as mesmas condições. Após a calcinação obteve-se o catalisador, indicando-se assim a ordem da impregnação de ZrO<sub>2</sub> e Ni e o método sequencial utilizado, pela sigla SEQ.

A fim de verificar a influência do teor de níquel no catalisador Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT, preparou-se três outros catalisadores com carga nominal de 15%, 5,0% e 2,5% de Ni, utilizando-se o método de coimpregnação, resultando assim nos catalisadores 15% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, 5,0% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT e 2,5% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT.

Também foram preparados dois catalisadores com teor nominal de 10% Ni e teores de 10% e 30% de ZrO<sub>2</sub> para verificar a influência do teor de zircônia no catalisador Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT, utilizando-se o método de coimpregnação, resultando assim nos catalisadores 10% Ni – 10% ZrO<sub>2</sub>/CNT e 10% Ni – 30% ZrO<sub>2</sub>/CNT.

Para avaliar o efeito da zircônia com o níquel, preparou-se uma mistura em partes iguais entre os catalisadores 10% Ni/CNT e 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, recebendo o nome de mistura mecânica.

Os materiais preparados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Catalisadores preparados suportados em CNTs

Nome	Quantidade nominal		Método de preparo
	Ni	ZrO <sub>2</sub>	
10% Ni/CNT	10 %	-	Impregnação incipiente
20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	-	20 %	Impregnação incipiente
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI)	10 %	20 %	Coimpregnação incipiente
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ)	10 %	20 %	Impregnação sequencial incipiente
20% ZrO <sub>2</sub> – 10% Ni /CNT (SEQ)	10 %	20 %	Impregnação sequencial incipiente
15% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	15 %	20 %	Coimpregnação incipiente
5,0% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	5,0 %	20 %	Coimpregnação incipiente
2,5% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	2,5 %	20 %	Coimpregnação incipiente
10% Ni – 10% ZrO <sub>2</sub> /CNT	10 %	10 %	Coimpregnação incipiente
10% Ni – 30% ZrO <sub>2</sub> /CNT	10 %	30 %	Coimpregnação incipiente
Mistura mecânica	5,0 %	10 %	Mistura mecânica

Fonte: o autor

#### 4.1.2.2 Catalisadores de 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10% Ni/ZrO<sub>2</sub>

Realizou-se procedimento semelhante ao CNT para os suportes de alumina ou zircônia, com a quantidade de solução de nitrato de níquel igual ao volume descoberto pela adição de água a alumina seca ou a zircônia seca. Os catalisadores, foram secos durante a noite em 150 °C e calcinados em mufla a 500 °C por 4 h, temperatura de calcinação escolhida com base em resultados termogravimétricos, resultando assim nos catalisadores 10% Ni em massa suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>, sendo nomeados como 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10% Ni/ZrO<sub>2</sub>, respectivamente.

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES

### 4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de Raios X foi realizada pelo método do pó em equipamento Rigaku (MiniFlex 600) com radiação K $\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), a 40kV e 15mA, com passo de 0,02° e velocidade de 10 °/min. Utilizou-se a equação de Scherrer (1918) para calcular o diâmetro médio do cristalito de Ni.

### 4.2.2 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A área específica foi calculada pela metodologia BET proposta por Brunauer, Emmett, Teller (1938), utilizando um equipamento para medir a fisissorção de nitrogênio Micromeritics TriStar, onde as amostras foram pré-tratadas sob N<sub>2</sub> a 130 °C por 2 h. A distribuição e tamanho de poros foi calculada pelo método BJH proposto por Barret, Joyner e Halenda (1951).

#### **4.2.3 Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>)**

A redução a temperatura programada foi realizada em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920, onde 50 mg das amostras foram pré-tratadas sob o fluxo de hélio por 2 h a 200 °C, a redução das espécies ocorreu sob o fluxo de uma mistura 10% H<sub>2</sub> em He desde temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C.

Utilizou-se uma amostra do padrão de Ag<sub>2</sub>O para quantificar o consumo de hidrogênio, para determinar posteriormente o consumo das outras amostras.

#### **4.2.4 Redução a Temperatura Programada com espectroscopia de massas (TPR-H<sub>2</sub>-MS)**

A redução a temperatura programada foi realizada em um equipamento Micromeritics AutoChem 2920, da Faculdade de Ciências Químicas da Universidade de Concepción (UdeC), acoplado a um espectrômetro de massas MKS, Cirrus 2, onde 150 mg das amostras foram pré-tratadas sob um fluxo de argônio de 30 mL/min por 2 h a 200 °C, a redução das espécies ocorreu sob o fluxo de uma mistura 5% H<sub>2</sub> em Ar desde temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C. O espectrômetro de massas estava calibrado para as razões massa/carga de 2, 16, 28 e 44, que correspondem ao H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente.

#### **4.2.5 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

A espectroscopia de infravermelho foi realizada no equipamento Nicolet Magna IR 550 sob condições atmosféricas, da Central de serviços e assistência tecnológica (SAR) da Faculdade de Ciências Químicas da Universidade de Concepción (UdeC). As amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24 h, depois foram preparados pellets utilizando uma mistura de amostra seca com KBr na proporção aproximada de 1:100.

#### **4.2.6 Análise Termogravimétrica (ATG)**

As análises termogravimétricas ocorreram em uma microbalança da Shimadzu DTG-60, onde o sistema foi aquecido até 750 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob fluxo de ar sintético a 50 mL/min, para determinar a quantidade de material resultante da oxidação dos CNT. Para determinar a estabilidade das amostras, o experimento foi realizado um fluxo de 50 mL/min de nitrogênio, com aquecimento de 25 a 900 °C com a taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### **4.2.7 Espectroscopia de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva (FRX)**

A análise foi realizada em um espectrômetro de fluorescência de raios X por Energia Dispersiva da marca Shimadzu modelo EDX-720, com ânodo de Rh que opera entre 5-50 kV e 1-1.000 µA sob vácuo. Realizado pelo Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE/DEMa), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

#### 4.2.8 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada no equipamento JEOL 2100, da Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI – do Instituto de Química de São Carlos, vinculado a Universidade de São Paulo – USP. As amostras foram preparadas utilizando grades de cobre com filme fino de carbono ou do tipo *lacey carbon*, com malha de 400 mesh.

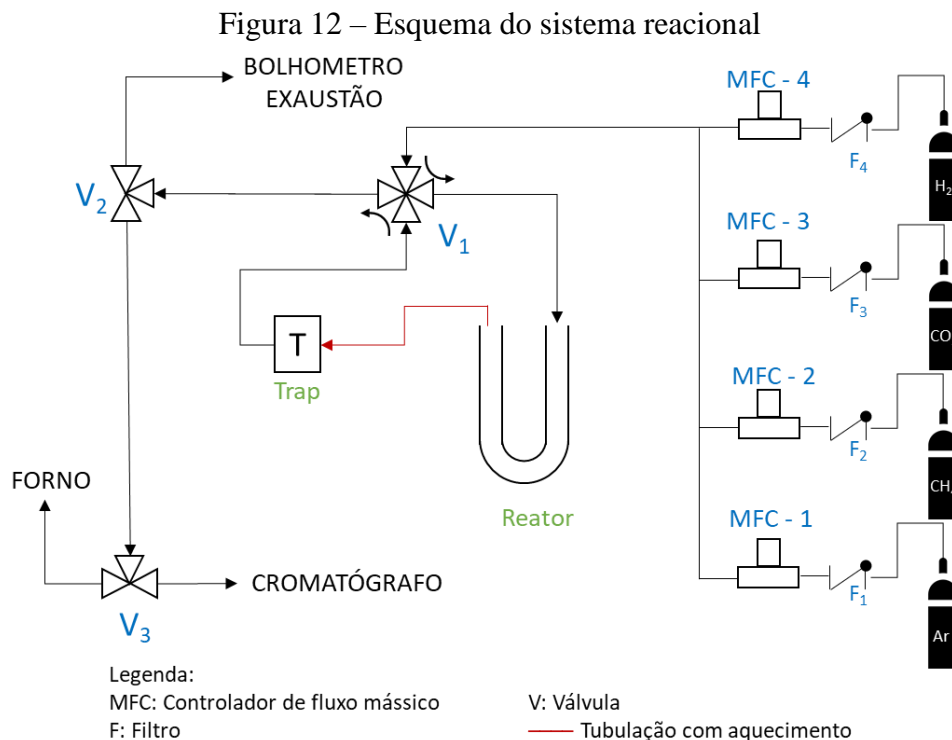
Entre 5 e 10 mg da amostra foi adicionado em isopropanol PA e posteriormente levado ao ultrassom por 30 min. Em seguida a grade foi introduzida na mistura isopropanol/amostra com o auxílio de uma pinça da marca EMS modelo 5TTH, AS. A grade ficou secando por 30 min presa a pinça, sendo posteriormente colocada sobre um papel de filtro e deixada em dessecador a vácuo por pelo menos 24 h.

#### 4.2.9 Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectrômetro Witec (Alpha-300 R) integrado à microscopia confocal óptica. Os espectros Raman foram obtidos no comprimento de onda de excitação do laser de 532 nm.

### 4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de teste catalítico (Figura 12) equipada com um cromatógrafo a gás Bruker 450-GC acoplado à saída de um reator tubular em U de quartzo.



Fonte: Acervo pessoal

A unidade reacional é alimentada por H<sub>2</sub> e com uma mistura analítica de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> com uma razão molar de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1. O cromatógrafo possui uma coluna Hayasep Q e duas peneiras moleculares de 5 Angstrom conectada a dois detectores TCD, foi utilizada uma rampa de 20 °C/min partindo da temperatura de 80 °C até 170 °C, mantendo-se a temperatura por 3 minutos. Foram construídas curvas de calibração para os compostos de interesse (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO).

As condições adotadas para os testes catalíticos foram de 50 mg de catalisador, variação da temperatura de 200 a 400 °C, vazão total da mistura analítica de 37 mL/min, com GHSV de 44.400 mL/g<sub>cat</sub> h. Antes da reação, o catalisador foi reduzido a 500 °C por 2 h usando uma vazão de H<sub>2</sub> puro de 50 mL/min. Para a estabilidade do catalisador na reação utilizou-se as mesmas condições de redução e vazão de alimentação para a temperatura de 350 °C durante 24 horas.

A conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade a CH<sub>4</sub> foram calculadas com as equações 12 e 13, respectivamente, obtidas através do balanço de carbono:

$$X_{CO_2}(\%) = \left( \frac{C_{CO} + C_{CH_4}}{C_{CO} + C_{CH_4} + C_{CO_2}} \right) \cdot 100\% \quad (11)$$

$$S_{CH_4}(\%) = \left( \frac{C_{CH_4}}{C_{CO} + C_{CH_4}} \right) \cdot 100\% \quad (12)$$

onde  $X_{CO_2}$  é a conversão do CO<sub>2</sub>,  $C_N$  é a concentração molar na saída do reator para as espécies de CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>,  $S_{CH_4}$  é a seletividade a metano.

O rendimento de CH<sub>4</sub> foi calculada pela equação 14:

$$Y_{CH_4}(\%) = \frac{X_{CO_2} \cdot S_{CH_4}}{100} \quad (13)$$

onde  $Y_{CH_4}$  é o rendimento de metano em %.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

#### 5.1.1 Composição elementar

Fluorescência de raios X (FRX) e análise termogravimétrica (TGA) foram empregadas para quantificar as espécies de NiO e ZrO<sub>2</sub> presentes nos CNTs. Os resultados, resumidos na Tabela 7, revelam que as quantidades de Ni e ZrO<sub>2</sub> foram consistentes com os valores nominais, indicando que o método de preparação foi aplicado com sucesso na síntese dos catalisadores. Além disso, a análise de TGA apresentada na Figura 13 demonstra o comportamento de CNTs sob diferentes condições catalíticas, destacando os efeitos de Ni e ZrO<sub>2</sub> na degradação térmica de CNTs. As seções a seguir exploram ainda mais os padrões de degradação térmica e suas implicações para a estabilidade e o desempenho do catalisador.

Tabela 7 – Composição elementar das amostras calcinadas suportadas em CNTs

Amostra	Massa Residual <sup>1</sup> (%)	Razão NiO:ZrO <sub>2</sub> <sup>2</sup> (%)		Quantidade real <sup>3</sup> (%)		
		NiO	ZrO <sub>2</sub>	NiO	Ni	ZrO <sub>2</sub>
CNT	0	-	-	-	-	-
10% Ni/CNT	13,1	100	0,00	13,1	9,9	0,0
20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	20,7	0,00	100	0,0	0,0	20,7
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI)	31,3	43,8	56,2	13,7	10,7	17,7
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ)	33,5	40,0	60,0	13,4	10,0	20,8
20% ZrO <sub>2</sub> – 10% Ni /CNT (SEQ)	33,0	41,5	58,5	13,7	10,4	19,3
15% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	41,1	49,2	50,8	20,2	15,9	20,9
5,0% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	24,3	31,4	68,6	7,6	6,0	16,6
2,5% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	24,3	16,1	83,9	3,9	3,0	20,4
10% Ni – 10% ZrO <sub>2</sub> /CNT	19,5	75,7	24,3	14,8	11,6	4,7
10% Ni – 30% ZrO <sub>2</sub> /CNT	32,0	43,5	56,6	13,9	10,9	18,1

<sup>1</sup> Massa residual determinada por TGA

<sup>2</sup> Razão NiO:ZrO<sub>2</sub> determinada por FRX

<sup>3</sup> Quantidade real foi determinada por estequiometria e relacionando a massa residual à razão NiO:ZrO<sub>2</sub>

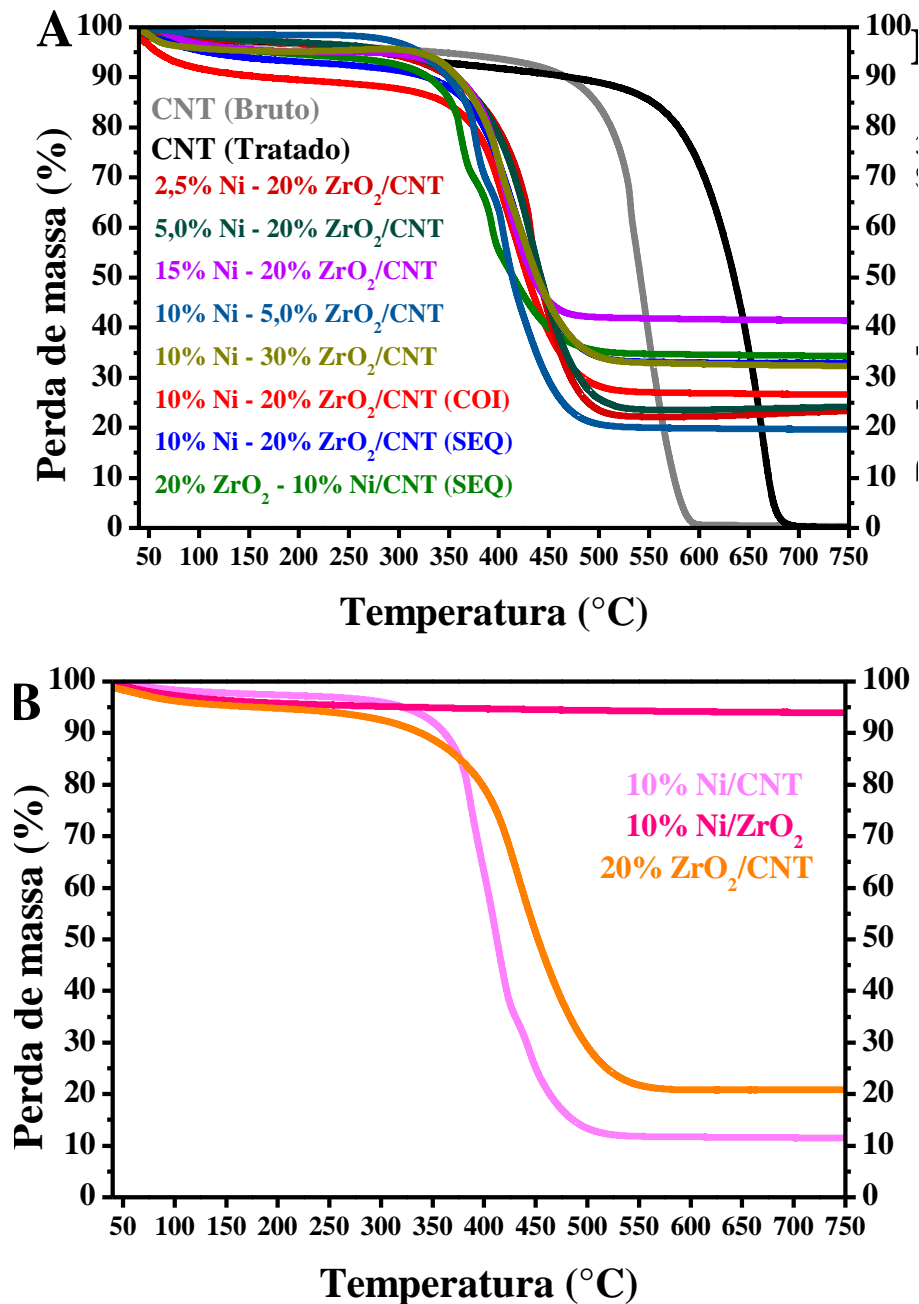
Fonte: O autor

A massa residual, que varia conforme a amostra, corresponde à quantidade de material que permanece após um processo de degradação térmica. Para as amostras de nanotubos de carbono puras, essa massa é inexistente (0%), o que indica que os CNTs são compostos predominantemente de carbono e não apresentam resíduos metálicos após a decomposição térmica. Em contrapartida, para as amostras contendo óxidos de níquel (NiO) e de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), a massa residual é superior, refletindo a presença desses óxidos metálicos e sua estabilidade térmica. Por exemplo, para a mostra 10% Ni/CNT a massa residual é de 13,1% de NiO e, portanto, a quantidade real de Ni metálico presente no catalisador é de 9,9%. Para a amostra 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT observou-se somente a presença de ZrO<sub>2</sub>, por isso a massa residual de 20,7% corresponde a quantidade real do óxido na amostra. Para as amostras dos catalisadores de Ni-ZrO<sub>2</sub> as quantidades reais estão próximas dos valores nominalmente esperados, indicando

uma boa correspondência entre a composição desejada e a composição observada. Por exemplo, para a amostra 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ) que apresenta uma massa residual de 33,5% com quantidade real de Ni de 10,0% e 20,8% de ZrO<sub>2</sub>.

A Figura 13 apresenta os perfis de perda de massa em atmosfera oxidante (ar sintético) das amostras calcinadas dos catalisadores de níquel suportados em CNT ou zircônia, além dos catalisadores de níquel–zircônia ou zircônia suportados em CNT e do CNT tratado.

Figura 13 – Análises de ATG, em atmosfera oxidante, das amostras: (A) CNT e Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT; (B) Ni/CNT, 10%Ni/ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>/CNT.



Fonte: Acervo pessoal

A perda de massa do CNT bruto ocorre em torno de 500 °C e a degradação total do CNT bruto acontece próximo a 600 °C. Para o CNT tratado, a degradação total ocorre em torno de 700 °C. Esses resultados revelam perda total de massa e, portanto, material puro (Figueira *et al.*, 2018). Após a adição de óxido de níquel ou zircônia a temperatura de degradação do carbono sofre uma redução, passando de 700 °C para quase 500 °C, sugerindo que a presença de metal nos CNTs podem catalisar a degradação do nanotubo de carbono, diminuindo assim a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de degradação (Serp; Corrias; Kalck, 2003). Além disso, a temperatura em que ocorre a degradação está de acordo com os valores relatados para nanotubos de paredes múltiplas (Figueira *et al.*, 2018; Serp; Corrias; Kalck, 2003; Wei *et al.*, 2022).

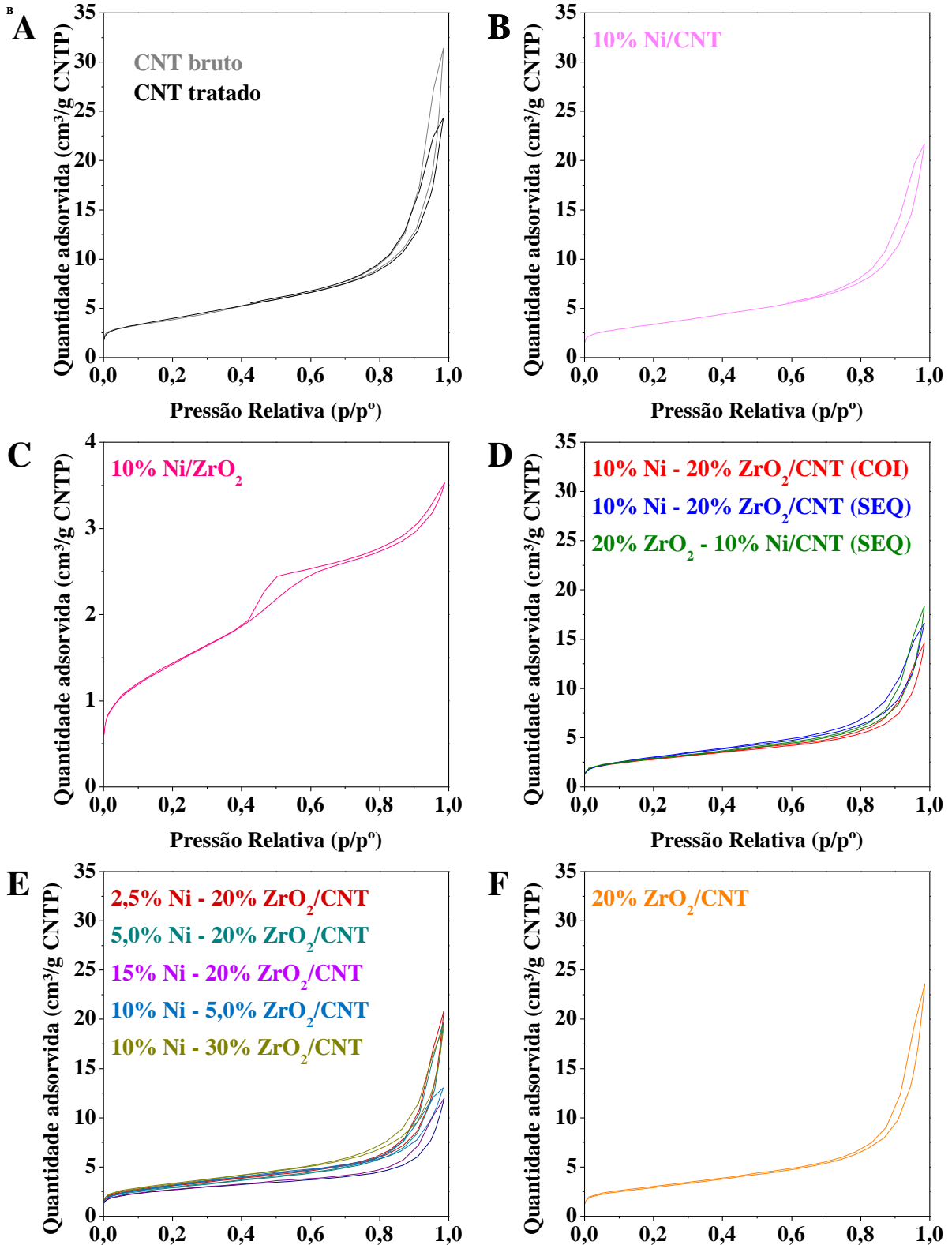
O perfil de perda de massa em função da temperatura é similar para todos os catalisadores a base de CNT. Segundo Datsyuk *et al.* (2008), as perdas associadas até a temperatura de 150 °C, referem-se à evaporação de água adsorvida no material, de 150 até 350 °C está associada com a descarboxilação dos grupos carboxílicos presentes nas paredes do CNT, de 350 até 500 °C com a eliminação de funcionalidades hidroxila presentes nas paredes do CNT e acima de 500 °C com a degradação pela oxidação térmica do carbono (Datsyuk *et al.*, 2008).

A massa residual observada (Figura 13) nas amostras contendo Ni/CNT, ZrO<sub>2</sub>/CNT e Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT pode ser atribuída a presença de NiO, ZrO<sub>2</sub> e NiO-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente. Deve-se notar que qualquer que seja o material considerado, os valores relatados podem ser afetados pela concentração de defeitos de superfície e/ou pela presença de partículas metálicas remanescentes que podem catalisar a degradação do nanotubo de carbono (Serp; Corrias; Kalck, 2003).

### 5.1.2 Composição textural

Para avaliar as propriedades texturais dos catalisadores, foram empregadas diversas técnicas analíticas, que permitiram uma análise abrangente das características físico-químicas e estruturais dos catalisadores. A Figura 14 apresenta as isotermas de fisissorção de nitrogênio a -196 °C da amostra de CNT, das amostras dos catalisadores calcinados de Ni e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT, além da amostra do catalisador calcinado de ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT.

Figura 14 – Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  para as amostras do suporte CNT bruto e tratado (A), dos catalisadores Ni suportado em CNT (B) ou  $ZrO_2$  (C), Ni- $ZrO_2$  suportado em CNT por diferentes métodos de preparação (D), Ni- $ZrO_2$  suportado em CNT com diferentes teores de Ni e  $ZrO_2$  (E) e do catalisador  $ZrO_2$  suportado em CNT (D).

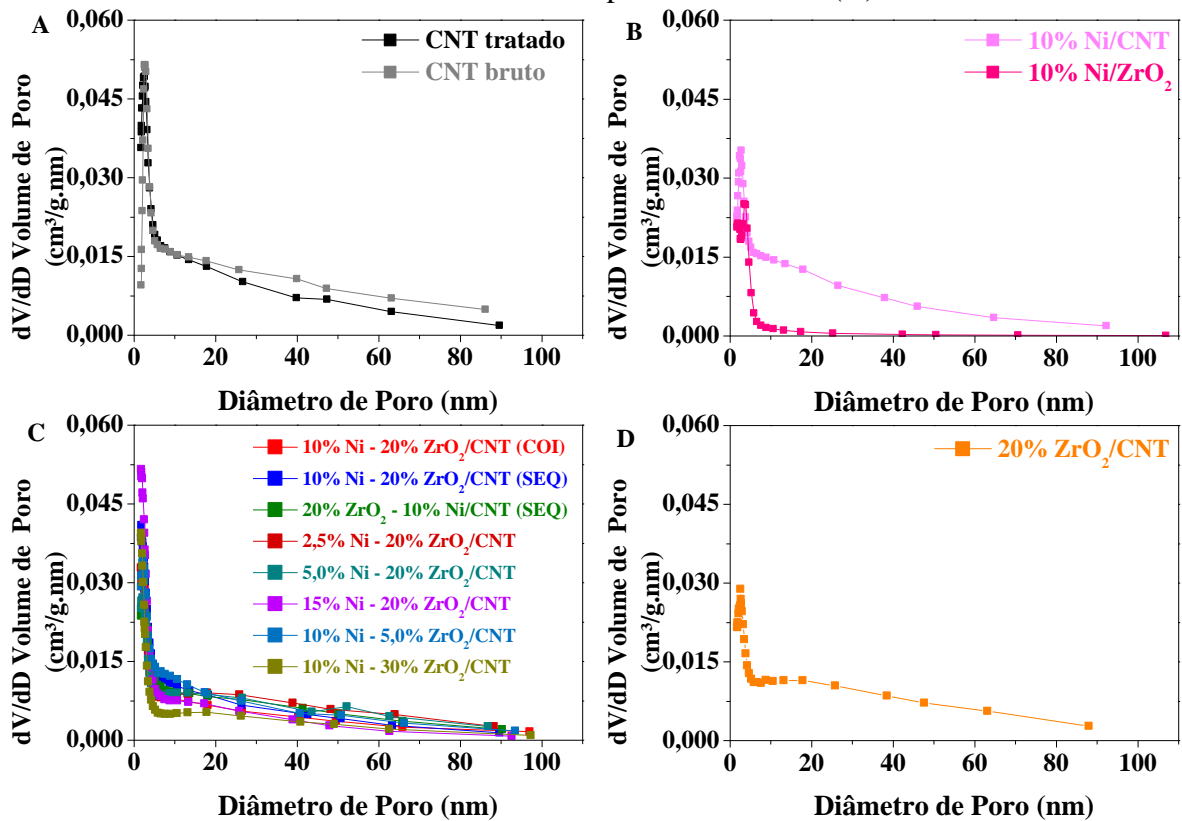


Fonte: Acervo pessoal

Os catalisadores suportados em CNT exibem isotermas do tipo IV e histerese do tipo H1, típicas de sólidos com interação média entre adsorbato e adsorvente, apresentando mesoporos que consistem principalmente de canais quase cilíndricos, característicos dos CNTs (Leofanti *et al.*, 1998). Já para o catalisador 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> a isoterma apresentada também é do tipo IV, porém a histerese é do tipo H4, onde os poros são do tipo fenda e estreitos (Leofanti *et al.*, 1998).

A distribuição do tamanho dos poros para os catalisadores é mostrada na Figura 15. Pode-se observar a presença de mesoporos na faixa de 2 a 50 nm para todas as amostras. Alguns poros com tamanhos maiores que 50 nm também podem ser observados; no entanto, esses poros maiores foram quase completamente preenchidos com metal após a impregnação.

Figura 15 – Distribuição do tamanho de poros para as amostras do suporte CNT (A), dos catalisadores de Ni suportado em CNT ou ZrO<sub>2</sub> (B), Ni-ZrO<sub>2</sub> suportado em CNT (C) e do catalisador de ZrO<sub>2</sub> suportado em CNT (D).



Fonte: Acervo pessoal

Os dados apresentados na Tabela 8 mostram as características de diferentes catalisadores calcinados e reduzidos suportados em nanotubos de carbono. Essas propriedades incluem área de superfície específica ( $S_{BET}$ ), volume de poro ( $V_P$ ) e diâmetro médio de poros ( $D_P$ ), que são indicadores-chave da textura dos catalisadores e seu potencial para adsorção e atividade catalítica.

Tabela 8 – Composição textural das amostras calcinadas suportadas em CNTs

Amostra	Amostra calcinada			Amostra reduzida		
	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>P</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>P</sub> (nm)
CNT	323	0,8	11	413	1.1	11
10% Ni/CNT	269	0,7	12	475	1.5	14
20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	233	0.8	15	374	1.0	11
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (COI)	218	0.5	11	317	0.8	11
10% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT (SEQ)	240	0.6	11	301	1.0	14
20% ZrO <sub>2</sub> – 10% Ni /CNT (SEQ)	223	0.6	13	337	0.9	13
15% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	250	0,4	8,5	-	-	-
5,0% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	225	0,7	15	-	-	-
2,5% Ni – 20% ZrO <sub>2</sub> /CNT	240	0,7	15	-	-	-
10% Ni – 10% ZrO <sub>2</sub> /CNT	257	0,6	12	-	-	-
10% Ni – 30% ZrO <sub>2</sub> /CNT	205	0,4	11	-	-	-
10% Ni/ZrO <sub>2</sub>	114	0.1	4.5	-	-	-

Fonte: O autor

A adição de Ni e ZrO<sub>2</sub> ao CNT leva a um decréscimo na área específica (Tabela 8), sugerindo que o Ni e a ZrO<sub>2</sub> foram depositados dentro dos poros do CNT. Uma diminuição semelhante na área superficial específica, volume de poros e tamanho de poros foi observada para amostras contendo ZrO<sub>2</sub> e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNTs. Outros estudos também relataram uma redução na área superficial específica após a impregnação de CNTs (Gharegozloo *et al.*, 2016; Liu; Lou; Chen, 2016; Romero-Sáez *et al.*, 2018; Sun; Li; Zhang, 2016).

Os CNTs têm uma área superficial específica relativamente alta, quando comparados ao suporte de ZrO<sub>2</sub> (115 m<sup>2</sup>/g), um volume de poros moderado de 0,8 cm<sup>3</sup>/g e um diâmetro de poros de 11 nm. A área específica significativa e a mesoporosidade dos CNTs são típicas para materiais com alta capacidade de adsorção, o que é vantajoso para processos catalíticos.

Já para a amostra do catalisador 10% Ni/CNT, exibiu-se uma diminuição na área específica de 16,7% e no volume de poros de 12,5%, em comparação com CNTs puros, podendo indicar que alguns dos espaços dos poros foram bloqueados ou ocupados pelas espécies de níquel adicionadas. No entanto, o diâmetro dos poros aumenta ligeiramente, sugerindo que a adição de níquel pode causar pequenas modificações na estrutura mesoporosa, mas que não altera significativamente a porosidade geral.

O catalisador 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT tem uma área específica 13,4% menor e um volume médio de poros ligeiramente maior (8 nm) em comparação aos catalisadores de Ni com um diâmetro médio de partícula de 15 nm. O diâmetro maior dos poros sugere que o ZrO<sub>2</sub> pode alterar a estrutura dos poros dos CNTs até certo ponto, levando a poros maiores.

O catalisador coimpregnado 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT mostra uma diminuição adicional na área específica de 32,5% e volume médio de poros de 37,5%, indicando bloqueio mais significativo dos poros devido à deposição de Ni e ZrO<sub>2</sub>. O diâmetro médio de poros

permanece semelhante às outras amostras em 11 nm, refletindo mudanças mínimas no tamanho médio dos poros, mas uma redução clara na porosidade.

Os catalisadores 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ) e 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ) exibem diminuições moderadas na área específica (25,7% e 31,0%, respectivamente) e no volume médio de poros (25%, ambos). O diâmetro médio de poros desses catalisadores está na faixa de 11-13 nm, o que é consistente com as outras amostras. Essas mudanças sugerem que o método de impregnação sequencial leva a uma redução mais modesta na área de superfície e no volume de poros em comparação à coimpregnação.

Os catalisadores com teores nominais de Ni de 5,0 e 2,5% com 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT mostram uma diminuição da área específica de 30 e 26%, respectivamente, e volume médio de poros de 0,7 nm, indicando bloqueio dos poros relacionado a carga de Ni depositada. O diâmetro médio de poros é ligeiramente superior às outras amostras com 15 nm, refletindo mudanças mínimas no tamanho médio dos poros, mas um efeito da menor carga de Ni e ZrO<sub>2</sub>. Efeito similar é observado para a alteração da carga de ZrO<sub>2</sub> nas amostras de 10% Ni – ZrO<sub>2</sub>/CNT, onde quanto maior a carga de ZrO<sub>2</sub>, menor será sua S<sub>BET</sub>, V<sub>P</sub> e D<sub>P</sub>, indicando a deposição dessa carga nos poros do CNT.

Para o 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> têm área específica relativamente baixa (114 e 115 m<sup>2</sup>/g) e volume médio de poros (0,1 cm<sup>3</sup>/g), que são indicativos de sua baixa porosidade. Seu diâmetro médio de poros também é significativamente menor (em torno de 4,5-5,0 nm) em comparação às amostras suportadas por CNT, refletindo uma estrutura muito mais densa.

O processo de redução geralmente resulta em um aumento na área de superfície e no volume de poros para os catalisadores à base de Ni, como 10% Ni/CNT, que possivelmente sofre mudanças significativas devido à redução de NiO para Ni metálico, além de possivelmente ter as próprias camadas e grupos funcionais atacados pelo H<sub>2</sub> liberando espaço para que as moléculas de N<sub>2</sub> possam adentrar ao catalisador. O aumento em área específica e volume médio de poros para esta amostra após a redução implica maior acessibilidade dos sítios ativos, potencialmente melhorando seu desempenho catalítico. No entanto, os catalisadores contendo Ni e ZrO<sub>2</sub>, especialmente 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI), mostram uma diminuição na área de superfície e no volume de poros após a redução, sugerindo que a interação entre Ni e ZrO<sub>2</sub> leva a uma estrutura mais compacta, o que pode dificultar a acessibilidade dos sítios ativos.

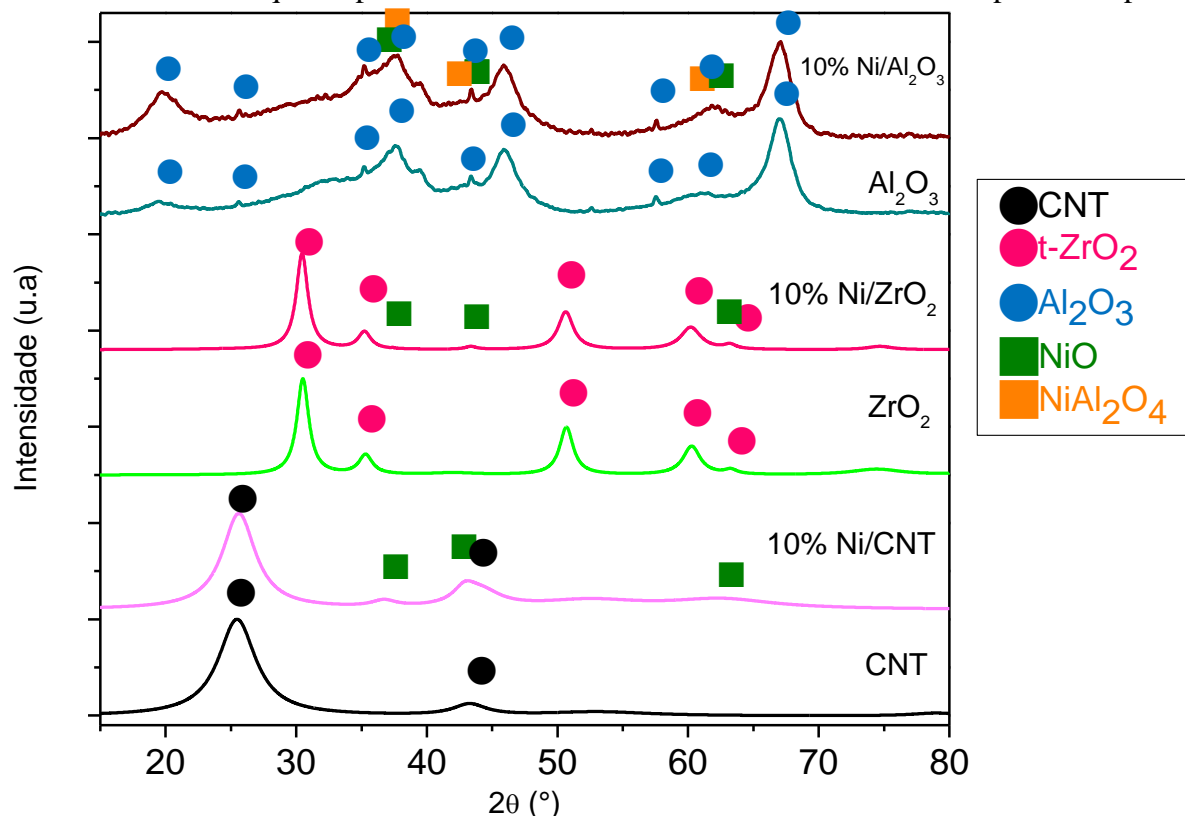
O diâmetro dos poros também é um fator importante a ser considerado, pois afeta a difusão de reagentes e produtos dentro do catalisador. O aumento do diâmetro médio de poros em amostras reduzidas como 10% Ni/CNT e 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ) indica que a

redução leva a alguma expansão da estrutura dos poros, potencialmente facilitando melhor difusão dos reagentes.

As tendências gerais nesses dados sugerem que a presença de CNTs como material de suporte melhora significativamente a área de superfície e a porosidade dos catalisadores, particularmente após a redução, o que é benéfico para reações catalíticas. Além disso, a presença de Ni e  $ZrO_2$  impacta as propriedades texturais de uma forma que reflete sua interação, com Ni geralmente aumentando a área de superfície e o volume de poros, enquanto  $ZrO_2$  tende a reduzir a porosidade quando presente em combinação com Ni. Portanto, o controle cuidadoso dos métodos de síntese e redução é crucial para otimizar o desempenho catalítico, pois influencia diretamente a disponibilidade de sítios ativos e a acessibilidade de reagentes dentro da estrutura do catalisador.

A Figura 18 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores de 10% Ni/CNT, 10% Ni/ $ZrO_2$ , 10% Ni/ $Al_2O_3$  e de seus suportes .

Figura 16 – Difratogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores monometálicos de níquel suportado em zircônia ou alumina ou CNT e seu respectivo suporte.



Fonte: Acervo pessoal

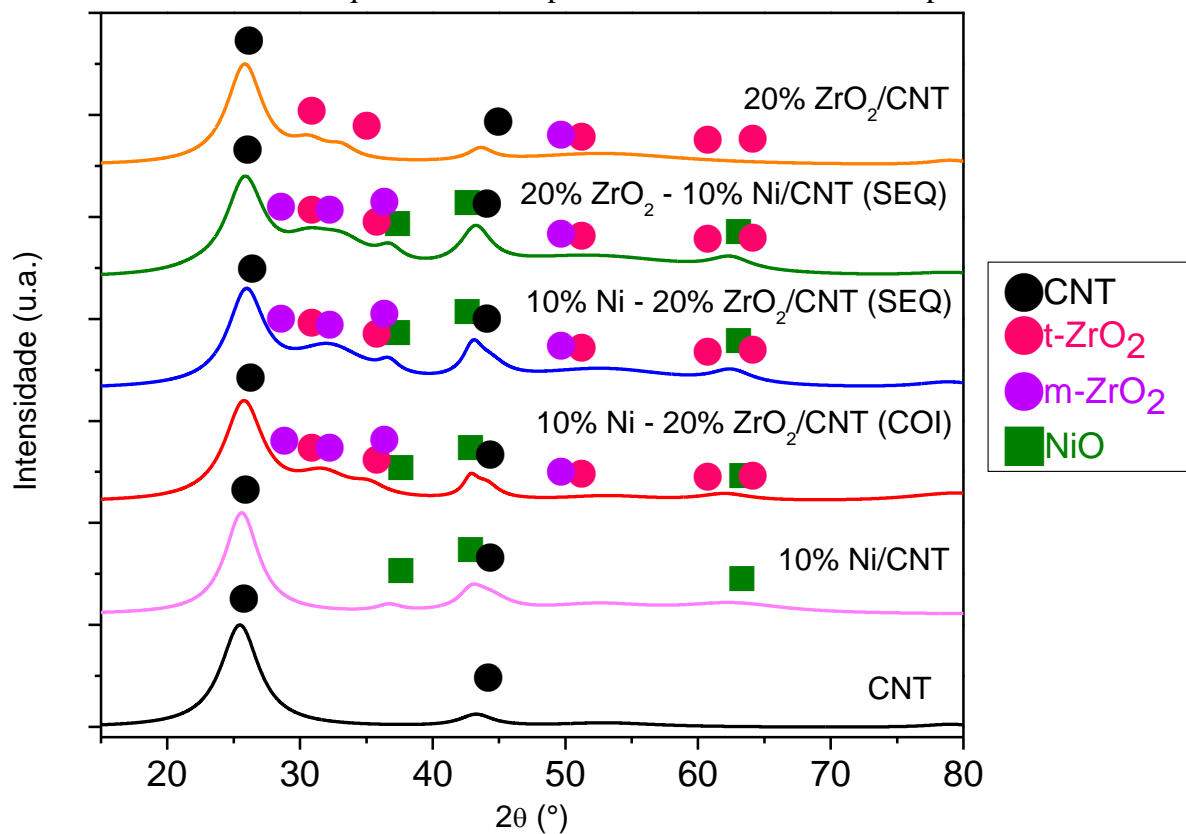
Os picos relacionados com o suporte de alumina foram observados em  $2\theta = 19,6^\circ$ ,  $25,6^\circ$ ,  $35,2^\circ$ ,  $37,8^\circ$ ,  $43,4^\circ$ ,  $46,1^\circ$ ,  $57,5^\circ$ ,  $61,2^\circ$  e  $66,6^\circ$  (ICSD 86-1410 e ICSD 71-1683). Observa-se que o perfil característico da  $Al_2O_3$  não se alterou na amostra com 10% Ni/ $Al_2O_3$ . Os picos observados em  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $43,4^\circ$  e  $45,7^\circ$  provavelmente estão relacionados à uma

combinação de alumina, aluminato de níquel e óxido de níquel (Lee *et al.*, 2004). No entanto, não é possível quantificar ou confirmar qual espécie está presente, pois, de acordo com os padrões adotados (ICSD 71-1683, ICSD 10-0339 e ICSD-78-0643), esses componentes apresentam picos na mesma faixa angular.

A amostra de  $ZrO_2$  apresenta picos em  $2\theta = 30,3^\circ, 35,4^\circ, 50,7^\circ, 60,4^\circ, 63,1^\circ$  e  $75^\circ$ , característicos da fase tetragonal da zircônia (JCPDS 50-1089). Observa-se a presença de picos em  $2\theta = 30,3^\circ$  e  $35,4^\circ$  característicos da fase tetragonal da zircônia (JCPDS 50-1089) para o catalisador 10% Ni/ $ZrO_2$  não sendo modificados pela adição de níquel (Wu *et al.*, 2012). Os picos observados em  $37,0^\circ, 43,8^\circ$  e  $62,1^\circ$  provavelmente estão relacionados ao óxido de níquel (ICSD-78-0643), na superfície do catalisador suportado em zircônia, nos planos (111), (200) e (220), respectivamente (Romero-Sáez *et al.*, 2018; Wu *et al.*, 2012).

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores de níquel e zircônia suportados em CNT, além dos catalisadores de níquel-zircônia suportados em CNT obtidos por diferentes métodos de impregnação incipiente e do seu suporte.

Figura 17 – Difratogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores de níquel, zircônia e níquel-zircônia suportados em CNT e do seu suporte..



Fonte: Acervo pessoal

A amostra de CNT tratado (Figura 16 e Figura 17) apresenta picos de difração em  $2\theta = 26,1^\circ$  e  $43,5^\circ$  atribuídos aos planos cristalinos (002) e (101) do carbono grafítico, respectivamente (Atchudan; Pandurangan; Joo, 2015; He *et al.*, 2020; Lee *et al.*, 2005; Romero-Sáez *et al.*, 2018; Salam; Burk, 2017; Saravanan *et al.*, 2014). A presença dos picos característicos do CNT, também foi observado nos demais catalisadores que o utilizam como suporte, não ocorrendo o deslocamento de tais picos.

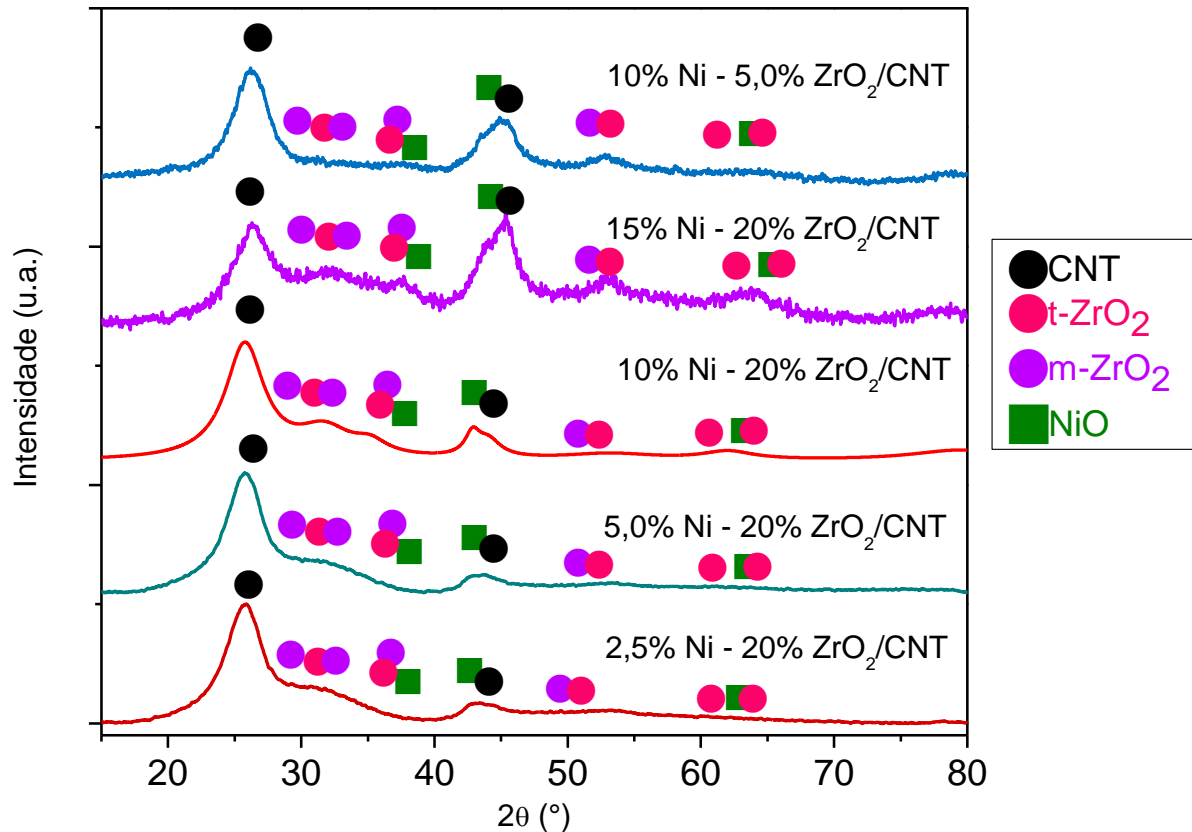
Para a mostra do catalisador com 10% Ni/CNT (Figura 16 e Figura 17), observa-se um aumento na intensidade do pico na região próxima a  $2\theta = 43,5^\circ$ , podendo indicar a presença de óxido de níquel nessas amostras, pois o mesmo apresenta três picos de baixíssima intensidade em  $2\theta = 37,0^\circ$ ,  $43,8^\circ$  e  $62,1^\circ$  (ICSD-78-0643), que podem ser associados com os planos cristalinos (111), (200) e (220) do NiO (Romero-Sáez *et al.*, 2018).

Já para a amostra do catalisador 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (Figura 17), apresenta picos em  $2\theta = 30,3^\circ$ ,  $35,4^\circ$ ,  $50,7^\circ$ ,  $60,4^\circ$ ,  $63,1^\circ$  e  $75^\circ$ , característicos da fase tetragonal da zircônia (JCPDS 50-1089), indicando assim a predominância dessa fase na amostra. Não foi possível observar a presença de picos nas regiões de  $2\theta = 28,2^\circ$ ,  $31,5^\circ$ ,  $34,2^\circ$ ,  $35,3^\circ$ ,  $40,8^\circ$ ,  $49,3^\circ$ ,  $50,2^\circ$ , característicos da fase monoclinica da zircônia (JCPDS 65-2357).

Os perfis dos difratogramas para as amostras dos catalisadores de Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT (Figura 17) apresentam similaridades entre si, indicando semelhança na distribuição das partículas metálicas nos catalisadores, independentemente do método utilizado na preparação, coimpregnação ou impregnação sucessiva. A possível presença de óxido de níquel foi observada nessas amostras, pois há a presença de três picos de baixíssima intensidade em  $2\theta = 37,0^\circ$ ,  $43,8^\circ$  e  $62,1^\circ$  (ICSD-78-0643). A presença de zircônia foi observada nas amostras desses catalisadores, podendo haver uma mistura entre as fases monoclinica e tetragonal. A sobreposição de picos faz com que não seja possível a correta identificação das fases e substâncias presentes nesses materiais, necessitando de um refinamento dos sinais.

A Figura 18 apresenta o difratograma de raios X para as amostras com teores distintos de níquel e de zircônia para as amostras do catalisador níquel-zircônia suportado em CNT, apesar da mudança da carga metálica de níquel, não houve mudanças nos perfis de DRX para as amostras de 2,5 e 5,0% de níquel em comparação com o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI), apresentado possível redução no tamanho de cristalito de níquel.

Figura 18 – Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas dos catalisadores níquel-zircônia suportados em CNT com teores distintos de níquel e de zircônia.



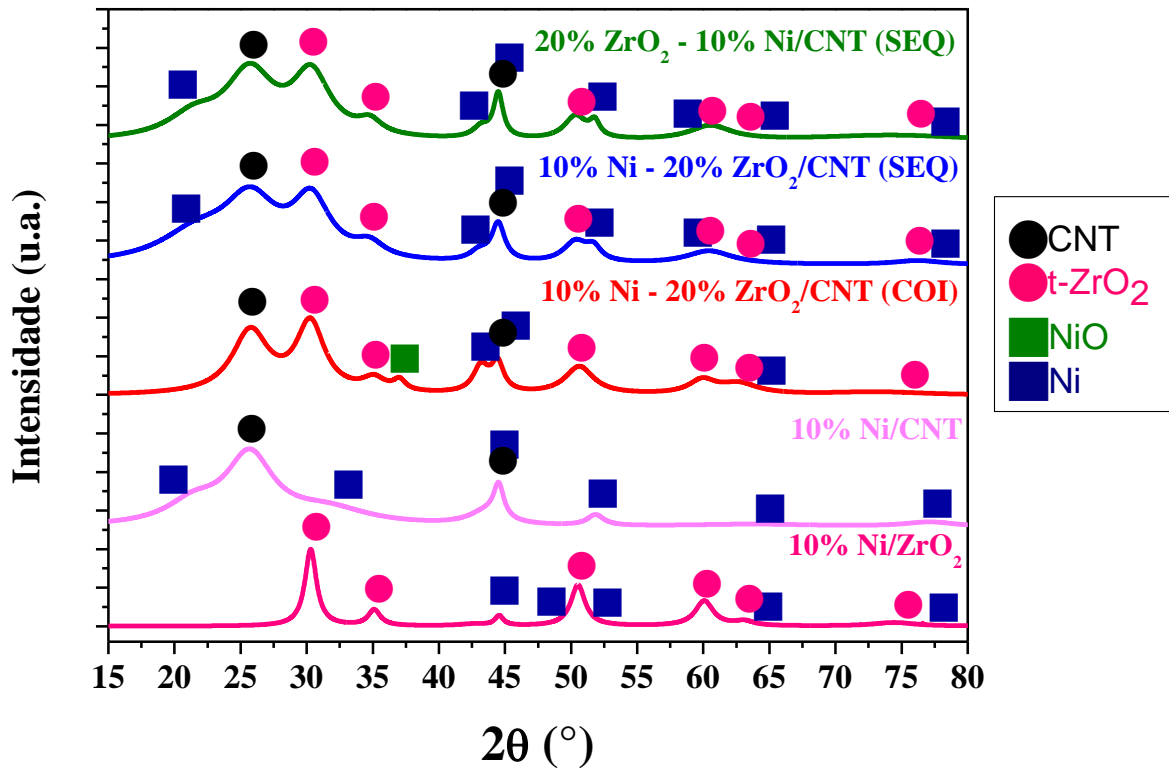
Fonte: Acervo pessoal

No entanto, a amostra com 15% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresenta um aumento na intensidade dos picos característico do óxido de níquel, indicando um tamanho de cristalito maior do que para a amostra com 10% de níquel. Já a redução da carga de zircônia, faz com que a amostra do catalisador 10% Ni – 5,0% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresente uma redução nos picos característicos da zircônia, sendo praticamente imperceptível no difratograma a presença dos mesmos.

Na Figura 19 é possível observar que os picos de níquel metálico próximo a  $2\theta = 44,5^\circ$ ,  $51,8^\circ$  e  $76,4^\circ$  (ICSD-78-0643) presentes na amostras reduzidas estão presentes, revelando a redução do óxido de níquel em todos os catalisadores, entretanto, para a amostra preparada por coimpregnação, ainda é possível observar a presença de um único pico de óxido de níquel, indicando uma possível dificuldade em reduzir as espécies de níquel ou a possível oxidação durante o intervalo de tempo entre a redução e a análise. Enquanto que as amostras de catalisadores com zircônia suportadas em CNT, os picos da fase tetragonal se destacam, suprimindo os possíveis picos da fase monoclinica observadas na amostras calcinada (Figura 17). Esse crescimento, possivelmente está associado ao efeito da temperatura de redução. Além

disso, pode existir a mobilidade do níquel proporcionando o seu crescimento, essa mobilidade pode estar associada a degradação do CNT na temperatura de redução.

Figura 19 - Difratomogramas de raios X das amostras calcinadas e reduzidas a 500 °C por 2h para os catalisadores: 10% Ni/ZrO<sub>2</sub>, 10% Ni/CNT e Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT.



Fonte: Acervo pessoal

A amostra reduzida do catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> apresenta valores médios de cristalitos de 14 nm para o níquel e de 8 nm para a zircônia, exibindo um aumento significativo do cristalito de níquel (8 nm, antes da redução) e a manutenção do tamanho do cristalito de zircônia, indicando que a redução beneficia o crescimento das espécies de níquel. Tamanhos menores de cristalitos podem oferecer maior área superficial ativa, impactando diretamente o desempenho catalítico. Por outro lado, o aumento dos cristalitos após redução pode afetar negativamente a eficiência em algumas reações catalíticas.

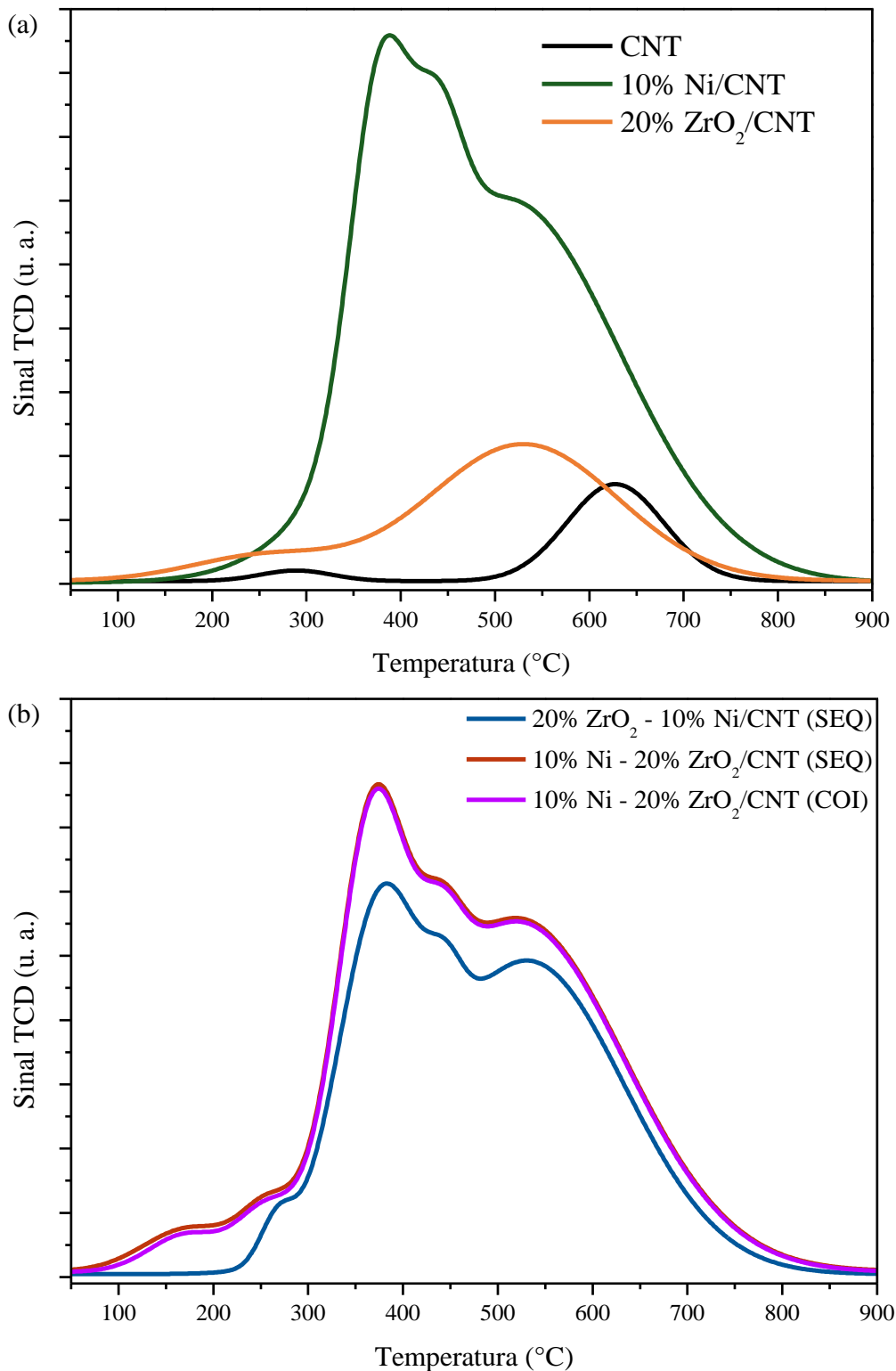
Os perfis de redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) das amostras dos catalisadores de Ni, ZrO<sub>2</sub> e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportadas em CNT, calcinados a 350 °C em argônio são apresentados na Figura 20. O perfil de TPR-H<sub>2</sub> para o CNT apresenta dois picos distintos, o primeiro a temperatura de 290 °C pode ser considerado como decomposição de grupos carboxílicos (Román-Martínez *et al.*, 1993) e o segundo pico na temperatura de 630 °C pode ser considerado como a formação de metano através de uma reação de hidrogenação do carbono presente no CNT (Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016).

O perfil de TPR-H<sub>2</sub> para o catalisador 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentou um pico próximo a 530 °C relacionado a hidrogenação do carbono no CNT, já que a zircônia pode ser considerada um óxido metálico irreduzível. Esse pico está localizado em uma temperatura menor quando comparado com a amostra de CNT tratado, sem a presença de metal impregnado (Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016). Um leve pico pode ser observado próximo a 250 °C, sendo atribuído a decomposição de grupos carboxílicos do CNT, conforme relatado anteriormente.

Os perfis de TPR-H<sub>2</sub> para os catalisadores contendo níquel apresentaram três picos com máximos em cerca de 380, 440 e 510 °C que podem ser atribuídos à redução de espécies de NiO com fraca interação com o suporte, ao Ni altamente disperso e com forte interação com o suporte, além da hidrogenação do carbono no CNT, respectivamente (Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016; Wei *et al.*, 2022). Segundo relato da literatura, espécies de níquel externas ao CNT podem ter sua temperatura de redução elevada, isso corroboraria com o aumento na intensidade dos picos de redução de NiO em temperatura menores, mostrando que a impregnação do metal dentro dos CNT facilitaria a sua redução (Qu *et al.*, 2020), sendo este resultado consistente com os resultados de microscopia eletrônica de transmissão que serão apresentados posteriormente.

O perfil de TPR-H<sub>2</sub> para os catalisadores Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentam um perfil semelhantes entre si. Para o catalisador preparado pelo método de impregnação sequencial, onde a zircônia foi impregnada primeiro, houve uma diminuição na temperatura e intensidade dos picos característicos, quando comparado aos catalisadores preparados por coimpregnação ou quando o níquel foi impregnado primeiro. A adição de zircônia faz com que um pico de redução apareça próximo a 260 °C, que não era perceptível no catalisador monometálico 10% Ni/CNT. Picos próximos a 370 °C foram deslocados para uma temperatura inferior, quando comparado ao catalisador de 10% Ni/CNT, enquanto que o pico próximo a 440 °C não apresentou mudança.

Figura 20 – Perfis de redução a temperatura programada para as amostras: (A) Ni, ZrO<sub>2</sub> suportadas em CNT e para o CNT; (B) Ni-ZrO<sub>2</sub> suportadas em CNT.



Fonte: Acervo pessoal

Uma maior quantidade consumida de hidrogênio, além da redução da temperatura para o pico referente a metanação do CNT foi observada com a adição de metal ao CNT, conforme

pode ser observado na Tabela 9, além da quantidade de hidrogênio consumida ser menor com a adição da zircônia ao catalisador de níquel na região 4, de maior temperatura, bem como o consumo de hidrogênio para cada região na redução do níquel observada.

Tabela 9 – Consumo de H<sub>2</sub> em mol, durante a redução para as amostras calcinadas dos catalisadores de Ni, ZrO<sub>2</sub> e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportadas em CNT e para o CNT separadas por região de redução

Amostra	Região 1 (x 10 <sup>-5</sup> mol)	Região 2 (x 10 <sup>-5</sup> mol)	Região 3 (x 10 <sup>-4</sup> mol)	Região 4 (x 10 <sup>-5</sup> mol)	Região 5 (x 10 <sup>-4</sup> mol)
<b>CNT</b>	0,4	-	-	-	0,5
<b>20% ZrO<sub>2</sub>/CNT</b>	2,0	-	-	-	1,4
<b>10% Ni/CNT</b>	-	-	1,1	3,4	4,6
<b>10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI)</b>	1,4	1,3	1,2	1,7	4,0
<b>10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ)</b>	1,9	1,2	1,2	1,6	4,0
<b>20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ)</b>	0,1	0,8	1,2	0,9	3,2

Região 1 (decomposição de grupos carboxílicos em temperaturas < 230 °C);

Região 2 (redução das espécies de Ni próximas a 260 °C);

Região 3 (redução das espécies de Ni próximas a 370 °C);

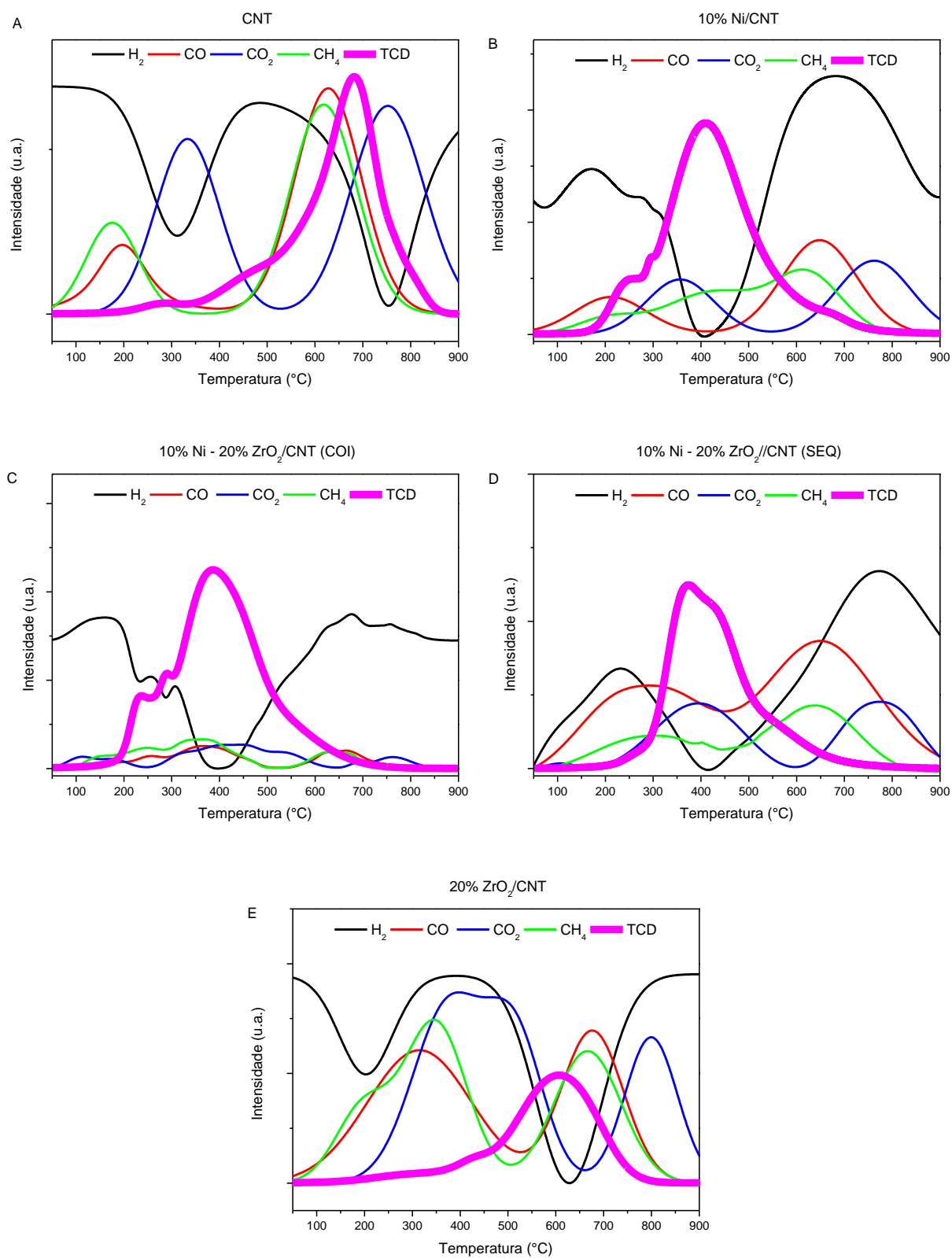
Região 4 (redução das espécies de Ni próximas a 440 °C);

Região 5 (metanação dos CNTs em temperaturas > 520 °C).

Fonte: O autor

Os espectros qualitativos obtidos através da espectroscopia de massas podem ser vistos na Figura 21, onde as linhas pretas, vermelha, azul, verde e magenta são o hidrogênio, CO, CO<sub>2</sub>, metano e o sinal do TCD, respectivamente. Observa-se a redução das amostras com o consumo de H<sub>2</sub> com a temperatura, além de se verificar a presença de regiões onde encontra-se espécies de metano oriundo da reação entre o H<sub>2</sub> e o carbono do CNT, como já foi relatado anteriormente na literatura (Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016). Além disso, verifica-se a formação de espécies de CO e CO<sub>2</sub>, que podem ser provenientes da decomposição de grupos funcionais presentes no CNT (Aksel; Eder, 2010; Román-Martínez *et al.*, 1993).

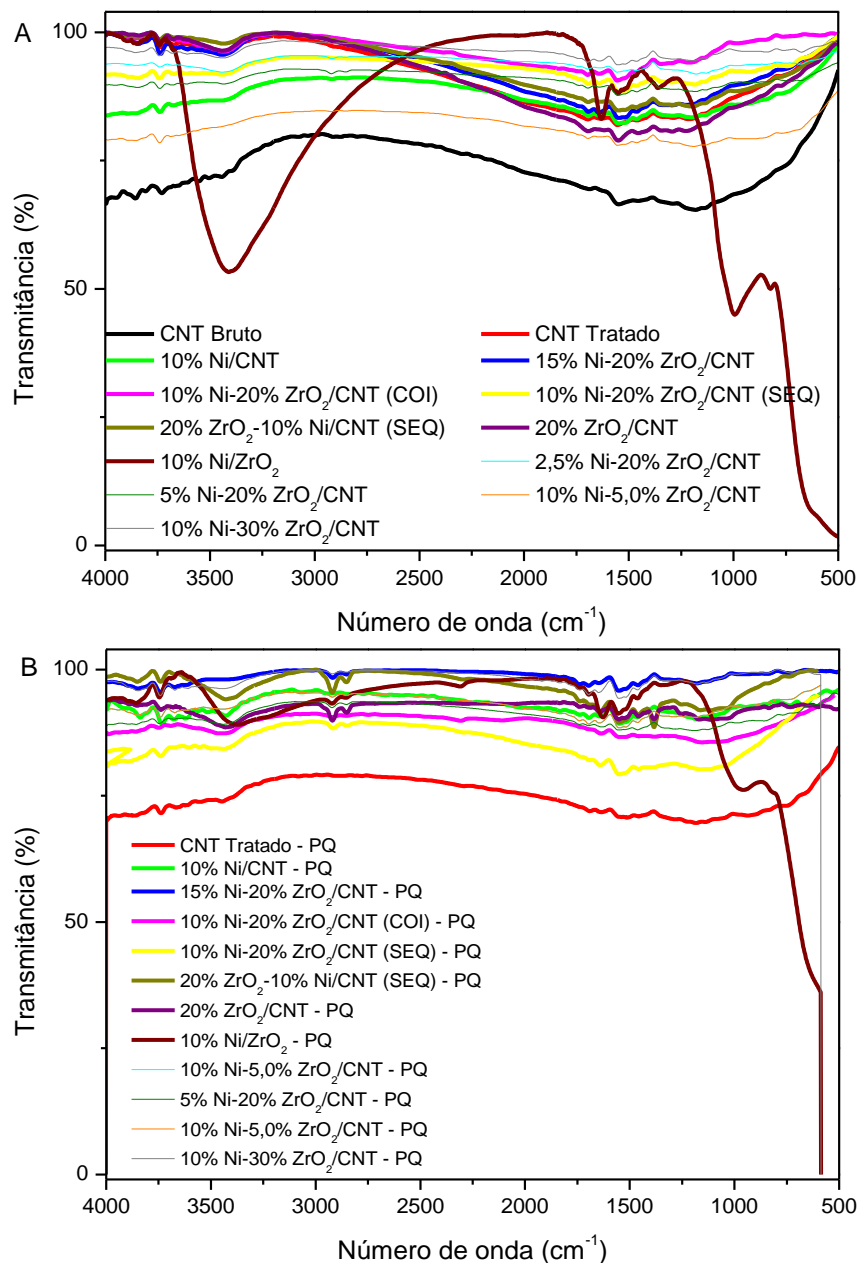
Figura 21 – Perfis de espectroscopia de massas associada a redução a temperatura programada para as amostras: (A) CNT, (B) 10% Ni/CNT, (C) 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) , (D) 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ) e (E) 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT.



Fonte: Acervo pessoal

Os espectros obtidos através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier podem ser vistos na Figura 22. As amostras com CNTs apresentam semelhanças de bandas entre si, os catalisadores apresentam bandas nas regiões próximas a  $3440\text{ cm}^{-1}$ , característicos da vibração de grupos hidroxilas (Bian *et al.*, 2009; He *et al.*, 2020), também foi possível observar bandas nas regiões de  $1635$  a  $1650\text{ cm}^{-1}$  associados ao grupo carboxílico (Omar *et al.*, 2021; Turki *et al.*, 2018).

Figura 22 – Perfis de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para as amostras de Ni,  $\text{ZrO}_2$  e Ni- $\text{ZrO}_2$  suportadas em CNT e para o CNT: (A) calcinadas e (B) Reduzidas.



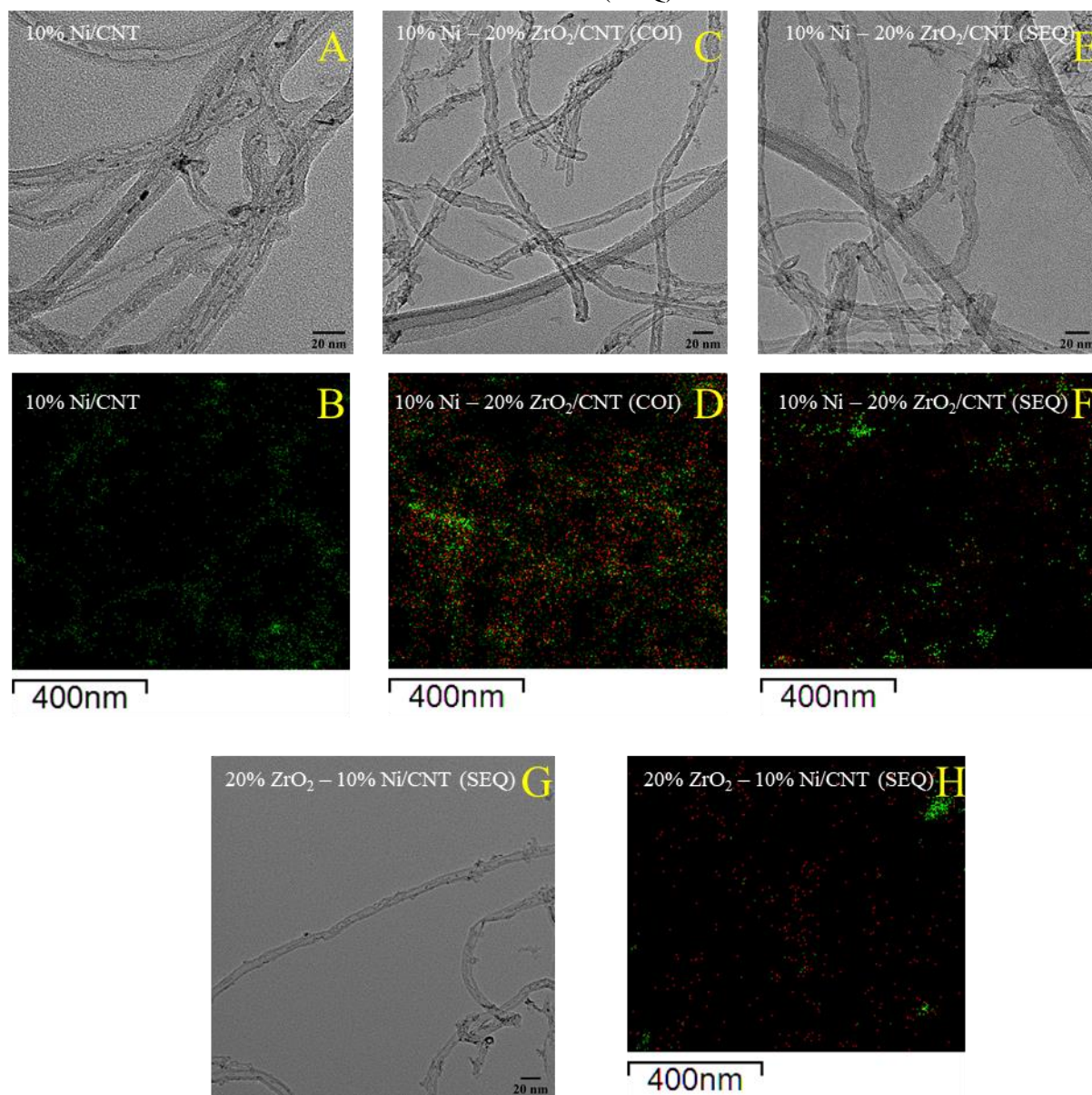
Fonte: Acervo pessoal

Após a redução dos catalisadores a  $500\text{ °C}$ , o surgimento ou a intensificação nas bandas características de vibração simétrica e assimétrica C-H ligadas a carbonila na região de

2800 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  (Omar *et al.*, 2021; Turki *et al.*, 2018). Somente as amostras de CNT tratado, e amostras com baixo teor (<10%) de Ni não apresentaram esse comportamento.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para os catalisadores calcinados de níquel suportados em CNT e para os catalisadores de níquel-zircônia suportados em CNT são apresentadas na Figura 23, bem como a espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), as cores verde e vermelho são utilizadas para representarem os átomos de níquel e zircônio, respectivamente.

Figura 23 – Imagem de MET de catalisadores calcinados mostrando nanopartículas de NiO e/ou  $\text{ZrO}_2$  e EDS de distribuição de Ni (verde) e Zr (vermelho): (A, B) 10% Ni/CNT, (C, D); 10% Ni – 20%  $\text{ZrO}_2$ /CNT (COI); (E, F) 10% Ni – 20%  $\text{ZrO}_2$ /CNT (SEQ) e (G, H) 20%  $\text{ZrO}_2$  – 10% Ni/CNT (SEQ).

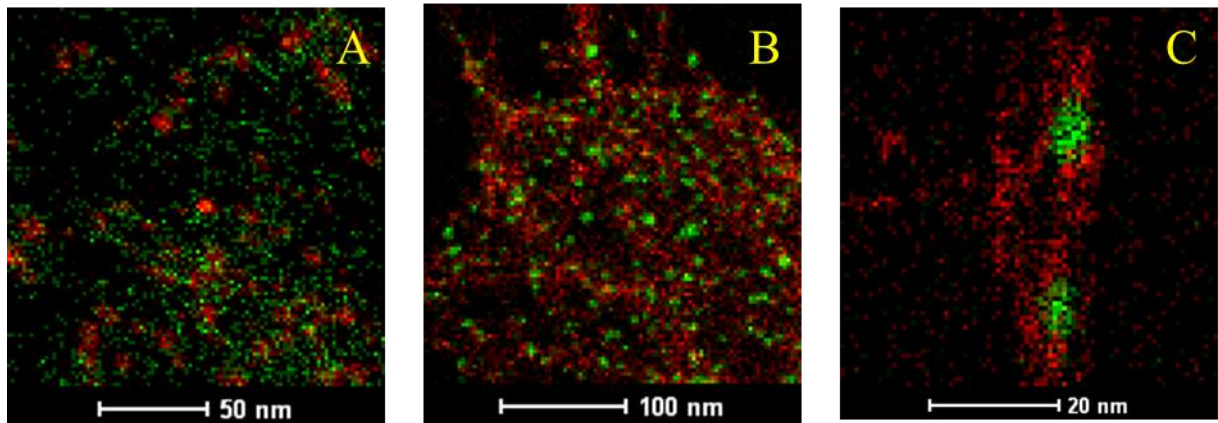


Fonte: Acervo pessoal

O catalisador 10% Ni/CNT apresentou uma boa distribuição das nanopartículas de níquel dentro dos poros do CNT, principalmente em regiões próximas a parede como mostrado na Figura 23A. As partículas de Ni dentro dos poros do CNTs apresentam tamanhos menores do que os poros do CNTs, que são de 3 nm em média. A análise de EDS mostra pequenos aglomerados de níquel na faixa de 3,5 a 5,0 nm (Figura 23B).

As imagens de mapeamento por microscopia eletrônica de transmissão (MET-EDS) para os catalisadores reduzidos de níquel-zircônia suportados em CNT são apresentadas na Figura 24, onde as partículas com níquel são representadas pela cor verde e as partículas em vermelho são utilizadas para representarem o zircônio.

Figura 24 – Imagem de MET-EDS de catalisadores calcinados e reduzidos mostrando nanopartículas de Ni (verde) e Zr (vermelho): A: 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI); B: 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (SEQ) e C: 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ).



Fonte: Acervo pessoal

Para o catalisador de 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI), há uma boa distribuição das nanopartículas de níquel e zircônio dentro dos CNT, conforme pode ser visto na Figura 23C, onde as partículas que apresentam maior contraste são as de Ni e as de contraste ligeiramente menor Zr. As nanopartículas ficaram na faixa de 1,0 a 2,5 nm de diâmetro e a análise de EDS (Figura 23D) mostra que as nanopartículas de zircônio estão bem próximas as nanopartículas de níquel na amostra, porém houve a presença de pequenos aglomerados de níquel no catalisador. Após a redução observa-se que as partículas de Ni e ZrO<sub>2</sub> tendem a aumentar de tamanho e continuarem próximas umas às outras, como visto na Figura 24A.

Já os catalisadores preparados pelo método sequencial, assim como no catalisador preparado por coimpregnação, há uma boa distribuição das nanopartículas de níquel e zircônia dentro dos poros do CNT, como pode ser visto na Figura 23E e G. As nanopartículas nestes catalisadores ficaram na faixa de 1,0 a 3,0 nm de diâmetro, ligeiramente superior ao catalisador preparado por coimpregnação. A análise de EDS (Figura 23F) mostra que as nanopartículas de zircônio estão bem próximas as nanopartículas de níquel na amostra 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT

(SEQ), porém houve a presença de pequenos aglomerados de níquel e de zircônio no catalisador.

Para o catalisador 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ), a dispersão das nanopartículas de zircônio é maior em relação ao níquel (Figura 23H). Além disso, o níquel impregnado posteriormente a zircônia, não fica totalmente próximo a zircônia, formando alguns aglomerados e nanopartículas mais distantes à zircônia. Após a redução observa-se que as partículas de Ni e ZrO<sub>2</sub> tendem a aumentar de tamanho, porém diferentemente do catalisador onde o níquel foi impregnado primeiro e as partículas de Ni e ZrO<sub>2</sub> continuam próximas umas às outras (Figura 24B), o catalisador 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ) apresenta um aglomerado das partículas de Ni, mais distante e de maior tamanho como visto na Figura 24C.

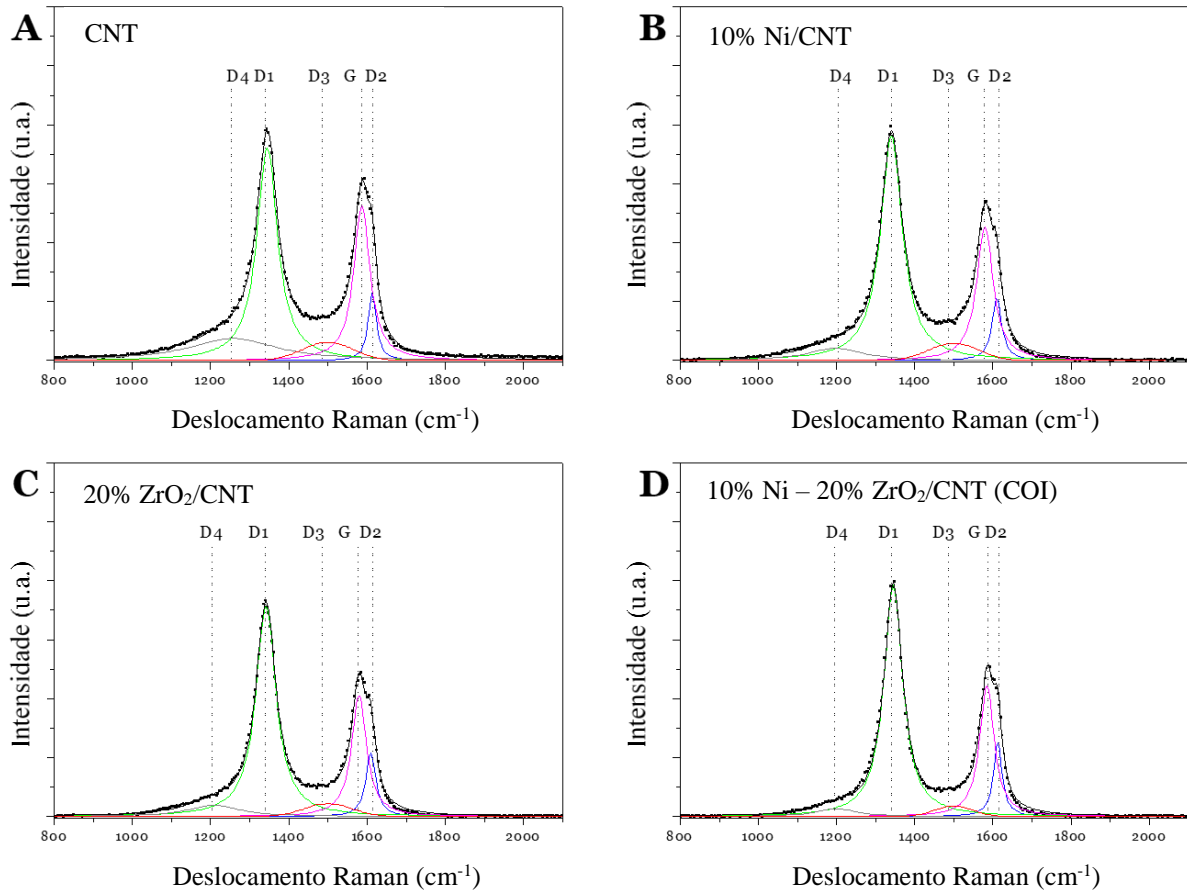
Para o catalisador de zircônia suportado em CNT, há uma boa distribuição das nanopartículas de zircônia dentro dos CNT. As nanopartículas de zircônia ficaram na faixa de 1,0 a 2,0 nm de diâmetro, partículas essas maiores quando comparadas ao catalisador preparado com níquel. A análise de EDS mostrou uma boa dispersão das nanopartículas de zircônio na amostra do catalisador.

A Figura 25 mostra os espectros Raman para o suporte CNT e para os catalisadores de Ni, ZrO<sub>2</sub> e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT, ambos reduzidos em H<sub>2</sub> para CNTs, as bandas D e G. Materiais de nanocarbono tipicamente exibem espectros Raman distintos na região entre 800 e 2000 cm<sup>-1</sup>, com a banda G em ~1580 cm<sup>-1</sup> representando vibrações E<sub>2g</sub> nas estruturas gráficas não danificadas, bem como múltiplas bandas D indicando vários tipos de defeitos (Chernyak *et al.*, 2022; Sadezky *et al.*, 2005).

A banda D1 em aproximadamente 1340 cm<sup>-1</sup> reflete defeitos em camadas de grafeno causados por átomos de carbono de borda ou heteroátomos (Chernyak *et al.*, 2022; Tuinstra; Koenig, 1970). A banda D2 em torno de 1620 cm<sup>-1</sup> é observada em pequenos aglomerados de grafeno ou outros materiais de carbono sp<sup>2</sup>, e também pode estar associada a defeitos em nanotubos ou átomos de carbono de borda (Chernyak *et al.*, 2022; Prawer *et al.*, 2000; Sadezky *et al.*, 2005; Smith *et al.*, 2016).

As bandas D3 e D4, localizadas em aproximadamente 1500 e 1150–1250 cm<sup>-1</sup> respectivamente, são atribuídas a fragmentos de polieno/polifenileno, intersticiais em empacotamento de camadas e carbono amorfo mais amplo contendo átomos de carbono sp<sup>2</sup> e sp<sup>3</sup> (Chernyak *et al.*, 2017, 2022; Ferrari; Robertson, 2001; Rouzaud; Oberlin; Beny-Bassez, 1983; Sadezky *et al.*, 2005).

Figura 25 – Espectros Raman de CNT reduzido (a) e catalisadores reduzidos: 10% Ni/CNT (b), 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (c) e 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (d).



Fonte: Acervo pessoal

A razão  $I_D/I_G$  é uma métrica comum usada para caracterizar a densidade de defeitos em um material, sendo uma medida de perturbações na cristalinidade do MWCNT, onde  $I_G$  e  $I_D$  são a intensidade da banda G e da banda D, respectivamente (Chaudhary; Singh; Venugopal, 2018; Chernyak *et al.*, 2022; Jasem; Al-Quzweny; Alsammarraie, 2022; Senapati *et al.*, 2022).

Aumentar a concentração de defeitos aumenta a intensidade da banda D (Chernyak *et al.*, 2022; Jasem; Al-Quzweny; Alsammarraie, 2022). A razão  $I_D/I_G$  indica alguma desordem nos nanotubos (Chernyak *et al.*, 2022; Jasem; Al-Quzweny; Alsammarraie, 2022; Saito *et al.*, 2011).

Para os catalisadores reduzidos, as razões  $I_D/I_G$  são 1,37 para CNT, 1,67 para 10% Ni/CNT, 1,74 para 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT e 1,78 para 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI). Essas razões sugerem uma tendência clara na evolução da desordem estrutural dos CNTs com a introdução de espécies metálicas e óxidos.

Para o CNT, o espectro Raman do CNT puro apresenta os picos característicos nas bandas D e G, com uma razão de intensidade de 1,37, indicando um nível basal de desordem

estrutural típico dos CNTs. Essa desordem pode ser atribuída a defeitos na superfície ou grupos funcionais presentes nos CNTs, comuns em CNTs funcionalizados.

Para o catalisador 10% Ni/CNT, o aumento da razão  $I_D/I_G$  sugere que a introdução de nanopartículas de níquel induz uma desordem adicional na estrutura do CNT. Isso pode ser devido à interação das partículas de Ni com os CNTs, o que pode levar à criação de novos defeitos ou rupturas na rede dos CNTs, como observado em estudos anteriores, onde nanopartículas metálicas aumentam a desordem da rede dos CNTs (Chernyak *et al.*, 2022). Além disso, essa desordem pode estar associada à formação de interfaces metal-suporte que alteram a hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono nas paredes dos CNTs.

O aumento adicional da razão  $I_D/I_G$  para o catalisador 20%  $ZrO_2$ /CNT indica um nível maior de desordem estrutural em comparação com a amostra 10% Ni/CNT. As partículas de  $ZrO_2$ , quando depositadas na superfície do CNT, podem introduzir defeitos tanto pela interação com os CNTs quanto pela formação de interfaces metal-óxido-CNT.

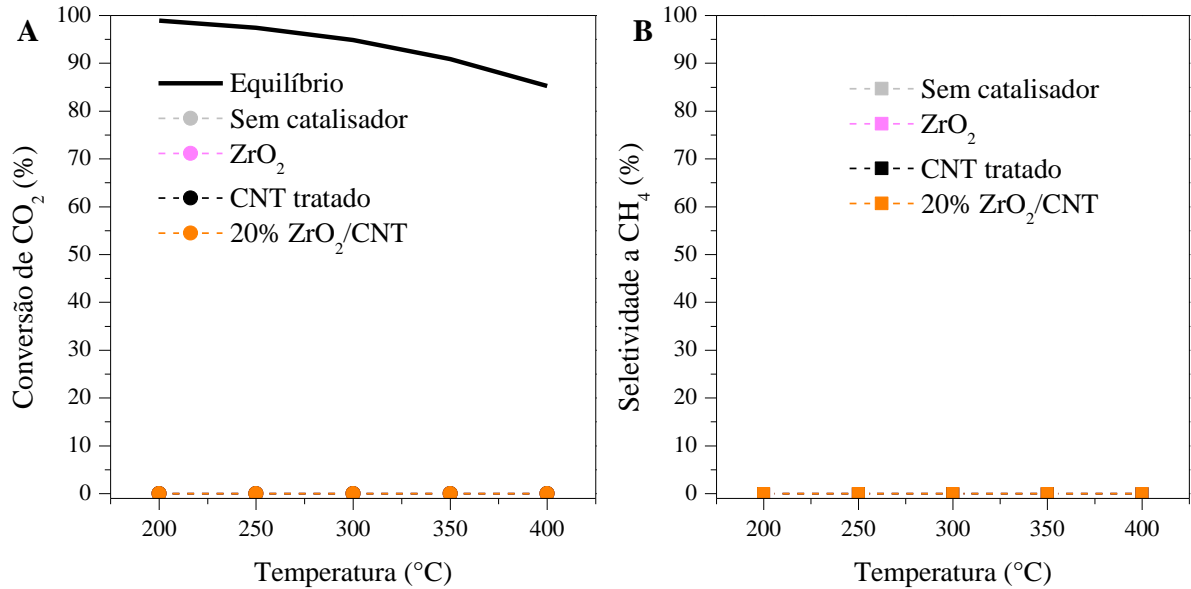
Embora a razão  $I_D/I_G$  observada para o catalisador 10% Ni – 20%  $ZrO_2$ /CNT (COI) seja semelhante ao catalisador 20%  $ZrO_2$ /CNT, acredita-se que apresente uma desordem estrutural mais significativa entre os demais catalisadores testados. Esse maior nível de desordem pode ser atribuído à combinação das espécies Ni e  $ZrO_2$  na superfície do CNT. A coimpregnação de Ni e  $ZrO_2$  provavelmente resulta em uma interação mais complexa com os CNTs, levando a uma maior perturbação na estrutura do CNT. Isso pode envolver a formação de complexos Ni– $ZrO_2$  nas paredes dos CNTs, promovendo ainda mais a criação de defeitos, o que, por sua vez, aumenta a desordem na rede de carbono.

O aumento da razão  $I_D/I_G$  correlaciona-se com um aumento na desordem nos CNTs, o que provavelmente afeta o desempenho catalítico desses materiais. A introdução de Ni e  $ZrO_2$  pode melhorar os sítios catalíticos ao introduzir defeitos e aumentar a interação entre as espécies metálicas e óxidos com a superfície do CNT.

## 5.2 TESTES CATALÍTICOS

A presente seção apresenta os resultados experimentais obtidos na avaliação do desempenho catalítico dos materiais investigados neste estudo. A Figura 26 ilustra a conversão de  $CO_2$  e a seletividade para  $CH_4$  em diferentes temperaturas para a reação de metanação de  $CO_2$ . A seletividade foi considerada em base seca e não foram observados produtos além de  $CH_4$  e CO.

Figura 26 – Conversão de CO<sub>2</sub> (A) e seletividade a CH<sub>4</sub> (B) em função da temperatura durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min) para a reação sem catalisador e para as amostras de CNT, ZrO<sub>2</sub> e 20% ZrO<sub>2</sub>/CNTs



Fonte: Acervo pessoal

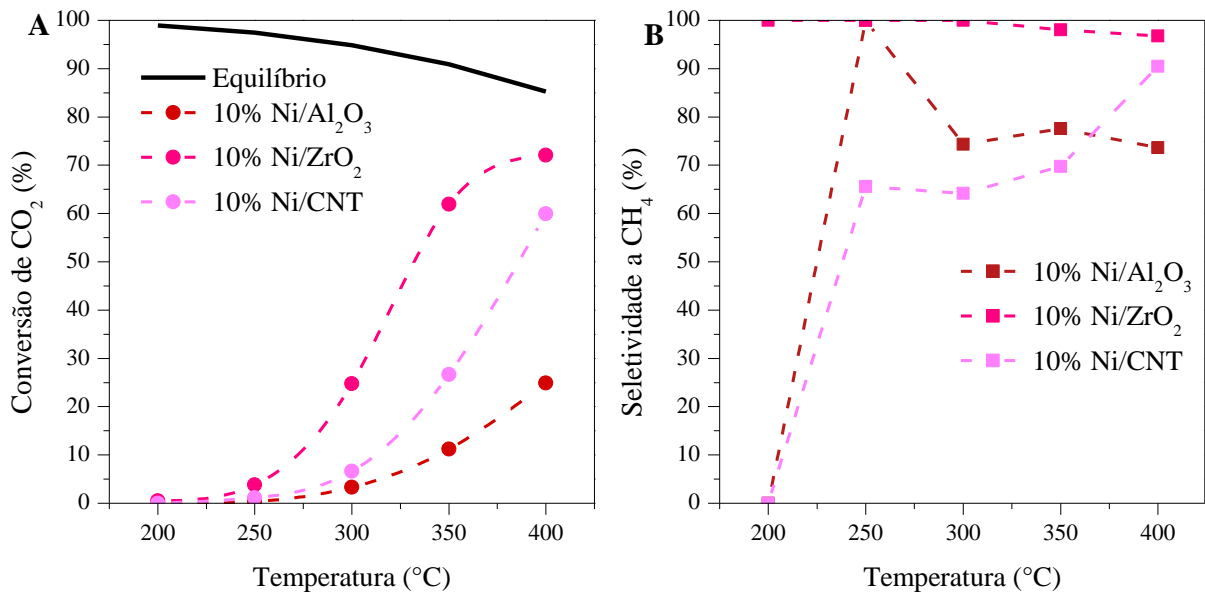
Para as reações sem catalisador (em fase homogênea), com a amostra 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT e apenas com os suportes ZrO<sub>2</sub> e CNT não foi observada qualquer conversão de CO<sub>2</sub>, nem seletividade a CH<sub>4</sub> em quaisquer temperaturas. Esses resultados indicam que os suportes isolados não apresentam atividade catalítica para a metanação do CO<sub>2</sub>, evidenciando assim a necessidade da presença de um metal ativo para a conversão de CO<sub>2</sub>. Resultados semelhantes foram reportados na literatura (Romero-Sáez *et al.*, 2018).

A conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> para a reação de metanação em função da temperatura é mostrada na Figura 27 para os catalisadores 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> e 10% Ni/CNT. Os catalisadores de níquel apresentam conversão de CO<sub>2</sub> a partir da temperatura de 200 °C. O catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> apresentou a maior conversão (72%) entre os catalisadores de níquel suportados em CNTs (60%) e em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (25%).

Catalisadores de 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam o pior resultado, comparado aos demais suportes estudados. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um suporte relativamente ácido, o que poderia levar a uma forte interação metal-suporte. Isso poderia dificultar a redução do NiO a Ni<sup>0</sup> durante a ativação do catalisador, reduzindo assim a quantidade de sítios ativos disponíveis para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>. Além disso, a forte interação também poderia levar a uma menor mobilidade das partículas de níquel, limitando sua redistribuição e regeneração durante o uso. A forte interação Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode levar a uma menor área superficial de Ni exposta. Uma vez que, parte do Ni pode estar incorporado à estrutura do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como pode ser visto nos resultados

de DRX (Figura 16), reduzindo a disponibilidade dos sítios ativos. Ademais, o suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tem baixa capacidade de adsorção e ativação de  $\text{CO}_2$ , pois não possui sítios redox significativos. A ativação do  $\text{H}_2$  ocorre primariamente nos sítios de Ni, sem contribuição significativa do suporte. Como resultado, a conversão do  $\text{CO}_2$  é a mais baixa entre os três catalisadores. Além de apresentar uma formação de CO por reação reversa da *shift*, reduzindo a seletividade ao  $\text{CH}_4$ .

Figura 27 – Conversão de  $\text{CO}_2$  (A) e Seletividade a  $\text{CH}_4$  (B) em função da temperatura para as amostras dos catalisadores 10% Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10% Ni/ $\text{ZrO}_2$  e 10% Ni/CNT durante a reação de metanação do  $\text{CO}_2$ , utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de  $\text{H}_2:\text{CO}_2$  de 4:1 ( $\text{H}_2 = 30$  ml/min,  $\text{CO}_2 = 7,0$  ml/min)



Fonte: Acervo pessoal

Catalisadores de 10% Ni/CNT são superiores quando comparados com Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  conforme relato da literatura, pois apresentam maior facilidade de redução, fornecendo mais sítios ativos para a reação de metanação (Wang *et al.*, 2016). Além disso, a estrutura tubular e o *spillover* de hidrogênio dos CNTs podem facilitar a capacidade de adsorção de reagentes e acelerar a reação, por isso o catalisador suportado por CNTs apresentaram altas atividades catalíticas, quando comparados ao suportado por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Wang *et al.*, 2016).

Apesar dos CNTs possuírem elevada área superficial, interação fracamente com o níquel, o que pode resultar em maior mobilidade e agregação das partículas metálicas de níquel durante o uso, reduzindo a dispersão e a estabilidade do catalisador. Contudo, a fraca interação facilita a redução do NiO a  $\text{Ni}^0$ , o que pode melhorar a atividade catalítica inicial, no entanto as partículas podem crescer e formar aglomerados ao longo do tempo, reduzindo a eficiência do catalisador a temperaturas mais altas.

A conversão intermediária pode estar associada à baixa capacidade do CNT de ativar  $\text{CO}_2$ , diferentemente do  $\text{ZrO}_2$ , uma vez que, os CNTs não ativam  $\text{CO}_2$  de maneira significativa,

mas podem favorecer a dissociação do H<sub>2</sub> devido à sua alta condutividade eletrônica. Isso pode acelerar a hidrogenação dos intermediários, mas sem um suporte oxifílico, a ativação inicial do CO<sub>2</sub> é limitada.

O catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> apresenta os melhores resultados em relação a conversão e seletividade, estando próximo a 100% de seletividade a CH<sub>4</sub> em toda a faixa de temperatura estudada. O suporte de ZrO<sub>2</sub> é um suporte anfotérico, que apresenta propriedades redox, levando a uma interação equilibrada entre Ni e o suporte, que podem favorecer a ativação do CO<sub>2</sub>, facilitando sua conversão em espécies reativas.

A interação Ni–ZrO<sub>2</sub> é mais equilibrada, garantindo uma possível dispersão adequada do níquel e promovendo uma alta atividade catalítica. Essa interação evita tanto a sinterização excessiva quanto o encapsulamento do Ni, podendo garantir uma alta dispersão dos sítios ativos. A alta seletividade indica que a reação favorece a formação de CH<sub>4</sub> em vez de CO, possivelmente devido à presença de sítios oxifílicos que evitam a desativação do catalisador. A presença de defeitos estruturais e a mobilidade de oxigênios na superfície do ZrO<sub>2</sub> ajudam a estabilizar as nanopartículas de Ni. O ZrO<sub>2</sub> pode atuar como um ativador do CO<sub>2</sub> devido à presença de grupos hidroxila e vacâncias de oxigênio na superfície de ZrO<sub>2</sub> facilitando a adsorção e conversão de CO<sub>2</sub> por sua natureza redox. Isso favorece a dissociação do CO<sub>2</sub> em espécies intermediárias reativas, promovendo a metanação. O suporte também pode ajudar na ativação do H<sub>2</sub>, facilitando a transferência de hidrogênio para os intermediários da reação.

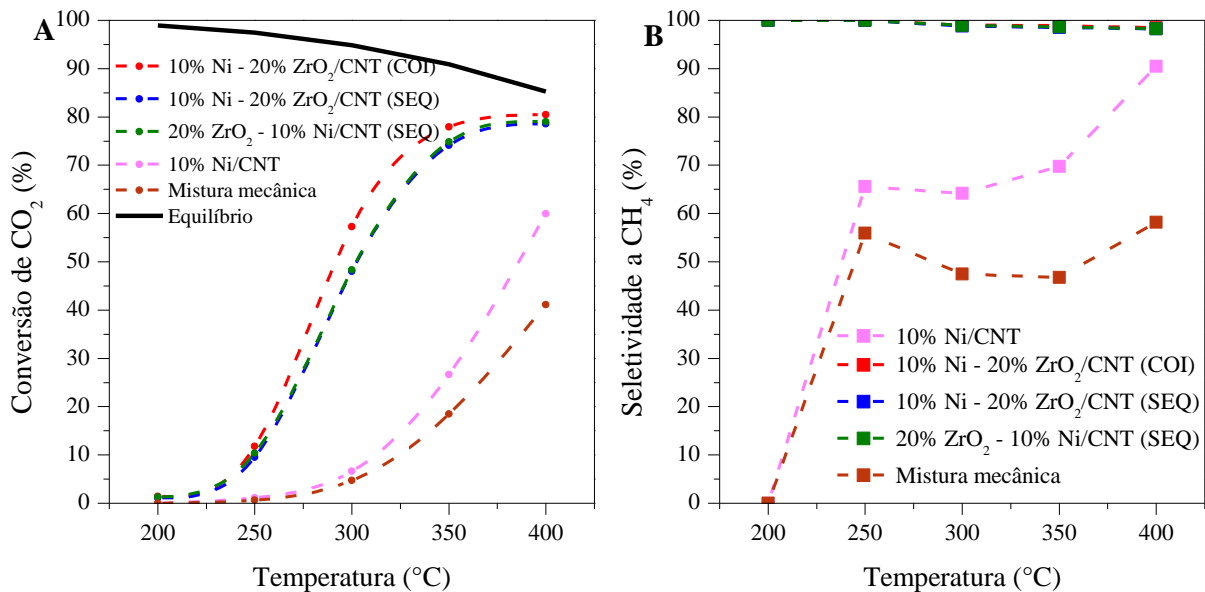
O catalisador de 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta seletividade superior ao catalisador de 10% Ni/CNT até a temperatura de 350 °C, porém a 400 °C os catalisadores 10% Ni/CNT apresentam maior seletividade, chegando a quase 90%, frente aos quase 75% do catalisador suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esses fatos podem estar associados a possível sinterização das partículas de metálicas de níquel, desfavorecendo assim a reação de metanação do CO<sub>2</sub> e o favorecimento da reação reversa da *shift*.

A mistura mecânica entre os catalisadores de 10% Ni/CNT e 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentou uma seletividade inferior ao catalisador de Ni/CNT (Figura 28), mostrando novamente que apenas a fase com níquel seria ativa para influenciar a seletividade a CH<sub>4</sub>. Vale ressaltar que a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade a CH<sub>4</sub> são fortemente influenciadas pela temperatura e pela composição do catalisador. Os dados da Figura 27 indicam um aumento gradual desses parâmetros com a temperatura, mas ainda com valores mais baixos em comparação com alguns estudos da literatura em condições reacionais próximas a esse trabalho (da Silva *et al.*, 2012; Garbarino *et al.*, 2015; Jaffar; Nahil; Williams, 2019; Li, J. *et al.*, 2018; Rahmani; Rezaei; Meshkani, 2014; Stangeland *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2016; Zhao; Wang;

Li, 2016). No entanto, a conversão de CO<sub>2</sub> para 10% Ni/CNT a 400 °C (60%) é mais alta do que os 25% encontrados por Bogdan *et al.* (2019) para um catalisador similar.

A Figura 28 mostra a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> para a reação de metanação em função da temperatura para os catalisadores 10% Ni/CNT e Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT em diferentes métodos de preparação.

Figura 28 – Conversão de CO<sub>2</sub> (A) e Seletividade a CH<sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as amostras dos catalisadores 10% Ni/CNT, Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT e mistura mecânica durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min).



Fonte: Acervo pessoal

A adição de ZrO<sub>2</sub> aos catalisadores de 10% Ni/CNT pelo método de coimpregnação ou impregnação sequencial impacta significativamente a atividade catalítica da metanação de CO<sub>2</sub>, pois apresentaram conversões de CO<sub>2</sub> superiores ao do catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> variando mais de 30% para as temperaturas de 300 e 350 °C e de 20% a mais para a temperatura de 400 °C. Esses efeitos podem ser explicados pelas propriedades físico-químicas dos CNTs e suas interações com Ni e ZrO<sub>2</sub> na interface catalítica. Conversões de CO<sub>2</sub> superiores para o catalisador de Ni-ZrO<sub>2</sub> suportado em CNT, pelo método de impregnação úmida, foram relatados por Romero-Sáez *et al.* (2018) quando comparado a catalisador Ni/CNT, onde a zircônia desempenha um papel para ativação das moléculas de CO<sub>2</sub> na sua superfície que é favorecida por suas vacâncias de oxigênio ou sítios básicos, enquanto as moléculas de hidrogênio foram dissociadas na superfície do Ni.

O catalisador coimpregnado apresenta uma conversão de CO<sub>2</sub> a 350 °C de 78%, enquanto um catalisador de Ni/ZrO<sub>2</sub> reportado na literatura apresenta uma conversão de CO<sub>2</sub> de 65% na mesma temperatura e em condições reacionais próximas conforme mostrado na

Tabela 2 (Jia *et al.*, 2019). De modo geral, o emprego de CNT juntamente aos catalisadores Ni/ZrO<sub>2</sub>, nos revela que o aumento da conversão de CO<sub>2</sub> em temperaturas elevadas, pode ser justificado pela maior área específica e melhor dispersão metálica nos catalisadores de Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT favorecendo assim a acessibilidade dos sítios ativos e a adsorção do CO<sub>2</sub>. Com isso, o aprimoramento da dispersão do níquel, uma vez que para os catalisadores tradicionais Ni/ZrO<sub>2</sub>, o níquel tende a formar aglomerados, reduzindo a eficiência dos sítios ativos, já que a adição de CNTs pode atuar como uma matriz condutora e estabilizadora, promovendo uma distribuição mais homogênea do metal. Por serem considerados excelentes condutores térmicos, os CNTs ajudam a dissipar o calor gerado durante a reação exotérmica da metanação, reduzindo assim a sinterização das nanopartículas de Ni, mantendo sua alta área ativa ao longo do tempo. Além disso, a presença de CNTs pode modificar a interação entre Ni e ZrO<sub>2</sub>.

O efeito sinérgico entre Ni e ZrO<sub>2</sub> pode ser comprovado através da mistura mecânica entre os catalisadores de 10% Ni/CNT e 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, onde os resultados inferiores para a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> foram observados, mostrando a necessidade da interface entre Ni e ZrO<sub>2</sub>, onde apenas a parcela relativa ao catalisador 10% Ni/CNT foi ativa (Romero-Sáez *et al.*, 2018). A reação de metanação ocorre via o mecanismo de adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>, e a presença de CNTs influencia diretamente essa interface: O CO<sub>2</sub> adsorve preferencialmente na interface Ni-ZrO<sub>2</sub>, onde os sítios de ZrO<sub>2</sub> fornecem espécies de oxigênio (O<sup>2-</sup>) para ativar a molécula de CO<sub>2</sub>. A presença de CNTs melhora essa ativação, pois promove uma maior dispersão de ZrO<sub>2</sub> e interações adicionais via defeitos estruturais nos nanotubos. Já o H<sub>2</sub> é adsorvido pelo sítio metálico, e pelo processo de *spillover* migra para a superfície do suporte. Com isso, o níquel hidrogena o CO<sub>2</sub> ativado, formando CO\* intermediário. Nos catalisadores contendo CNTs + ZrO<sub>2</sub>, a melhor dispersão do Ni favorece essa etapa, aumentando a taxa de conversão de CO<sub>2</sub>. Em catalisadores CNT puros, esse CO\* pode ser liberado antes da hidrogenação completa, reduzindo a seletividade a CH<sub>4</sub>. Os CNTs possuem alta condutividade eletrônica, o que pode modificar a densidade eletrônica no Ni, alterando sua reatividade, que pode favorecer a dissociação do H<sub>2</sub> e a adsorção do CO<sub>2</sub>, acelerando a reação global.

A ordem de impregnação do níquel e da zircônia aparentemente não tem grande influência sobre a conversão ou seletividade. Quando comparado o método de impregnação, o catalisador preparado por coimpregnação apresenta melhor resultado (10% a mais) na temperatura de 300 °C, porém essa atividade logo é aproximada a partir da temperatura de 350 °C, ficando cerca de 3% de diferença a mais para o catalisador coimpregnado. Diferentemente do que aconteceu para os catalisadores de Romero-Sáez *et al.* (2018), a coimpregnação no

interior dos CNT não foi possível verificar a existência de *core-shell* na partículas, contudo, elas apresentam uma boa dispersão, conforme visto nas imagens de MET.

Para a seletividade a CH<sub>4</sub>, os catalisadores de 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, comportam-se semelhante ao catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> elevando os valores em todas as temperaturas, além disso, ficando ligeiramente superior ao catalisador suportado em ZrO<sub>2</sub>. Mostrando a eficácia da adição desse óxido ao catalisador, além disso o método utilizado não interfere na seletividade dos catalisadores preparados por coimpregnação ou sequencialmente. Resultados semelhantes foram encontrados por Romero-Sáez *et al.* (2018), quando adicionaram zircônia ao catalisador de Ni/CNT, onde houve uma melhora na seletividade para temperaturas inferiores a 400 °C.

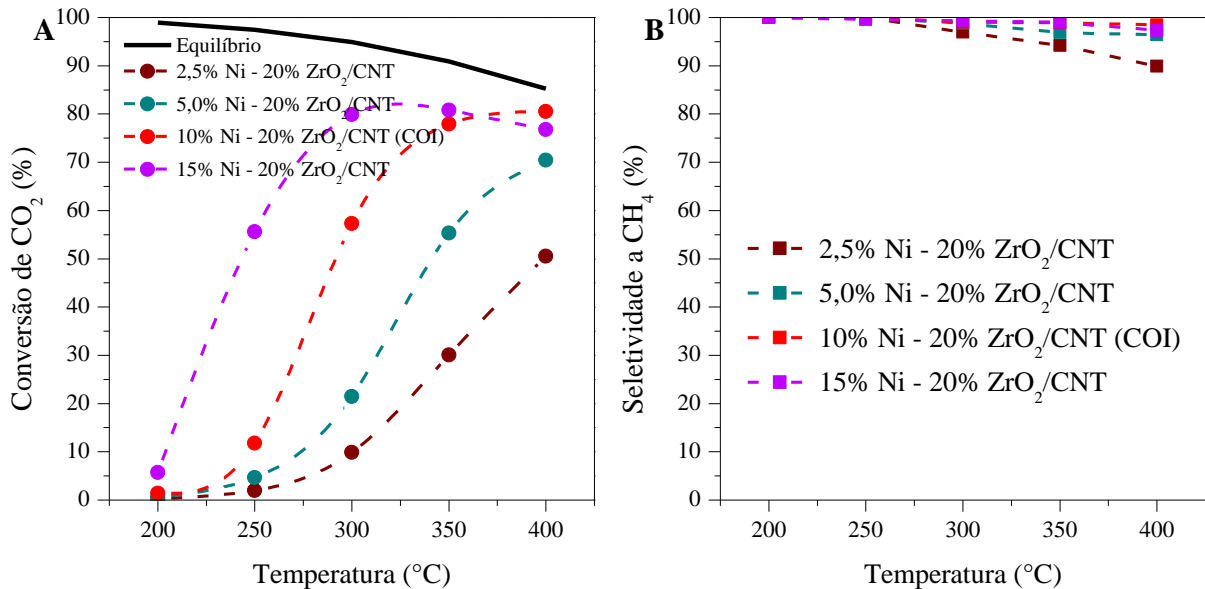
Na maior parte dos casos, esses resultados estão em linha com os reportados na literatura (Tabela 2 e Tabela 3) para catalisadores com ZrO<sub>2</sub>, como o catalisador 10% Ni/CNT de Bogdan *et al.* (2019), que apresenta seletividade de 100% a 350 °C. Por outro lado, a seletividade a CH<sub>4</sub> para o catalisador de 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> reportado por Jia *et al.* (2019) é de 95% a 350 °C, valor inferior aos observados para os catalisadores da Figura 28. No entanto, a seletividade a metano para a mistura mecânica apresenta um desempenho inferior aos demais catalisadores, especialmente em temperaturas mais altas (58% a 400 °C), o que pode indicar que a menor eficiência catalítica, está relacionada a falta de sinergia entre as espécies de Ni e ZrO<sub>2</sub>.

De modo geral, os catalisadores mostraram um desempenho superior em termos de conversão de CO<sub>2</sub> em comparação com os dados da literatura da quantidade de metal usada (Tabela 2 e Tabela 3). Isso pode ser devido a uma maior presença de ZrO<sub>2</sub> nas formulações dos catalisadores, o que provavelmente favorece a formação de uma maior quantidade de sítios ativos para adsorção do CO<sub>2</sub> (da Silva *et al.*, 2012; El-Salamony *et al.*, 2023).

Além disso, o uso de CNT como suporte contribuiu para uma melhor dispersão do metal, quando comparado ao catalisador 10% Ni/ZrO<sub>2</sub> resultando em maior atividade catalítica. Em termos de seletividade a CH<sub>4</sub>, os resultados indicam uma alta eficiência, especialmente para os catalisadores coimpregnado e 20% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT (SEQ), que mantêm seletividades muito próximas de 100% ao longo da faixa de temperatura de 200 °C a 400 °C. Esse comportamento é semelhante ao encontrado para 10% Ni/CNT na literatura, que apresenta também seletividade de 100% a 350 °C (Bogdan *et al.*, 2019).

A Figura 29 apresenta a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> para as diferentes cargas de níquel (2,5%, 5,0% e 10%) no catalisador de Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT coimpregnado.

Figura 29 – Conversão de CO<sub>2</sub> (A) e seletividade a CH<sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as diferentes quantidades de níquel nas amostras de catalisadores Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min)



Fonte: Acervo pessoal

Com o aumento da carga de Ni, a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta significativamente devido à maior quantidade de sítios ativos metálicos disponíveis para a hidrogenação do CO<sub>2</sub>. O catalisador com 15% Ni é o único que apresenta conversão significativa (6%) em 200 °C, além de apresentar a maior conversão em baixas temperaturas, sugerindo uma maior densidade de sítios ativos metálicos. No entanto, a conversão do catalisador 15% Ni diminui levemente a 400°C (77%), sugerindo que a sinterização do Ni pode estar ocorrendo. Enquanto que na mesma temperatura, todos os catalisadores atingem conversões elevadas, e os catalisadores com 10% e 15% de Ni revelam desempenhos similares (80% e 77%, respectivamente). Já o catalisador com menor carga (2,5% Ni) apresenta baixa atividade em todas as temperaturas, chegando próximo a 50% em 400 °C, enquanto ficou próximo a 70% e 80% para os catalisadores com 5,0% e 10% de Ni, respectivamente. Esse resultado mostra que a quantidade de níquel disponível para que ocorra o *spillover* do hidrogênio é um fator importante para a reação (Solis-Garcia *et al.*, 2017).

Como visto, o níquel é o principal sítio ativo para a hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Sua dispersão influencia diretamente a atividade catalítica, para baixas cargas de Ni (2,5% e 5,0%), há maior dispersão e menor tamanho das partículas, resultando em uma maior área ativa por grama de metal, mas menos sítios globais disponíveis, por isso apresentam menor conversão em todas as temperaturas, devido à menor quantidade total de sítios ativos disponíveis para

adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>. Entretanto para altas cargas de Ni (10% e 15%), são formadas partículas maiores, com menor dispersão, com isso é possível ter maior número total de sítios ativos, mas menor área ativa relativa. O catalisador com 15% Ni apresentou a maior conversão em temperaturas médias (250-350°C), pois há maior número de sítios metálicos disponíveis para a ativação do H<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub>.

No entanto, o aumento na carga de níquel pode levar à sinterização a altas temperaturas, uma vez que, em temperaturas superiores a 350°C, partículas menores de níquel começam a se fundir, reduzindo a dispersão. O crescimento das partículas reduz o número de sítios ativos, diminuindo a conversão de CO<sub>2</sub>. Além disso, a perda da área ativa também pode reduzir a seletividade a CH<sub>4</sub>, pois a hidrogenação do CO pode ser prejudicada. Esse efeito pode ser observado com a queda na conversão do CO<sub>2</sub> no catalisador de 15% Ni a 400 °C, podendo ser um indicativo dessa sinterização. Com isso, o catalisador com 10% Ni pode representar o melhor equilíbrio entre alta dispersão e atividade.

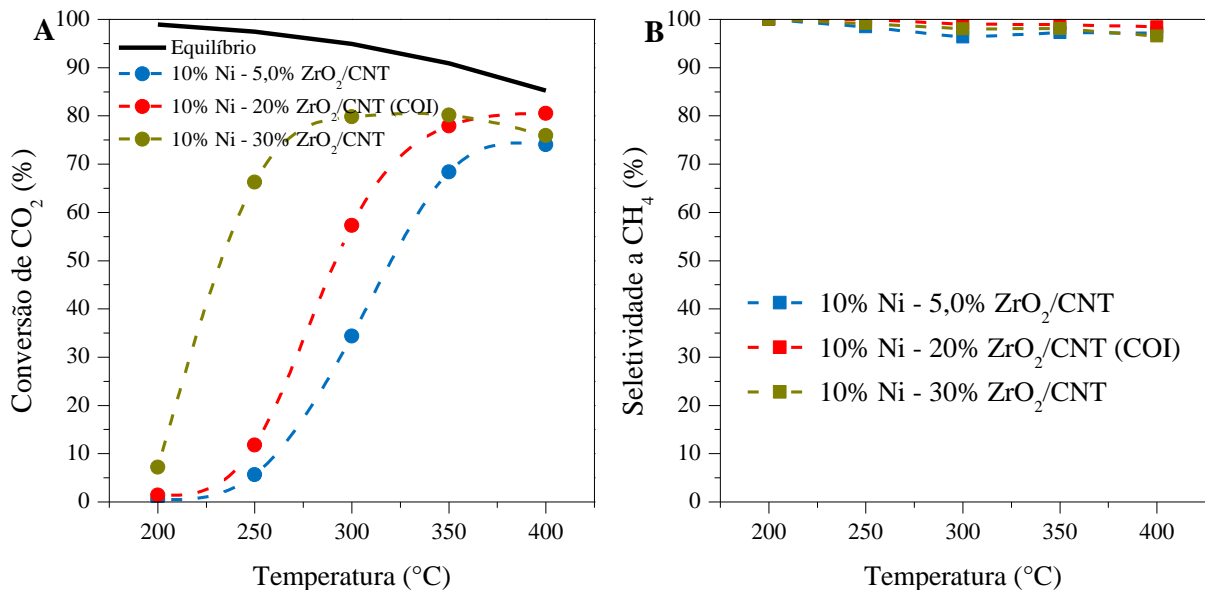
Comparando com a literatura, o catalisador com 5% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentou 70% de conversão a 400 °C, valor superior em comparação com Ni/ZrO<sub>2</sub> de Ma et al. (2019), que apresenta 50% de conversão de CO<sub>2</sub> na mesma temperatura em condições reacionais próximas. Já o catalisador 15% ZrO<sub>2</sub> – 10% Ni/CNT alcança 77% a 400 °C, um valor similar a estudos com condições reacionais próximas, como de 8,68% Ni/ZrO<sub>2</sub> (65% a 350 °C) de Jia *et al.* (2019), mas ainda superior à conversão de Ni/ZrO<sub>2</sub> de Ma et al. (2019) e Li, Z et al. (2018), que são inferiores a 60% a 350 °C.

A seletividade a CH<sub>4</sub> para os diferentes teores de níquel (2,5%, 5,0% e 10%) no catalisador de Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT coimpregnado, aumenta com a quantidade de níquel na amostra, uma vez que, ao aumentar a extensão da interface Ni-ZrO<sub>2</sub>, a interação entre os átomos de hidrogênio e a molécula de CO<sub>2</sub> ativada pode ser facilitada, aumentando assim a seletividade em relação ao metano (Romero-Sáez *et al.*, 2018). Em 200 °C e 250 °C, a seletividade é de 100% para todos os catalisadores, indicando que não há formação significativa de produtos secundários como CO. A seletividade diminui ligeiramente a partir de 300 °C, com o catalisador de 2,5% Ni apresentando a maior queda (90% a 400 °C). Já os catalisadores com maior teor de Ni (10% e 15%) mantêm seletividades superiores a 97%, indicando que a formação de CO via reação reversa da shift é limitada.

A Figura 30 apresenta a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade para CH<sub>4</sub> para as diferentes cargas de zircônia (5,0%, 20% e 30%) no catalisador de Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT coimpregnado. Observou-se que a conversão de CO<sub>2</sub> se intensificou com o aumento da carga de ZrO<sub>2</sub> no catalisador para temperaturas até 350 °C. O catalisador com 10% Ni – 5,0% ZrO<sub>2</sub>/CNT tem a

conversão de CO<sub>2</sub> mais baixa entre os três catalisadores. Por outro lado, o catalisador com 20% de ZrO<sub>2</sub> consegue produzir 80% de conversão de CO<sub>2</sub> a 400 °C. Já o catalisador 10% Ni – 30% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresenta a maior conversão de CO<sub>2</sub> com 7,2% a 200 °C e 80,2% a 350 °C.

Figura 30 – Conversão de CO<sub>2</sub> (A) e seletividade a CH<sub>4</sub> (B) em função da temperatura para as diferentes quantidades de zircônia nas amostras de catalisadores Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min)



Fonte: Acervo pessoal

A análise desses dados indica que a presença de ZrO<sub>2</sub> eleva a conversão de CO<sub>2</sub>, especialmente nas concentrações de 20% e 30%. Apesar da temperatura ser crucial para a conversão, o aumento da concentração de ZrO<sub>2</sub> no catalisador parece maximizar a eficiência da conversão com temperaturas mais baixas, uma vez que, o suporte ZrO<sub>2</sub> tem propriedades ácido-base que podem favorecer a formação de espécies carbonato e bicarbonato na superfície, aumentando a disponibilidade de intermediários reativos. A presença de ZrO<sub>2</sub> modifica a interação entre Ni e o CNT, melhorando a dispersão do metal e promovendo uma sinergia na ativação do H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

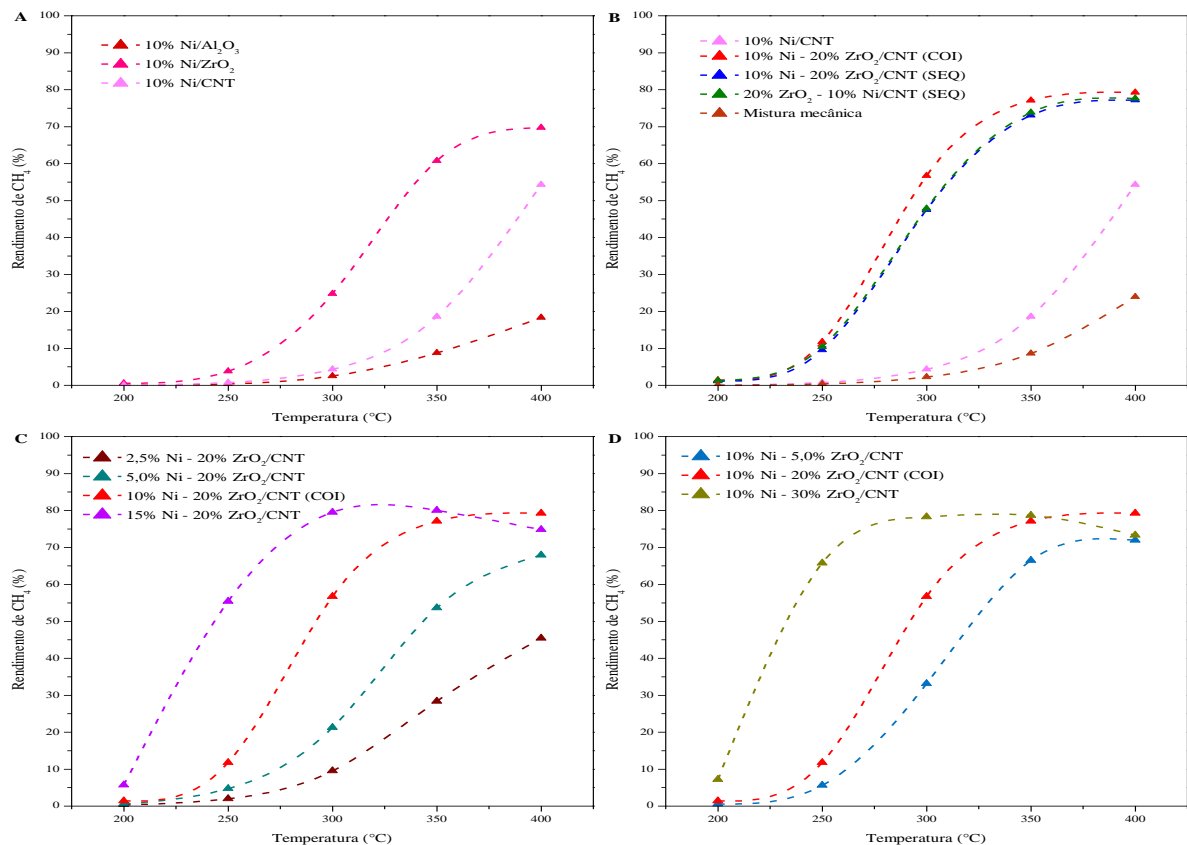
Além do mais, o aumento do teor de ZrO<sub>2</sub> melhora a dispersão do Ni, reduzindo o tamanho das partículas metálicas e aumentando a área ativa. Além disso, o ZrO<sub>2</sub> melhora a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub> devido às suas propriedades ácido-base, favorecendo a conversão em temperaturas mais baixas. No entanto, acima de 350°C, a conversão do catalisador com 30% ZrO<sub>2</sub> não aumenta, sugerindo que o excesso de ZrO<sub>2</sub> pode bloquear alguns sítios ativos de níquel ou modificar excessivamente a interação metal-suporte.

Embora todos os catalisadores mantenham uma seletividade muito alta (superior a 96%). Isso indica que a formação de CO como subproduto (via reação reversa da *shift*) é mínima. A seletividade é ligeiramente maior para 10% Ni - 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, atingindo 100% em algumas temperaturas. Contudo, o catalisador com 30% de ZrO<sub>2</sub> mantém seletividade alta, mas ligeiramente inferior ao de 20% ZrO<sub>2</sub>, possivelmente devido a uma maior formação de CO. Esses resultados estão ligados provavelmente ao suporte ZrO<sub>2</sub>, já que influencia a adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>. Para o catalisador com 5% ZrO<sub>2</sub>, a menor dispersão de Ni pode limitar a formação de CH<sub>4</sub>, enquanto para 30% ZrO<sub>2</sub>, um excesso de sítios ácidos pode favorecer a produção de CO por reação reversa da *shift*.

Com isso, o teor ideal de ZrO<sub>2</sub> para esse sistema parece ser 20%, garantindo alta conversão e seletividade. O catalisador com 30% ZrO<sub>2</sub> apresenta ótima conversão, mas pode sofrer efeitos de saturação do suporte. O catalisador com 5% ZrO<sub>2</sub> tem desempenho inferior devido à menor dispersão de Ni e menos sítios ativos para a adsorção de CO<sub>2</sub>.

A Figura 31 apresenta os dados para o rendimento de CH<sub>4</sub> em função da temperatura para os catalisadores estudados.

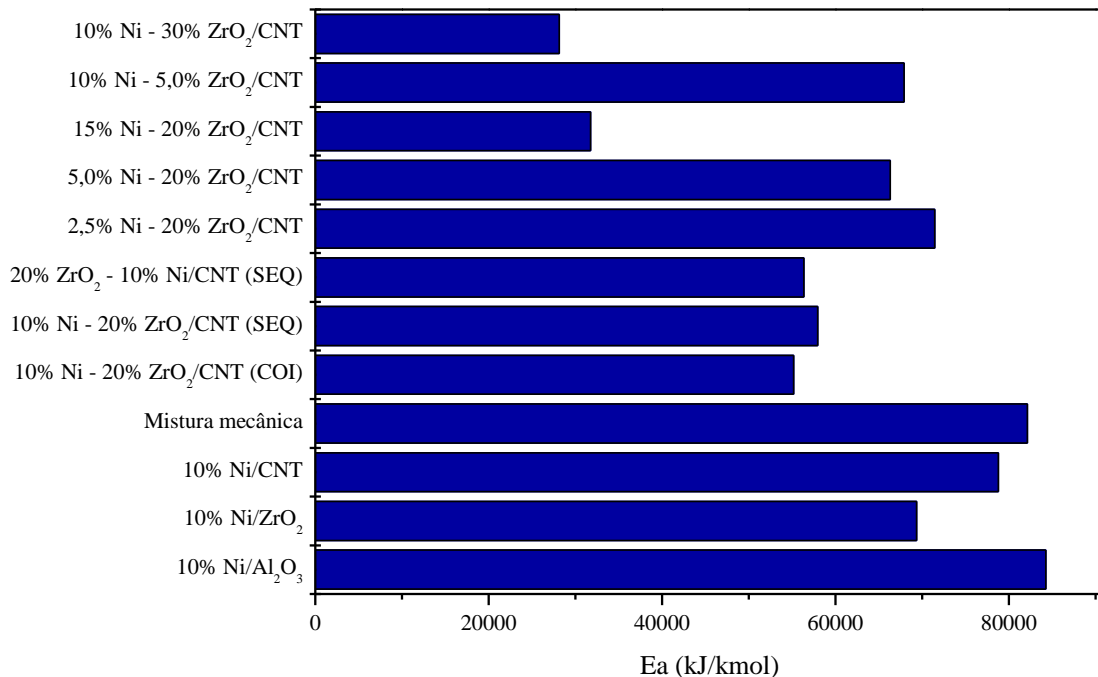
Figura 31 – Rendimento de CH<sub>4</sub> para os catalisadores durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1: (A) 10% Ni suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> ou CNT; (B) 10% Ni/CNT, Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT e mistura mecânica; catalisador Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT com teores distintos de (C) Ni e (D) ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

As energias de ativação dos catalisadores, apresentadas na Figura 32, podem ser explicadas por uma combinação de diversos efeitos, como sinterização, dispersão do metal ativo e interação na interface metal-suporte. O catalisador 10% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma energia de ativação de 84,2 kJ/mol, pode sofrer uma maior sinterização, o que resulta em uma diminuição da área superficial ativa e, conseqüentemente, um aumento na energia de ativação. Isso ocorre especialmente em suportes menos estáveis, como o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tende a sinterizar mais facilmente a altas temperaturas. Em contraste, o catalisador 10% Ni/ZrO<sub>2</sub>, com energia de ativação de 69,3 kJ/mol, apresenta um valor moderado, sugerindo que o ZrO<sub>2</sub>, um suporte relativamente estável, não favorece tanto a sinterização quanto o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No entanto, o ZrO<sub>2</sub> também não apresenta a mesma dispersão ou interação eficaz que os CNTs.

Figura 32 – Energia de ativação para as diferentes amostras de catalisadores durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>



Fonte: Acervo pessoal

Catalisadores com melhor dispersão, como os catalisadores de Ni-ZrO<sub>2</sub> suportados em CNT, geralmente exibem energias de ativação mais baixas, devido à maior acessibilidade aos sítios ativos e ao melhor controle sobre a sinterização. Isso é evidente nos catalisadores 10% Ni – 30% ZrO<sub>2</sub>/CNT (28,1 kJ/mol) e 15% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (31,8 kJ/mol), que apresentam energias de ativação significativamente menores quando comparados aos catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZrO<sub>2</sub> puro. Por outro lado, o catalisador de mistura mecânica (82,2 kJ/mol) apresenta uma energia de ativação relativamente alta, indicando uma sinergia limitada

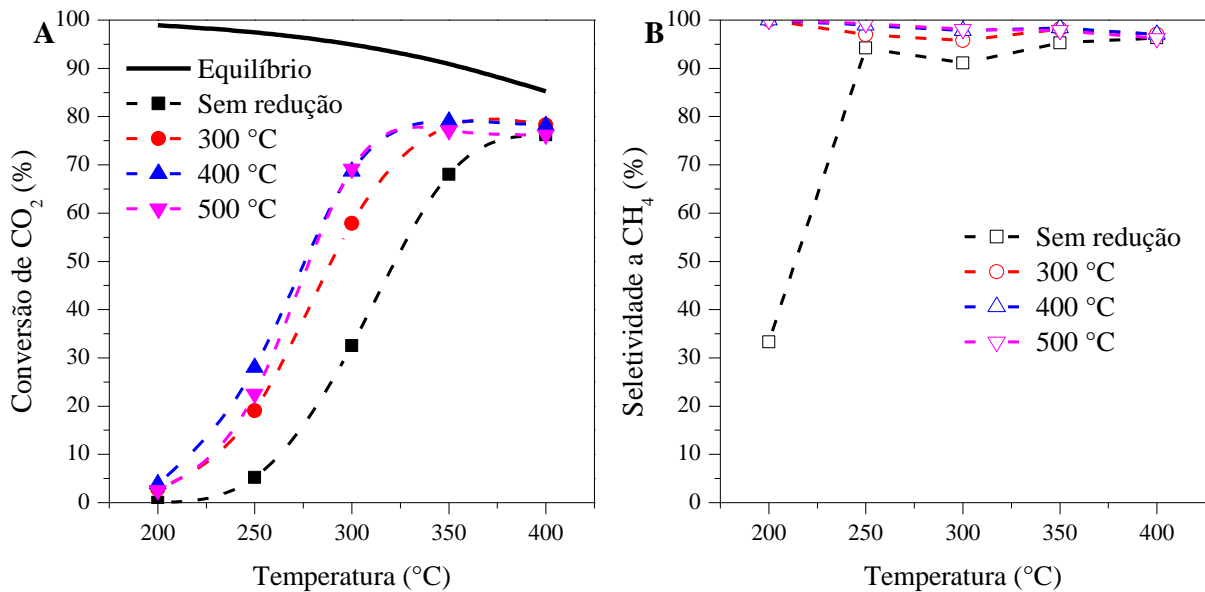
entre o níquel e a zircônia. Nesse caso, é necessário que as partículas estejam próximas para que a energia de ativação seja reduzida.

O método de coimpregnação, no qual o níquel e a zircônia são impregnados simultaneamente no CNT, pode resultar em uma distribuição mais homogênea do metal, favorecendo a interação entre o metal e o suporte. Esse processo geralmente leva a energias de ativação mais baixas (55,1 kJ/mol) devido à boa dispersão e sinterização controlada. Em contrapartida, o método sequencial, onde o metal é impregnado em etapas distintas, pode gerar uma distribuição menos homogênea, resultando em regiões do suporte com concentrações variáveis de metal. Essa distribuição não uniforme pode prejudicar a interação metal-suporte, elevando a energia de ativação. Por exemplo, a impregnação de zircônia após o níquel pode formar um recobrimento sobre o metal, aumentando a energia de ativação (57,9 kJ/mol). Já a impregnação do níquel por último resulta em uma energia de ativação ligeiramente menor (56,3 kJ/mol).

Para catalisadores com menores quantidades de níquel, como os de 2,5% e 5,0% de metal, as energias de ativação tendem a ser mais altas, pois a quantidade de sítios ativos disponíveis é menor, o que pode reduzir a eficiência catalítica. Em contrapartida, catalisadores com maior carga de níquel geralmente apresentam energias de ativação mais baixas devido ao aumento da quantidade de metal ativo e, conseqüentemente, a maior disponibilidade de sítios catalíticos. No entanto, uma carga de níquel muito elevada pode resultar em sinterização ou aglomeração do metal, comprometendo a eficiência do catalisador. Em alguns casos, uma maior carga de níquel pode ser benéfica, desde que bem distribuída, como no caso do catalisador 15% Ni - 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT, que apresenta uma energia de ativação baixa.

A Figura 33 apresenta os resultados para a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> em função da temperatura para diferentes temperaturas de redução para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI). Ao analisar os dados de temperatura de redução para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI), observa-se as mudanças nas propriedades do catalisador com diferentes condições de redução. O catalisador sem redução apresenta baixos valores de conversão de CO<sub>2</sub> em todas as temperaturas analisadas, com uma conversão de apenas 0,04% a 200 °C, 5,21% a 250 °C, e chegando a 76,21% a 400 °C. Esses valores indicam que o catalisador não está completamente ativado e, portanto, a reação de conversão de CO<sub>2</sub> ocorre de forma limitada.

Figura 33 – Conversão de CO<sub>2</sub> (A) e Seletividade a CH<sub>4</sub> (B) em função da temperatura para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub> com redução a diferentes temperaturas.



Fonte: Acervo pessoal

Com a redução a 300 °C, há um aumento considerável na conversão de CO<sub>2</sub>, destacando-se com 58% a 300 °C. A conversão a 300 °C é bem mais alta (25%) que o catalisador sem redução, indicando que a redução a 300 °C ativa significativamente os sítios catalíticos do Ni e ZrO<sub>2</sub> no suporte CNT.

Para o catalisador reduzido a 400 °C, a conversão de CO<sub>2</sub> tende a aumentar, mas em uma taxa um pouco menor a partir da temperatura de reação de 300 °C, partindo de 70% de conversão de CO<sub>2</sub> a 300 °C chegando a valores próximos a 78% em 400 °C. Embora o aumento da temperatura de redução de 300 para 400 °C melhore a dispersão dos metais e a formação de sítios ativos, a taxa de aumento da conversão começa a diminuir, indicando que a redução a 400 °C já proporciona uma boa ativação.

Todavia a redução a 500 °C é comparável à redução a 400 °C, com uma leve queda em relação à redução a 400 °C a 200 °C. No entanto, é importante observar que a diferença na conversão de CO<sub>2</sub> entre as temperaturas de redução de 400 °C e 500 °C é mínima, sugerindo que a redução a 400 °C já pode ser eficiente o suficiente para maximizar a conversão de CO<sub>2</sub>.

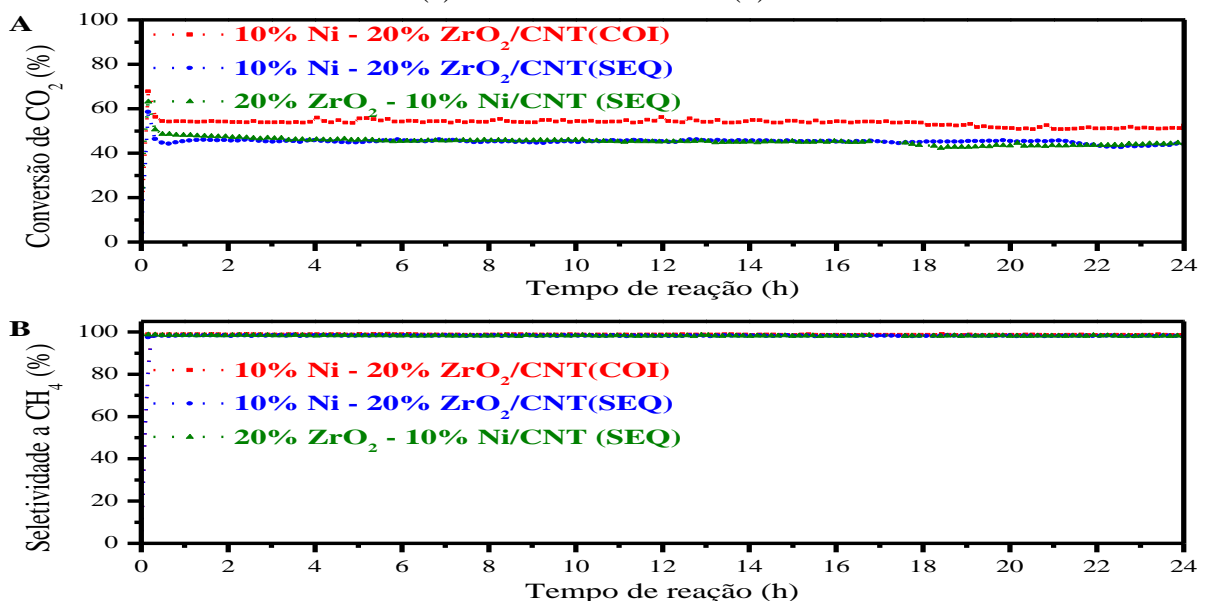
A seletividade a CH<sub>4</sub> para o catalisador sem redução é baixa para a temperatura de 200°C (próximo a 35%), mas aumenta rapidamente com o aumento da temperatura, estabilizando-se em valores em torno de 96,3% a 400 °C. A redução a 300 °C aumenta ligeiramente a seletividade, com valores que se aproximam de 99% entre 250 °C e 400 °C. Isso demonstra que a redução a 300 °C não interfere negativamente na seletividade para CH<sub>4</sub>,

mantendo-a em níveis altos. Da mesma forma, a redução a 400 °C e 500 °C preserva essa seletividade elevada, o que é desejável para a reação de conversão de CO<sub>2</sub> para metano.

A redução a temperaturas mais altas (como 500 °C) permite que ocorra a degradação parcial dos CNT, tornando-os assim mais estáveis, maximizando o crescimento das partículas antes da reação. Isso pode levar a uma maior estabilidade térmica e, potencialmente, a uma melhor resistência à sinterização do catalisador a altas temperaturas. Embora a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade a CH<sub>4</sub> não apresentem grandes diferenças utilizando as temperaturas de redução de 400 °C ou 500 °C, a redução a 500 °C pode garantir que o catalisador tenha a estrutura otimizada para o processo reacional, especialmente se for necessário operar a temperaturas mais altas no processo.

A Figura 34 apresenta os resultados para a conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> na reação de metanação durante 24 horas a 350 °C para os catalisadores 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT pelos diferentes métodos preparados. Durante o período estudado, os catalisadores não apresentaram desativação, permanecendo praticamente com os valores constantes ao longo do tempo para a conversão do CO<sub>2</sub> e para a seletividade a CH<sub>4</sub>. O catalisador preparado pelo método de coimpregnação apresenta maior conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub>, cerca de 55% e 99%, respectivamente. Os catalisadores preparados sequencialmente apresentam valores semelhantes entre si, tanto para a conversão do CO<sub>2</sub> (45%) como para a seletividade a CH<sub>4</sub> (98%).

Figura 34 – Estabilidade dos catalisadores 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, utilizando 50 mg de catalisador, com vazão total de 37 mL/min e uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min), na temperatura de 350 °C durante 24 horas: (a) Conversão de CO<sub>2</sub> e (b) Seletividade a CH<sub>4</sub>.



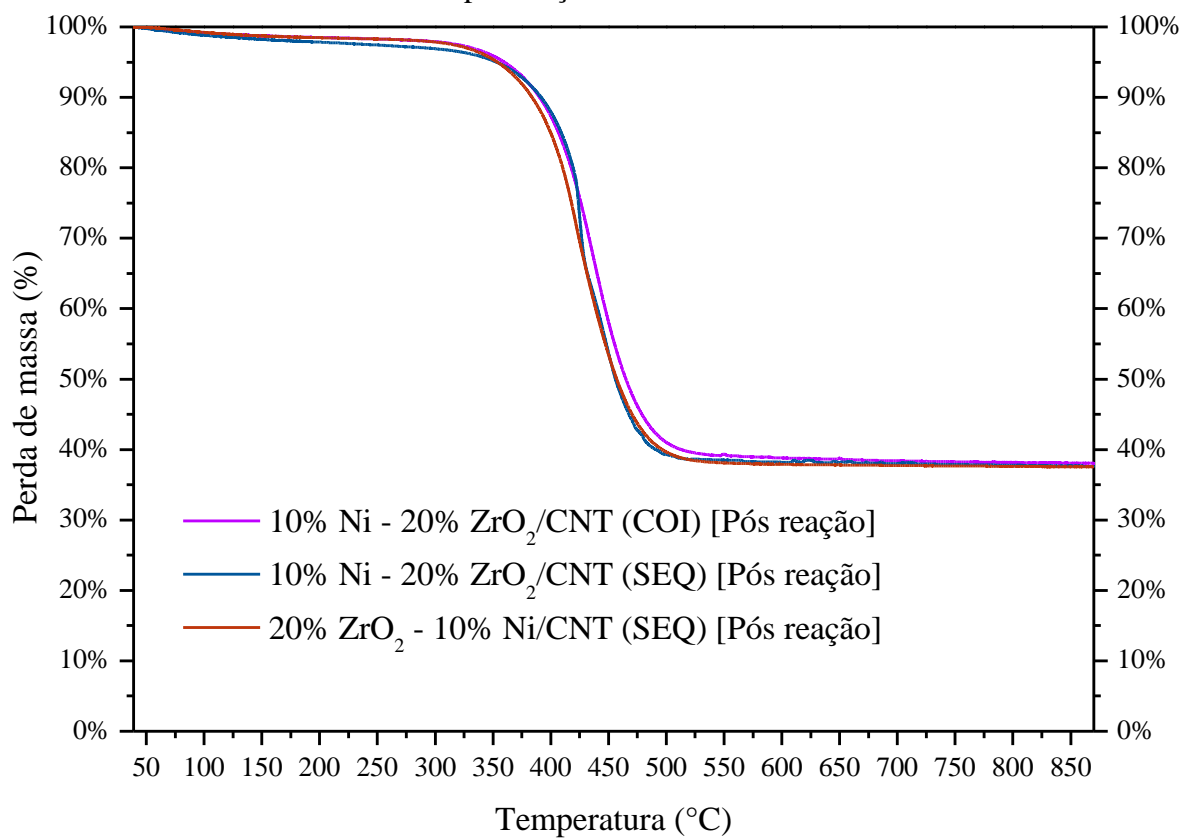
Fonte: Acervo pessoal

Esses resultados mostram que os catalisadores são estáveis cataliticamente para a reação de metanação do  $\text{CO}_2$ , após a reação de estabilidade os catalisadores pós reação foram submetidos a uma nova análise termogravimétrica e o catalisador coimpregnado foi analisado por microscopia eletrônica de transmissão para verificar possíveis alterações no catalisador.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES PÓS REAÇÃO

Após a reação de estabilidade os catalisadores foram submetidos a uma nova análise termogravimétrica conforme mostrado na Figura 35.

Figura 35 – Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético para os catalisadores 10% Ni – 20%  $\text{ZrO}_2/\text{CNT}$  pós reação de estabilidade a 350 °C e 24 h.

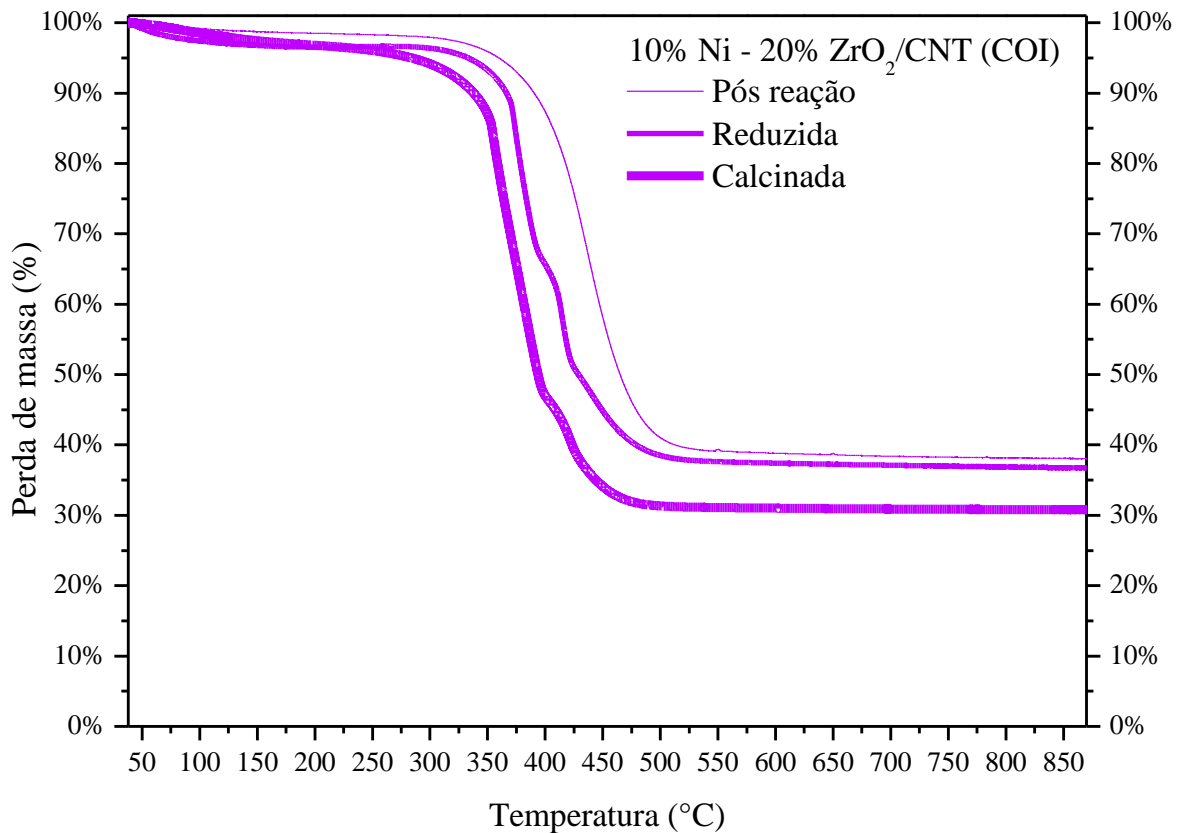


Fonte: Acervo pessoal

Não foi possível verificar a presença de coque nessas amostras de catalisadores, já que não é visível a decomposição desse tipo de material em temperaturas inferiores a 200 °C, levando a crer que não houve formação de coque que envenenasse o catalisador durante a reação.

A Figura 36 apresenta um comparativo das curvas de análise termogravimétrica obtidas em atmosfera de ar sintético para o catalisador 10% Ni – 20%  $\text{ZrO}_2/\text{CNT}$  (COI) nas condições calcinada, reduzida e após a reação de estabilidade a 350 °C durante 24 horas. O objetivo desta análise é avaliar a estabilidade térmica e a integridade dos nanotubos de carbono ao longo das etapas de preparo e uso catalítico.

Figura 36 – Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) calcinado, reduzida e usado após a reação de estabilidade a 350 °C por 24h.



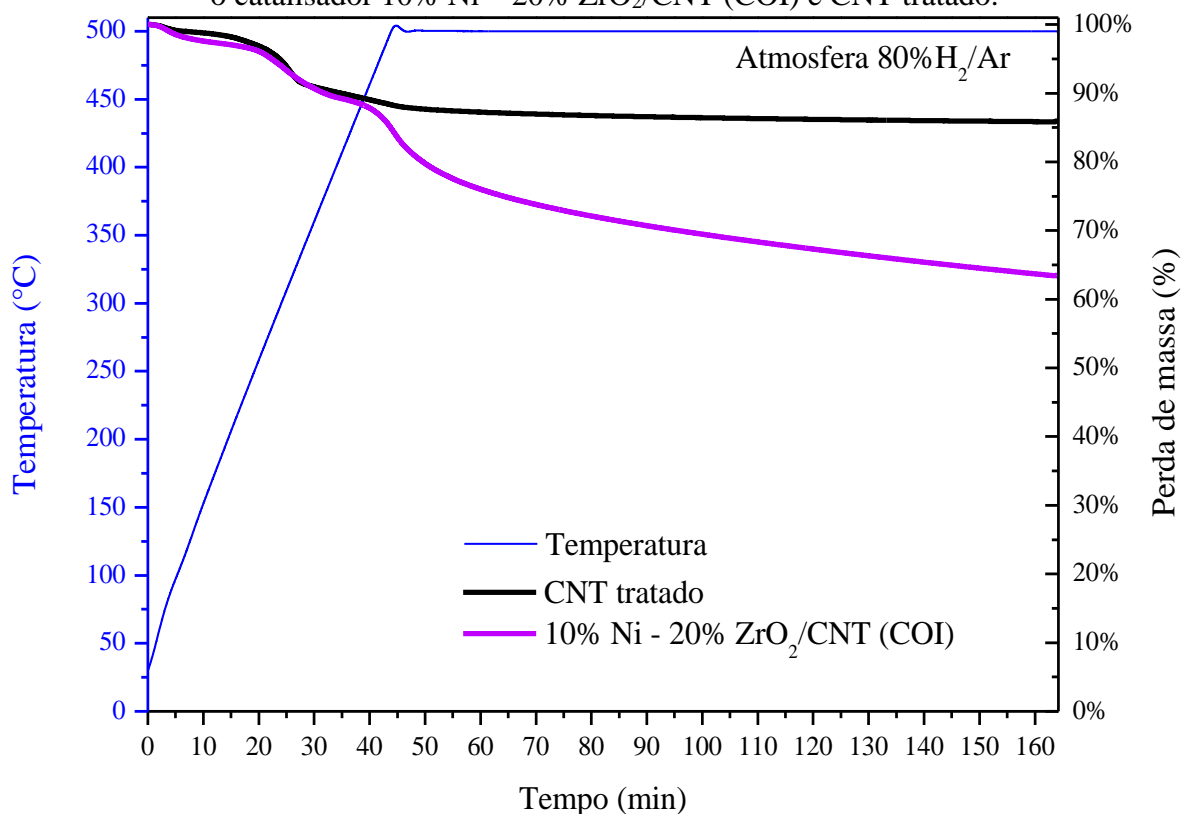
Fonte: Acervo pessoal

Observou-se um aumento da massa residual após a redução em relação ao catalisador calcinado, isso pode ser justificado como a degradação do CNT durante a etapa de redução. Uma vez que a principal perda de massa ocorre entre 500 °C e 700 °C, faixa característica da combustão dos CNTs em atmosfera oxidante. A amostra calcinada apresenta a maior perda de massa, indicando que os CNTs estão presentes em maior proporção e ainda não sofreram degradação significativa. Em contraste, a amostra reduzida apresenta menor perda de massa, sugerindo que parte do suporte carbonáceo foi degradada durante a etapa de redução, possivelmente catalisada pelo níquel metálico presente na estrutura.

A amostra analisada após 24 horas de reação a 350 °C exibe a menor perda de massa entre as três condições avaliadas. Esse resultado evidencia uma degradação acentuada dos CNTs durante o processo reacional, o que pode estar associado à presença de vapor d'água e outras espécies oxidantes geradas in situ, como o CO, além da ação catalítica do níquel metálico na gasificação do carbono. Tal degradação compromete a estabilidade do suporte, podendo impactar negativamente a dispersão e ancoragem das fases ativas, além de prejudicar a atividade e durabilidade do catalisador.

Para investigar melhor a degradação dos CNT durante a redução, realizou-se uma análise termogravimétrica em atmosfera redutora. A Figura 37 exibe os perfis de perda de massa obtidos por análise termogravimétrica em atmosfera redutora (80% H<sub>2</sub> em argônio) para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) e para o CNT tratado isoladamente. A finalidade desta análise é comparar a estabilidade térmica do suporte isolado com aquela observada no material catalítico completo, destacando o possível efeito da fase metálica sobre a degradação do carbono em atmosfera redutora.

Figura 37 – Análise termogravimétrica em atmosfera redutora de 80% de H<sub>2</sub> em argônio para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) e CNT tratado.



Fonte: Acervo pessoal

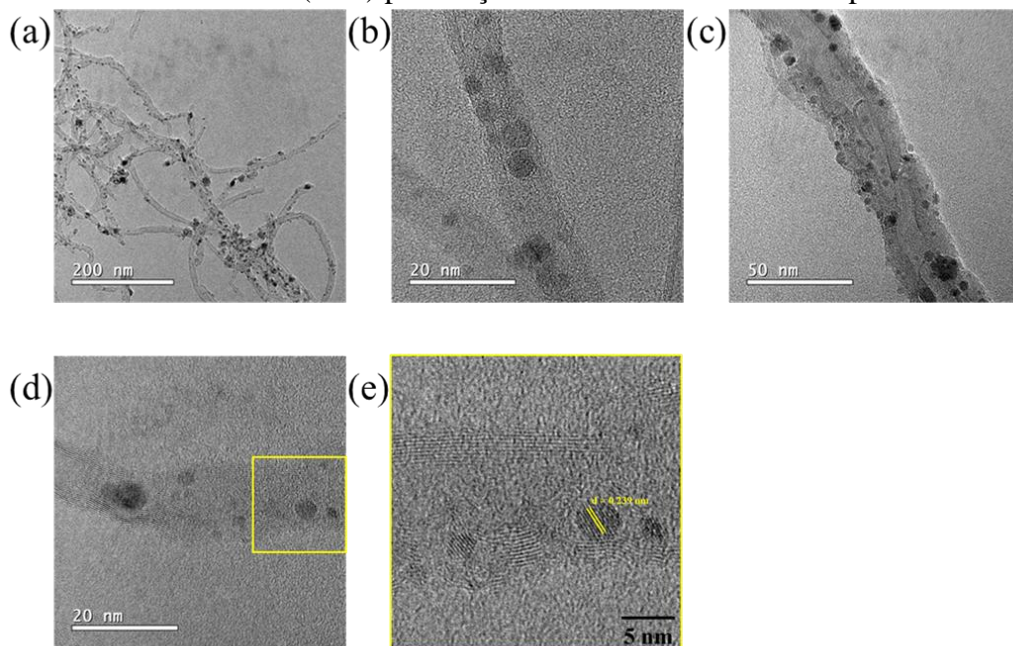
O CNT tratado isoladamente apresenta perda de massa significativa já nas temperaturas iniciais (abaixo de 150 °C), atribuída à eliminação de grupos funcionais oxigenados introduzidos durante o tratamento superficial do suporte. Essa perda é mais acentuada em comparação ao catalisador, indicando que a presença das fases Ni e ZrO<sub>2</sub> no material catalítico confere certa estabilidade térmica adicional aos CNTs.

No entanto, ainda se observa uma perda de massa considerável no catalisador Ni–ZrO<sub>2</sub>/CNT, o que pode ser atribuído à redução do óxido de níquel para níquel metálico, e também uma possível atuação catalítica do níquel metálico na reação de gasificação do carbono,

mesmo em atmosfera redutora. Esse fenômeno pode ser intensificado pela formação de vapor d'água durante a reação de metanação, tornando os CNTs suscetíveis à degradação catalítica ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ). Assim, a presença do metal de transição, embora essencial para a atividade catalítica, pode também acelerar a degradação do suporte carbonáceo em condições reacionais prolongadas.

A Figura 38 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) após a reação de estabilidade conduzida a 350 °C por 24 horas. Essa análise tem como objetivo avaliar as alterações morfológicas e estruturais ocorridas no suporte de nanotubos de carbono (CNTs) e nas fases ativas (Ni e ZrO<sub>2</sub>) como consequência do tempo prolongado de exposição às condições reacionais.

Figura 38 – Análise de microscopia eletrônica de transmissão para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) pós reação de estabilidade a 350 °C por 24h.



*Fonte: Acervo pessoal*

A imagem obtida por MET revelaram importantes indícios de degradação dos nanotubos de carbono. Observa-se que muitos dos CNTs apresentam estruturas colapsadas, paredes desorganizadas e áreas amorfas, indicando a ruptura parcial da estrutura tubular característica. Essa desorganização pode ser atribuída à ação prolongada de espécies reativas geradas durante a metanação do CO<sub>2</sub>, como H<sub>2</sub>O e CO, bem como ao efeito catalítico do níquel metálico, que pode promover a gasificação do carbono em temperaturas moderadas.

Além disso, é possível identificar a presença de aglomerados metálicos e possíveis cristais de óxido de zircônio dispersos de forma irregular sobre o suporte. Isso pode ser interpretado como uma consequência da degradação dos CNTs, que compromete os pontos de

ancoragem e estabilização das fases ativas. A perda da estrutura do suporte pode facilitar a migração e sinterização das partículas metálicas, reduzindo a área ativa disponível e contribuindo para a desativação do catalisador ao longo do tempo. Na Figura 38-B e C é possível verificar a presença de nanopartículas no interior dos CNTs, porém bem próximas as paredes, partículas que ficam entre 2 e 3 nm.

A associação dessas evidências visuais com os resultados de análise térmica discutidos anteriormente reforça a conclusão de que os CNTs, embora eficazes como suporte catalítico, estão sujeitos à degradação significativa sob condições reacionais prolongadas. A estabilidade limitada do suporte carbonáceo representa, portanto, um desafio importante na aplicação de catalisadores baseados em CNTs para processos como a metanação do CO<sub>2</sub>.

Na Figura 38-D observa-se a proximidade das partículas de níquel e zircônia dentro dos poros dos CNTs, assim mesmo após a reação essas partículas continuam próximas umas das outras. A Figura 38-E apresenta um destaque da Figura 38-D, onde é possível verificar planos de difração, com distância interplanar de 0,239 nm. O níquel metálico em sua estrutura cúbica de face centrada (CFC) pode exibir uma distância interplanar próxima a esse valor.

Entretanto, NiO também pode apresentar distâncias interplanares que se aproximam desse valor de 0,239 nm, especialmente em condições específicas de cristalização.

Bem como a distância interplanar de 0,239 nm pode estar associada a planos específicos na fase tetragonal da zircônia. Nesta fase do óxido as distâncias interplanares mais comuns estão associadas a planos como o (101), que frequentemente apresenta valores próximos a essa medida.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste trabalho, demonstraram que catalisadores Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT foram mais ativos para metanação do CO<sub>2</sub>, quando comparado aos catalisadores de Ni suportados em CNT, ZrO<sub>2</sub> ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A introdução do CNT melhorou significativamente a dispersão das nanopartículas de Ni e ZrO<sub>2</sub> no interior dos poros dos CNTs, proporcionando maior acessibilidade aos sítios ativos e aumentando a estabilidade térmica dos catalisadores. Além disso, a presença de ZrO<sub>2</sub> favoreceu a interação metal-suporte, promovendo a formação de espécies Ni-Zr altamente ativas e aumentando a capacidade de ativação do CO<sub>2</sub> devido à sua acidez e basicidade ajustáveis.

Os testes catalíticos revelaram que os catalisadores Ni-ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentaram alta atividade e seletividade para CH<sub>4</sub> em temperaturas moderadas, superando catalisadores convencionais de Ni suportados em óxidos metálicos. A estabilidade a longo prazo e a resistência à sinterização também foram aprimoradas pela presença dos CNTs, que atuaram como uma matriz condutora de calor e evitaram o crescimento excessivo das partículas de Ni. Além disso, os efeitos das cargas de níquel e zircônia, mostraram que o catalisador de 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT apresentou melhor estabilidade catalítica e maior atividade, principalmente quando utilizado o método de coimpregnação.

Em suma, os catalisadores desenvolvidos nesta pesquisa oferecem uma alternativa promissora para a conversão eficiente de CO<sub>2</sub> em metano, contribuindo para tecnologias de captura e utilização de carbono (CCU), como a *Power-to-gas*. O entendimento das interações entre Ni, ZrO<sub>2</sub> e CNT fornece uma base para o desenvolvimento de catalisadores ainda mais eficientes e duráveis.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como perspectiva para a continuidade deste estudo, propõe-se a investigação do tamanho dos poros dos catalisadores, por meio da preparação de novos materiais contendo nanotubos de carbono (CNT) com diferentes diâmetros. Adicionalmente, recomenda-se aprofundar a compreensão dos mecanismos de degradação dos catalisadores sob as condições da reação, a fim de elucidar a dinâmica do processo e avaliar a viabilidade de sua aplicação em longo prazo.

Futuros estudos também poderão concentrar-se na otimização da composição e da estrutura dos catalisadores, bem como na análise de sua estabilidade ao longo do tempo reacional. Tais investigações deverão considerar condições operacionais mais amplas, com o intuito de verificar a aplicabilidade e a viabilidade do processo em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

ABBASLOU, R. M. M. *et al.* Iron catalysts supported on carbon nanotubes for Fischer-Tropsch synthesis: Effect of catalytic site position. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 367, n. 1–2, p. 47–52, 2009.

AKSEL, S.; EDER, D. Catalytic effect of metal oxides on the oxidation resistance in carbon nanotube–inorganic hybrids. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 41, p. 9149, 2010.

ALAM, M. I. *et al.* Mechanistic and multiscale aspects of thermo-catalytic CO<sub>2</sub> conversion to C<sub>1</sub> products. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 11, n. 20, p. 6601–6629, 2021.

ALMKHELFE, H. *et al.* Carbon nanotube-supported catalysts prepared by a modified photo-Fenton process for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 361, p. 278–289, 2018.

ALRAFEI, B. *et al.* Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 346, n. October 2018, p. 23–33, 2020.

AMELINCKX, S.; LUCAS, A.; LAMBIN, P. Electron diffraction and microscopy of nanotubes. **Reports on Progress in Physics**, [s. l.], v. 62, n. 11, p. 1471–1524, 1999.

ASHOK, J. *et al.* A review of recent catalyst advances in CO<sub>2</sub> methanation processes. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 356, n. May, p. 471–489, 2020.

ATCHUDAN, R.; PANDURANGAN, A.; JOO, J. Effects of nanofillers on the thermo-mechanical properties and chemical resistivity of epoxy nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 15, n. 6, p. 4255–4267, 2015.

AYAS, N. ScienceDirect A detailed thermodynamic analysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to produce methane at low pressure. [s. l.], v. 9, 2023.

BAO, W. *et al.* Multi-walled carbon nanotubes @ mesoporous carbon hybrid nanocomposites from carbonized multi-walled carbon nanotubes @ metal-organic framework for lithium sulfur battery. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 248, p. 570–576, 2014.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BARTON, S. S. *et al.* Acidic and basic sites on the surface of porous carbon. **Carbon**, [s. l.], v. 35, n. 9, p. 1361–1366, 1997.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [s. l.], v. 119, n. 2, p. 105–118, 2005.

BIAN, J. *et al.* Carbon nanotubes supported Cu–Ni bimetallic catalysts and their properties for the direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide.

**Applied Surface Science**, [s. l.], v. 255, n. 16, p. 7188–7196, 2009.

BISWAS, S. *et al.* A Review on Synthesis of Methane as a Pathway for Renewable Energy Storage With a Focus on Solid Oxide Electrolytic Cell-Based Processes. **Frontiers in Energy Research**, [s. l.], v. 8, n. September, 2020.

BOGDAN, V. I. *et al.* Carbon Dioxide Reduction with Hydrogen on Carbon-Nanotube-Supported Catalysts under Supercritical Conditions. **Energy Technology**, [s. l.], v. 7, n. 9, p. 3–8, 2019.

BORAN, F. Encapsulation of CuO nanoparticles inside the channels of the multi-walled carbon nanotubes functionalized with thermal stress. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 114, n. December 2020, p. 108306, 2021.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CAO, T. *et al.* Carbon nanotubes modified by multi-heteroatoms polymer for oxidative dehydrogenation of propane: Improvement of propene selectivity and oxidation resistance. **Carbon**, [s. l.], v. 189, p. 199–209, 2022.

CARBON MONITOR. **Carbon Monitor**. [S. l.], 2024. Disponível em: <https://carbonmonitor.org/>. Acesso em: 28 jan. 2024.

CHAUDHARY, S. K.; SINGH, K. K.; VENUGOPAL, R. Study about characterization of CNTs through electron microscopy and Raman spectroscopy. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 377, n. 1, p. 012122, 2018.

CHERNYAK, S. A. *et al.* Chromium catalysts supported on carbon nanotubes and graphene nanoflakes for CO<sub>2</sub>-assisted oxidative dehydrogenation of propane. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 578, n. November 2021, p. 152099, 2022.

CHERNYAK, S. A. *et al.* Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: a Raman spectroscopy view. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 19, n. 3, p. 2276–2285, 2017.

CORAZZA, M. *et al.* AVALIAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS VISANDO O DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E DETERMINAÇÃO POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS E ELETROANALÍTICAS. **Química Nova**, [s. l.], v. 43, n. 8, p. 1086–1103, 2020.

DA SILVA, D. C. D. *et al.* The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst and the methanation of CO and CO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 37, n. 11, p. 8923–8928, 2012.

DATSYUK, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, [s. l.], v. 46, n. 6, p. 833–840, 2008.

DONGIL, A. B. *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol: Tuning the selectivity to

cyclohexene by introducing Ni nanoparticles inside carbon nanotubes. **Fuel**, [s. l.], v. 172, p. 65–69, 2016.

DRESSELHAUS, M. S. *et al.* Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s. l.], v. 362, n. 1823, p. 2065–2098, 2004.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications**. Berlin: Springer, 2001.

DREYER, J. A. H. *et al.* Influence of the oxide support reducibility on the CO<sub>2</sub> methanation over Ru-based catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 219, p. 715–726, 2017.

EL-SALAMONY, R. A. *et al.* Enhanced direct methanation of CO<sub>2</sub> using Ni-based catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: The effect of support material on the reducible NiO-interacted species and catalytic activity. **Molecular Catalysis**, [s. l.], v. 547, n. July, p. 113378, 2023.

EPA. **Overview of Greenhouse Gases**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.epa.gov/ghgemissions/overview-greenhouse-gases>. .

ESCHEMANN, T. O. *et al.* Effect of support surface treatment on the synthesis, structure, and performance of Co/CNT Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 328, p. 130–138, 2015.

FAN, W. K.; TAHIR, M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 105460, 2021.

FENG, Y. *et al.* Cerium Promoted Nano Nickel Catalysts Ni-Ce/CNTs and Ni-Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> Methanation. **Integrated Ferroelectrics**, [s. l.], v. 151, n. 1, p. 116–125, 2014.

FENG, Y.; YANG, W.; CHU, W. A Study of CO<sub>2</sub> Methanation over Ni-Based Catalysts Supported by CNTs with Various Textural Characteristics. **International Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 2015, p. 1–7, 2015.

FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Origin of the 1150 cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond. **Physical Review B**, [s. l.], v. 63, n. 12, p. 121405, 2001.

FIGUEIRA, C. E. *et al.* Nanoparticles of Ce, Sr, Co in and out the multi-walled carbon nanotubes applied for dry reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 550, n. September 2017, p. 297–307, 2018.

FREDRIKSSON, T. **Carbon Nanotubes: A Theoretical study of Young's modulus**. 2014. 63 f. - Karlstad University, [s. l.], 2014.

GAO, J. *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, [s. l.], v. 2, n. 6, p. 2358, 2012.

GARBARINO, G. *et al.* Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 40, n. 30, p. 9171–9182, 2015.

GHAREGOZLOO, S. *et al.* High performance Ni–CNTs catalyst: synthesis and characterization. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 52, p. 47072–47082, 2016.

GÖDDE, J. *et al.* Nickel nanoparticles supported on nitrogen–doped carbon nanotubes are a highly active, selective and stable CO<sub>2</sub> methanation catalyst. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 54, p. 323–331, 2021.

GONÇALVES, L. P. L. *et al.* Understanding the importance of N–doping for CNT-supported Ni catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Carbon**, [s. l.], v. 195, p. 35–43, 2022.

GRAEFF, C. *et al.* **Nanotecnologia: ciência e engenharia**. [S. l.: s. n.], 2012.

GU, W.; YUSHIN, G. Review of nanostructured carbon materials for electrochemical capacitor applications: Advantages and limitations of activated carbon, carbide-derived carbon, zeolite-templated carbon, carbon aerogels, carbon nanotubes, onion-like carbon, and graphene. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 424–473, 2014.

HE, X. *et al.* Studies on the effects of different multiwalled carbon nanotube functionalization techniques on the properties of bio-based hybrid non-isocyanate polyurethane. **RSC Advances**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 2180–2190, 2020.

HUANG, Y. *et al.* Fabrication of a high-performance Pb–PtCu/CNT catalyst for methanol electro-oxidation. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 210, p. 81–85, 2012.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [s. l.], v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.

JAFFAR, M. M.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Parametric Study of CO<sub>2</sub> Methanation for Synthetic Natural Gas Production. **Energy Technology**, [s. l.], v. 7, n. 11, p. 1–12, 2019.

JASEM, N. A.; AL-QUZWENY, M. B.; ALSAMMARRAIE, A. M. A. Spectroscopic Investigation of Carbon Nanostructures. **Chemical Methodologies**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 237–245, 2022.

JIA, X. *et al.* Structural effect of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst on CO<sub>2</sub> methanation with enhanced activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 244, n. June 2018, p. 159–169, 2019.

KHUSNUN, N. F. *et al.* Interaction between copper and carbon nanotubes triggers their mutual role in the enhanced photodegradation of p-chloroaniline. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 18, n. 17, p. 12323–12331, 2016.

KIANI, A. *et al.* Renewable Methane Production. *In: ENCYCLOPEDIA OF SUSTAINABLE TECHNOLOGIES*. [S. l.]: Elsevier, 2024. p. 313–330.

KIM, A. *et al.* Selective CO<sub>2</sub> methanation on Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts: unravelling the decisive role of the TiO<sub>2</sub> support crystal structure. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 6, n. 22, p. 8117–8128, 2016.

LAN, X.; TANS, P.; THONING, K. W. **Trends in globally-averaged CO<sub>2</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Version 2024-01.** [S. l.], 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.15138/9N0H-ZH07>. Acesso em: 27 jan. 2024.

LEE, D. Y. *et al.* Effect of multiwalled carbon nanotube (M-CNT) loading on M-CNT distribution behavior and the related electromechanical properties of the M-CNT dispersed ionomeric nanocomposites. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 200, n. 5–6, p. 1920–1925, 2005.

LEE, J.-H. *et al.* Stabilization of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by Cu addition for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 269, n. 1–2, p. 1–6, 2004.

LEOFANTI, G. *et al.* Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LI, W. *et al.* A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. **RSC Advances**, [s. l.], v. 8, n. 14, p. 7651–7669, 2018.

LI, Z. *et al.* Ni/ZrO<sub>2</sub> Catalysts Synthesized via Urea Combustion Method for CO<sub>2</sub> Methanation. **Transactions of Tianjin University**, [s. l.], v. 24, n. 5, p. 471–479, 2018.

LI, J. *et al.* Regulation of Ni–CNT Interaction on Mn-Promoted Nickel Nanocatalysts Supported on Oxygenated CNTs for CO<sub>2</sub> Selective Hydrogenation. research-article. **ACS Applied Materials & Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 48, p. 41224–41236, 2018.

LIN, J. *et al.* Enhanced low-temperature performance of CO<sub>2</sub> methanation over mesoporous Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 243, n. September 2018, p. 262–272, 2019.

LITHEKO, A.; OBOIRIEN, B.; PATEL, B. Life cycle assessment of Power-to-Gas (PtG) technology – Evaluation of system configurations of renewable hydrogen and methane production. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, [s. l.], v. 60, n. October, p. 103527, 2023.

LIU, L.; LOU, H.; CHEN, M. Selective hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol over Ni/CNTs and bimetallic Cu Ni/CNTs catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 33, p. 14721–14731, 2016.

LU, H. *et al.* Mesoporous zirconia-modified clays supported nickel catalysts for CO and CO<sub>2</sub> methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 33, p. 18894–18907, 2014.

LV, C. *et al.* Recent Progresses in Constructing the Highly Efficient Ni Based Catalysts With Advanced Low-Temperature Activity Toward CO<sub>2</sub> Methanation. **Frontiers in Chemistry**, [s. l.], v. 8, n. April, p. 1–32, 2020.

MA, Y. *et al.* Cooperation Between Active Metal and Basic Support in Ni-Based Catalyst for Low-Temperature CO<sub>2</sub> Methanation. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 150, n. 5, p. 1418–1426, 2020.

MARTÍNEZ, J. *et al.* High Selectivity and Stability of Nickel Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: Support Effects. **Catalysts**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 24, 2018.

MIRANDA, P. E. V. de (org.). Application of Hydrogen by Use of Chemical Reactions of Hydrogen and Carbon Dioxide. *In: Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 1–2.

NASA. **Carbon Dioxide**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Acesso em: 26 nov. 2023.

NHUT, J. M. *et al.* Mesoporous carbon nanotubes for use as support in catalysis and as nanosized reactors for one-dimensional inorganic material synthesis. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 254, n. 2, p. 345–363, 2003.

NHUT, J. M. *et al.* Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 76, n. 1, p. 11–32, 2002.

NOAA. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. [S. l.], 2023. Disponível em: <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/graph.html>. .

OMAR, H. A. *et al.* applied sciences The Effect of Ageing on Chemical and Strength Characteristics of Nanoclay-Modified Bitumen and Asphalt Mixture. [s. l.], p. 3–5, 2021.

PAL, G.; KUMAR, S. Modeling of carbon nanotubes and carbon nanotube-polymer composites. **Progress in Aerospace Sciences**, [s. l.], v. 80, p. 33–58, 2016.

PAN, X. *et al.* Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 507–511, 2007.

PAN, X.; BAO, X. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 47, p. 6271, 2008.

PENG, J. *et al.* The cutting of MWNTs using gamma radiation in the presence of dilute sulfuric acid. **Carbon**, [s. l.], v. 42, n. 12–13, p. 2741–2744, 2004.

PRAWER, S. *et al.* The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. **Chemical Physics Letters**, [s. l.], v. 332, n. 1–2, p. 93–97, 2000.

QU, Y. *et al.* Reduction of aromatic nitro compounds over Ni nanoparticles confined in CNTs. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 590, n. October 2019, p. 117311, 2020.

RAHMANI, S.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 1346–1352, 2014.

RAHSEPAR, M.; PAKSHIR, M.; KIM, H. Synthesis of multiwall carbon nanotubes

with a high loading of Pt by a microwave-assisted impregnation method for use in the oxygen reduction reaction. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 108, p. 769–775, 2013.

RATHINAVEL, S.; PRIYADHARSHINI, K.; PANDA, D. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 268, n. February, p. 115095, 2021.

REN, J. *et al.* Methanation of CO/CO<sub>2</sub> for power to methane process: Fundamentals, status, and perspectives. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 80, p. 182–206, 2023.

ROMÁN-MARTÍNEZ, M. C. *et al.* Tpd and TPR characterization of carbonaceous supports and Pt/C catalysts. **Carbon**, [s. l.], v. 31, n. 6, p. 895–902, 1993.

ROMERO-SÁEZ, M. *et al.* CO<sub>2</sub> methanation over nickel-ZrO<sub>2</sub> catalyst supported on carbon nanotubes: A comparison between two impregnation strategies. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 237, n. March, p. 817–825, 2018.

RÖNSCH, S. *et al.* Review on methanation – From fundamentals to current projects. **Fuel**, [s. l.], v. 166, p. 276–296, 2016.

ROUZAUD, J. N.; OBERLIN, A.; BENY-BASSEZ, C. Carbon films: Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy). **Thin Solid Films**, [s. l.], v. 105, n. 1, p. 75–96, 1983.

SADEZKY, A. *et al.* Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 8, p. 1731–1742, 2005.

SAITO, R. *et al.* Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. **Advances in Physics**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 413–550, 2011.

SALAM, M. A.; BURK, R. Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes modified with octadecylamine and polyethylene glycol. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. S921–S927, 2017.

SARAVANAN, A. *et al.* Efficiency of Transition Metals in Combustion Catalyst for High Yield Helical Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Science, Engineering and Medicine**, [s. l.], v. 6, n. 7, p. 809–813, 2014.

SCHAAF, T. *et al.* Methanation of CO<sub>2</sub> - storage of renewable energy in a gas distribution system. **Energy, Sustainability and Society**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 2, 2014.

SCHERRER, P. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**. Berlin: [s. n.], 1918. v. 2

SENAPATI, S. *et al.* Measurement of elastic modulus of CNT composites: a nondestructive study. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 290–296, 2022.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003.

SHI, W. *et al.* Carbon Dioxide Promotes Dehydrogenation in the Equimolar C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub> Reaction to Synthesize Carbon Nanotubes. **Small**, [s. l.], v. 14, n. 11, p. 1703482, 2018.

SMITH, M. W. *et al.* Structural analysis of char by Raman spectroscopy: Improving band assignments through computational calculations from first principles. **Carbon**, [s. l.], v. 100, p. 678–692, 2016.

SOLIS-GARCIA, A. *et al.* Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO<sub>2</sub>-supported Ni. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 218, p. 611–620, 2017.

STANGELAND, K. *et al.* Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Energy**, [s. l.], v. 227, n. August 2017, p. 206–212, 2018.

STRÖCK, M. **File Types of Carbon Nanotubes**. [S. l.: s. n.], 2023.

STRUCKS, P.; FAILING, L.; KALUZA, S. A Short Review on Ni-Catalyzed Methanation of CO<sub>2</sub>: Reaction Mechanism, Catalyst Deactivation, Dynamic Operation. **Chemie Ingenieur Technik**, [s. l.], v. 93, n. 10, p. 1526–1536, 2021.

SUN, Y.; LI, C.; ZHANG, A. Preparation of Ni/CNTs catalyst with high reducibility and their superior catalytic performance in benzene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 522, p. 180–187, 2016.

TAN, C. H. *et al.* Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review. **Frontiers in Energy Research**, [s. l.], v. 9, n. January, p. 1–7, 2022.

TAN, J. *et al.* Highly dispersed and stable Ni nanoparticles confined by MgO on ZrO<sub>2</sub> for CO<sub>2</sub> methanation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 481, n. March, p. 1538–1548, 2019.

TESSONNIER, J. P. *et al.* Pd nanoparticles introduced inside multi-walled carbon nanotubes for selective hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 288, n. 1–2, p. 203–210, 2005.

TESSONNIER, J. P. *et al.* Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes. **ACS Nano**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 2081–2089, 2009.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, [s. l.], v. 61, n. 13, p. 1899–1912, 2001.

TICHLER, R.; BAUER, S.; BÖHM, H. Power-to-Gas. *In*: LETCHER, T. M. (org.). **Storing Energy**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2022. p. 595–612.

TRIPODI, A.; CONTE, F.; ROSSETTI, I. Carbon Dioxide Methanation: Design of a Fully Integrated Plant. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 6, p. 7242–7256, 2020.

TUINSTRAN, F.; KOENIG, J. L. Raman Spectrum of Graphite. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 1126–1130, 1970.

TURKI, A. *et al.* Infrared Spectra for Alfa Fibers Treated with Thymol. [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1–8, 2018.

VOGT, C. *et al.* Understanding carbon dioxide activation and carbon–carbon coupling over nickel. **Nature Communications**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 5330, 2019.

WANG, K. *et al.* Enhanced active site extraction from perovskite LaCoO<sub>3</sub> using encapsulated PdO for efficient CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of Energy Chemistry**, [s. l.], v. 53, p. 9–19, 2021.

WANG, W. *et al.* Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 2, p. 967–975, 2016.

WANG, W. *et al.* Nickel Nanoparticles Decorated Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes (Ni/N-CNT); a Robust Catalyst for the Efficient and Selective CO<sub>2</sub> Methanation. **ACS Applied Energy Materials**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 1111–1120, 2019.

WEATHERBEE, G.; BARTHOLOMEW, C. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 77, n. 2, p. 460–472, 1982.

WEI, Q. *et al.* Ni Nanoparticles supported on N-doped carbon nanotubes for efficient hydrogenation of C<sub>5</sub> hydrocarbon resins under mild conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 333, n. February, p. 111727, 2022.

WEI, W.; JINLONG, G. Methanation of carbon dioxide: an overview. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 2–10, 2011.

WU, Y. *et al.* A review on current scenario of Nanocatalysts in biofuel production and potential of organic and inorganic nanoparticles in biohydrogen production. **Fuel**, [s. l.], v. 338, n. December 2022, p. 127216, 2023.

WU, H. C. *et al.* Methanation of CO<sub>2</sub> and reverse water gas shift reactions on Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts: the influence of particle size on selectivity and reaction pathway. **Catalysis Science & Technology**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 4154–4163, 2015.

WU, Y. *et al.* Preparation and characterization of Ni–Zr–O nanoparticles and its catalytic behavior for ethane oxidative dehydrogenation. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 258, n. 11, p. 4922–4928, 2012.

XIA, W. *et al.* A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor. **Carbon**, [s. l.], v. 47, n. 3, p. 919–922, 2009.

XIAO, M. *et al.* Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 52–58, 2020.

YADAV, M. D. *et al.* Advances in the application of carbon nanotubes as catalyst support for hydrogenation reactions. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 272, p. 118586, 2023.

YAN, Y. *et al.* Carbon nanotube catalysts: recent advances in synthesis, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 44, n. 10, p. 3295–3346, 2015.

YAN, C. *et al.* Local synergetic collaboration between Pd and local tetrahedral symmetric Ni oxide enables ultra-high-performance CO<sub>2</sub> thermal methanation. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 8, n. 25, p. 12744–12756, 2020.

YAN, B. *et al.* Tuning CO<sub>2</sub> hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 374, p. 60–71, 2019.

ZHANG, A. M. *et al.* Palladium cluster filled in inner of carbon nanotubes and their catalytic properties in liquid phase benzene hydrogenation. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 93–95, p. 347–352, 2004.

ZHAO, K.; WANG, W.; LI, Z. Highly efficient Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared via combustion method for CO<sub>2</sub> methanation. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [s. l.], v. 16, n. December 2016, p. 236–244, 2016.

## APÊNDICE

Tabela 10 – Conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a CH<sub>4</sub> em função da temperatura para o catalisador 10% Ni – 20% ZrO<sub>2</sub>/CNT (COI) durante a reação de metanação do CO<sub>2</sub> utilizando 50 mg de catalisador, vazão total de 37 mL/min, com uma razão de H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> de 4:1 (H<sub>2</sub> = 30 ml/min, CO<sub>2</sub> = 7,0 ml/min) e redução a 500 °C por 2h em 50 mL/min de H<sub>2</sub> puro

		1ª Repetição					2ª Repetição					3ª Repetição					Média	
		Conversão/Seletividade					Conversão/Seletividade					Conversão/Seletividade					Conversão/Seletividade	
		Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desv Pad	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desv Pad	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Média	Desv Pad	Média	Desv Pad
200 °C	CO <sub>2</sub>	2.32%	2.37%	2.60%	2.4%	0.1%	2.48%	2.51%	2.67%	2.6%	0.1%	2.48%	2.51%	2.67%	2.6%	0.1%	2.5%	0.1%
	CH <sub>4</sub>	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	100.0%	0.0%
	CO	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
250 °C	CO <sub>2</sub>	21.93%	22.21%	21.90%	22.0%	0.2%	22.22%	22.57%	22.67%	22.5%	0.2%	22.22%	22.57%	22.67%	22.5%	0.2%	22.3%	0.2%
	CH <sub>4</sub>	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	0.0%	99.0%	99.6%	99.3%	99.3%	0.3%	99.0%	99.6%	99.3%	99.3%	0.3%	99.5%	0.3%
	CO	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	1.0%	0.4%	0.7%	0.7%	0.3%	1.0%	0.4%	0.7%	0.7%	0.3%	0.5%	0.3%
300 °C	CO <sub>2</sub>	67.13%	66.60%	69.92%	67.9%	1.8%	69.36%	68.80%	69.30%	69.2%	0.3%	69.23%	69.06%	68.71%	69.0%	0.3%	68.7%	0.5%
	CH <sub>4</sub>	99.0%	98.9%	99.2%	99.0%	0.1%	98.2%	98.1%	97.9%	98.1%	0.1%	98.3%	98.2%	98.3%	98.3%	0.1%	98.4%	0.4%
	CO	1.0%	1.1%	0.8%	1.0%	0.1%	1.8%	1.9%	2.1%	1.9%	0.1%	1.7%	1.8%	1.7%	1.7%	0.1%	1.6%	0.4%
350 °C	CO <sub>2</sub>	78.60%	78.27%	78.19%	78.4%	0.2%	77.21%	77.07%	77.13%	77.1%	0.1%	75.75%	75.68%	75.61%	75.7%	0.1%	77.1%	0.9%
	CH <sub>4</sub>	99.0%	98.9%	98.9%	98.9%	0.1%	97.9%	97.8%	97.9%	97.9%	0.1%	98.1%	98.1%	98.0%	98.1%	0.1%	98.3%	0.4%
	CO	1.0%	1.1%	1.1%	1.1%	0.1%	2.1%	2.2%	2.1%	2.1%	0.1%	1.9%	1.9%	2.0%	1.9%	0.1%	1.7%	0.4%
400 °C	CO <sub>2</sub>	80.98%	80.94%	80.96%	80.9%	0.1%	76.20%	76.16%	76.36%	76.2%	0.1%	74.46%	74.41%	74.41%	74.4%	0.0%	77.2%	2.5%
	CH <sub>4</sub>	98.5%	98.5%	98.4%	98.4%	0.0%	96.2%	96.2%	96.0%	96.2%	0.1%	96.3%	96.3%	96.4%	96.3%	0.0%	97.0%	1.0%
	CO	1.5%	1.5%	1.6%	1.6%	0.0%	3.8%	3.8%	4.0%	3.8%	0.1%	3.7%	3.7%	3.6%	3.7%	0.0%	3.0%	1.0%