



**UNIVERSIDADE DA INTEGRAÇÃO INTERNACIONAL DA LUSOFONIA
AFRO-BRASILEIRA**

**INSTITUTO DE ENGENHARIAS E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
ENGENHARIA DE ENERGIAS**

THALES GUIMARÃES ROCHA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO REACIONAL DE ESMECTITAS BIMETÁLICAS
PRÉ-REDUZIDAS MEDIANTE CONVERSÃO CATALÍTICA DO CH₄ E DO CO₂**

REDENÇÃO

2022

THALES GUIMARÃES ROCHA

**ANÁLISE DO DESEMPENHO REACIONAL DE ESMECTITAS BIMETÁLICAS
PRÉ-REDUZIDAS MEDIANTE CONVERSÃO CATALÍTICA DO CH₄ E DO CO₂**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação do curso de Engenharia de Energias da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira como requisito parcial à obtenção do título de graduação em Engenharia de Energias.

Orientador: Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos.

REDENÇÃO

2022

Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
Sistema de Bibliotecas da UNILAB
Catalogação de Publicação na Fonte.

Rocha, Thales Guimarães.

R576a

Análise do desempenho reacional de esmectitas bimetálicas pré-reduzidas mediante conversão catalítica do CH₄ e do CO₂ / Thales Guimarães Rocha. - Redenção, 2022.
55f: il.

Monografia - Curso de Engenharia de Energias, Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável, Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, Redenção, 2022.

Orientador: Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos.

1. Níquel. 2. Ferro. 3. Metano. I. Título

CE/UF/BSP

CDD 541

THALES GUIMARÃES ROCHA

ANÁLISE DO DESEMPENHO REACIONAL DE ESMECTITAS BIMETÁLICAS
PRÉ-REDUZIDAS MEDIANTE CONVERSÃO CATALÍTICA DO CH₄ E DO CO₂

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Energias do Instituto de Engenharias e Desenvolvimento Sustentável da Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira, como requisito para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energias.

Aprovada em: 10/11/2022.

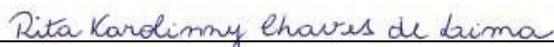
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Cleiton Sousa dos Santos
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
(UNILAB)



Prof^a. Dra. Artemis Pessoa Guimarães
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
(UNILAB)



Prof^a. Dra. Rita Karolinny Chaves de Lima
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira
(UNILAB)

*Aos meus pais, Luiné Lima e Hélio
Rocha. Sempre serão meu porto
seguro.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me proporcionado as experiências e o conhecimento que me fizeram chegar até aqui. A Ele, toda honra e toda glória.

Ao professor Dr. José Cleiton Sousa dos Santos pela orientação, confiança e apoio durante meus primeiros passos rumo à pesquisa científica. Agradeço pelo empenho em me fazer despertar para um mundo novo e sem fronteiras.

Aos professores Dr. Nicolas Bion, Dr. Fabien Baron e Dr. Laurent Caner do Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, França. Agradeço-os pela paciência, comprometimento e orientação na minha primeira experiência com pesquisa internacional.

À minha família pelo amor incondicional e apoio nos momentos mais difíceis durante essa importante fase da minha vida. Sem vocês nada disso seria possível.

Aos meus amigos de longa data, sobretudo aos que compartilharam comigo momentos de alegria e superação durante os intensos anos de graduação. Os momentos de estudo e descontração se mantêm eternos em minhas recordações.

À minha namorada, Paula Thaís Gomes Muniz, pelos momentos de conforto, carinho e atenção que me mantiveram confiante durante os momentos mais desafiadores dos últimos meses.

À Capes, pelo incentivo à pesquisa e à internacionalização do meu percurso acadêmico.

*“Tive a sensação de vislumbrar
a dimensão do mundo quando o
experimentei com teus olhos.”*
(Sainte Jeanne D’arc, “la Pucelle”)

RESUMO

Com o passar das últimas décadas, o rápido crescimento populacional acompanhado da modernização dos processos industriais foram cruciais para uma mudança nos paradigmas relacionados à produção de energia renovável. Nesse sentido, a Reforma a Seco do Metano (RSM) apresenta-se como uma metodologia já consolidada e ainda assim inovadora, uma vez que sua utilização promove o consumo de dois gases responsáveis pelo efeito estufa (CH_4 e CO_2), além de produzir gás hidrogênio em uma mistura chamada Gás de Síntese, ou *SynGas*. No presente trabalho, as reações de reforma a seco foram catalisadas por argilominerais sintéticos do tipo esmectitas ricos em ferro e níquel, com estrutura argilosa semelhante a amostra AS-ANi3 encontrada no depósito de níquel laterítico de Niquelândia-GO, Brasil. Com o objetivo de estudar a interação dos íons metálicos presentes nessas estruturas e a influência destes nas conversões do CH_4 e CO_2 , esmectitas “modelos” semelhantes às encontradas em Niquelândia foram obtidas via síntese hidrotermal, sendo os íons de ferro e níquel alocados em diferentes locais da argila (como cátions estruturais e/ou cátions permutáveis) por meio de sucessivos ciclos de saturação ora com íons Ni^{+2} , ora com íons Na^+ . A mineralogia e cristaloquímica das argilas minerais foram obtidas utilizando metodologias de Difração de Raios-X e espectrômetros do tipo FTIR. As amostras de argila naturais AS-ANi3 foram pré-tratadas com saturações dos mesmos íons permutáveis, seguido por dispersão com ultrassom e centrifugação segundo a Lei de Stokes, objetivando-se eliminar traços de impurezas. As amostras sintéticas e naturais passaram por ciclos de redução sob fluxo redutor de hidrogênio para se observar o comportamento das espécies redutíveis a 500°C e 700°C , por meio dos testes de Redução a Temperatura Programada (H_2 -RTP). Por fim, os catalisadores pré-reduzidos *in situ* com as mesmas faixas de temperatura de redução dos testes TPR foram testados em reforma a seco, tendo a amostra AS-ANi3-Na apresentado conversões de 43,2% e 45,9% de CH_4 e CO_2 , respectivamente, ao final de 3 horas. Com relação as saponitas, a amostra SapMgNi-Na atingiu conversões de 44,5% de CH_4 e 50% de CO_2 ao fim de 3 horas de reação, enquanto a argila SapMg-Ni performou com 29,1% de CH_4 e 35,4% de CO_2 após uma hora de reação. Por outro lado, as baixas conversões da nontronita NtFeNi-Na, e as análises de DRX evidenciaram

o efeito deletério da formação da liga metálica do tipo FeNi para a reforma, independente da temperatura de pré-redução utilizada.

Palavras-chave: Níquel. Ferro. Reforma a Seco do Metano. SynGas.

ABSTRACT

Over the past decades, the rapid population growth accompanied by the modernization of industrial processes was crucial for a change in paradigms related to renewable energy production. In this sense, Methane Dry Reforming (MDR) presents itself as an already consolidated and yet innovative methodology since its use promotes the consumption of two gases responsible for the greenhouse effect (CH_4 and CO_2), besides producing hydrogen gas in a mixture called SynGas. In the present work, the dry reforming reactions were catalyzed by synthesized smectite-type minerals rich in iron and nickel, with a clay structure similar to sample AS-ANi3 found in the lateritic nickel deposit of Niquelândia-GO, Brazil. In order to study the interaction of the metallic ions present in these structures and their influence on CH_4 and CO_2 conversions, "model" smectites similar to those found in Niquelândia were obtained via hydrothermal synthesis, with the iron and nickel ions allocated in different places of the clay (as structural cations or exchangeable cations) through successive saturation cycles, sometimes with Ni^{+2} ions, sometimes with Na^+ ions. The mineralogy and crystal chemistry study of the mineral clays were obtained using X-Ray Diffraction methodologies and FTIR spectrometers. Natural AS-ANi3 clay samples were pretreated with saturations of the same exchangeable ions, followed by ultrasonic dispersion and centrifugation according to Stokes' law to eliminate traces of impurities. The synthetic and natural samples underwent reduction cycles under hydrogen-reducing flow to observe the behavior of the reducible species at 500°C and 700°C through the Temperature-Programmed Reduction Test (H_2 -TPR). Finally, the *in situ* pre-reduced catalysts with the same reduction temperature ranges as the TPR tests were tested in dry reforming, with the AS-ANi3-Na sample showing 43.2% and 45.9% CH_4 and CO_2 conversions, respectively, after 3 hours. Regarding the saponites, the SapMgNi-Na sample achieved conversions of 44.5% CH_4 and 50% CO_2 after 3 hours of reaction, while the SapMg-Ni clay performed with 29.1% CH_4 and 35.4% CO_2 after one hour of reaction. On the other hand, the low conversions of the NtFeNi-Na nontronite, and the XRD analyses evidenced the deleterious effect of FeNi type metal alloy formation for reforming, regardless of the pre-reduction temperature used.

Keywords: Nickel. Iron. Dry Reforming of Methane. SynGas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da organização estrutural das esmectitas Ni-estevensita e Ni-nontronita da reserva mineral de Niquelândia-GO.....	13
Figura 2 – Aplicações industriais para a utilização do syngas. Em parêntesis, o catalisador metálico utilizado em cada transformação	20
Figura 3 – Argilominerais sintetizados após reação hidrotérmica e saturação de íons Ni^{+2} e Na^+	23
Figura 4 – Metodologia utilizada para testes H_2 -RTP	25
Figura 5 – Padrões de DRX das amostras AS-ANi3-Na (b) e AS-ANi3-Ni (a). A: Anfibolito (Actinolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg},\text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, Tremolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$); Q: Quartzo (SiO_2); E: Enstatita (MgSiO_3 , PDF nº00-022-0714) (BARAKA et al., 2021).....	29
Figura 6 – Padrões orientados a DRX para a amostra seca ao ar SapMgNi-Ni ao ar (preto) e a amostra SapMgNi-Ni saturada com EG (vermelho).....	30
Figura 7 – Padrões orientados a DRX para a amostra NtFe-Na seca ao ar (preto) e a amostra NtFe-Na saturada com EG (azul)	30
Figura 8 – Espectro IR para intervalo de $3820\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ de ondulação. As amostras NtFe-Na, NtFeNi-Na e NtFe-Ni são representadas pelas curvas a, b e c, respectivamente. A região de estiramento vibracional dos grupos hidroxila é representada como $\nu\text{Fe}_2^{+3}\text{OH}$ (A) e $\nu\text{Fe}^{+3}\text{Ni-OH}$ (B)	31
Figura 9 – Espectro IR para intervalo de $3820\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ para as amostras SapMg-Ni (a), SapMgNi-Na (b) e SapMgNi-Ni (c). O estiramento vibracional é indicado como $\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ (A), $\nu\text{Mg}_2\text{NiOH}$ (B), $\nu\text{MgNi}_2\text{OH}$ (C) e $\nu\text{Ni}_3\text{-OH}$ (D).....	32
Figura 10 – Perfil H_2 -RTP da amostra AS-ANi3-Na. Mais detalhes podem ser encontrados na seção 3.3	33
Figura 11 – Perfil H_2 -RTP da amostra AS-ANi3-Ni	33
Figura 12 – Perfil H_2 -RTP da amostra SapMg-Ni	35
Figura 13 – Perfil H_2 -RTP da amostra SapMgNi-Na.....	35
Figura 14 – Perfil H_2 -RTP da amostra SapMgNi-Ni	36
Figura 15 – Perfil H_2 -RTP da amostra de NtFeNi-Na	36
Figura 16 – Perfil H_2 -RTP da amostra de NtFe-Na.....	37
Figura 17 – Perfil H_2 -RTP da amostra de NtFe-Ni.....	37
Figura 18 – Desempenho catalítico da amostra AS-ANi3-Na em RSM a 800°C ($m = 75\text{ mg}$ e $P = 1\text{ bar}$). (a): Pré-reduzido a 500°C ; (b): Pré-reduzido a 700°C	40
Figura 19 – Padrões DRX da amostra AS-ANi3-Na Reduzido a 700°C (azul); AS-ANi3-Na pré-reduzido a 500°C , seguido por RSM a 800°C (vermelho); e AS-ANi3-Na pré-reduzido a 700°C , seguido por RSM a 800°C (preto).....	41

Figura 20 – Padrões DRX da amostra AS-ANi3-Na pré-reduzida a 500°C seguido por RSM a 800°C (vermelho) e AS-ANi3-Na pré-reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (preto)	41
Figura 21 – Desempenho catalítico da amostra SapMgNi-Na em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar); (a): Pré-reduzido a 500°C; (b): Pré-reduzido a 700°C	43
Figura 22 – Desempenho catalítico da amostra SapMg-Ni pré-reduzida a 500°C em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar).....	43
Figura 23 – Padrões DRX do SapMgNi-Na Reduzido a 700°C (verde); AS-ANi3-Na Reduzido a 500° C, seguido por RSM a 800°C (azul); e AS-ANi3-Na Reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (roxo).....	44
Figura 24 – Desempenho catalítico da amostra de NtFeNi-Na em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar); (a): Pré-reduzido à 500°C; (b): Pré-reduzido a 700°C	45
Figura 25 – Padrões DRX do NtFeNi-Na Reduzido a 700°C (preto); NtFeNi-Na Reduzido a 500°C, seguido por RSM a 800°C (azul); e NtFeNi-Na Reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (vermelho).....	45

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
1 INTRODUÇÃO	12
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo geral	14
1.1.2 Objetivos específicos.....	14
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Aquecimento global e sustentabilidade	15
2.3 Reações de Reforma do Metano	16
2.4 Gás de Síntese	19
3 MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1 Purificação da amostra de argila natural	21
3.2 Síntese de esmectitas “modelos”	21
3.3 Caracterização das argilas naturais e sintetizadas	23
3.4 Reações de Reforma a Seco do Metano (RSM)	25
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1 Caracterização dos Materiais	27
4.1.1 Análise química	27
4.1.2 Caracterizações estruturais e texturais	28
4.2 Teste de Redução a Temperatura Programada (H₂-RTP)	32
4.3 Performance Catalítica	39
4.3.1 Atividade catalítica da amostra AS-ANi3-Na	39
4.3.2. Atividade catalítica das argilas do tipo saponitas	42
4.3.3. Atividade catalítica das argilas do tipo nontronita rica em Fe e Ni	44
5 CONCLUSÃO	47
REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

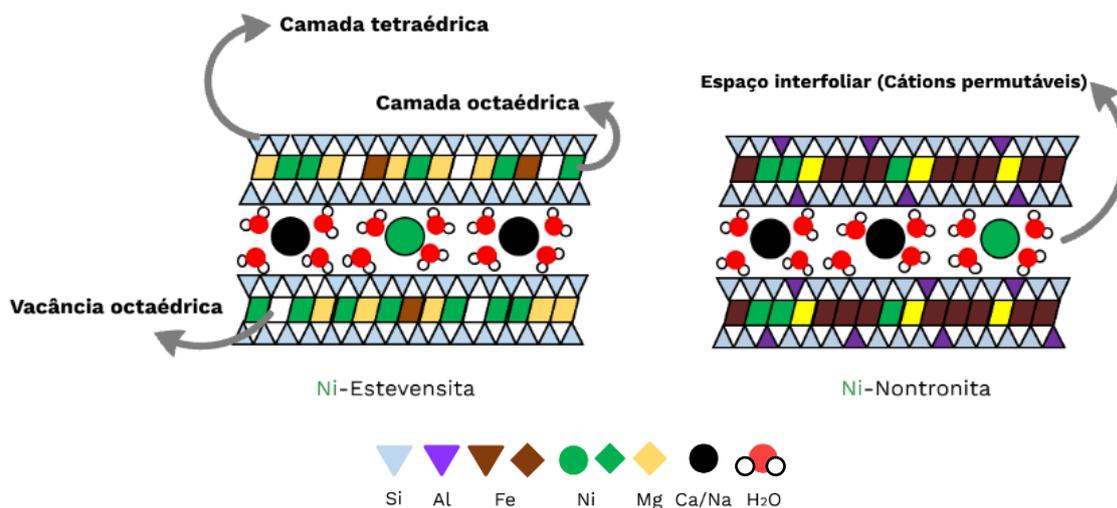
A catálise heterogênea pode ser definida como um processo no qual a reação ocorre próximo à interface entre as fases dos reagentes (IUPAC, 1997). Enquanto catalisadores homogêneos são comumente empregados na indústria de química fina (fabricação de medicamentos, cosméticos ou processos biotecnológicos) (OLIVEIRA, 2005), catalisadores heterogêneos são amplamente utilizados na indústria para a produção de amônia por meio da síntese de Haber-Bosch (ERTL, 2007), na transformação do gás de síntese (mistura gasosa de CO_2 e H_2) em diferentes hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch (JAHANGIRI et al., 2014) ou na produção de hidrogênio junto ao CO_2 ou CO por meio das reações de reforma do metano (CH_4), além de várias outras aplicações.

Os catalisadores que participam de reações heterogêneas são normalmente substâncias sólidas com grandes áreas de superfície, o que facilita acesso do meio reacional ao sítio ativo, onde a reação acontece (Vásquez-Céspedes et al., 2021). Catalisadores argilosos do tipo esmectita apresentam boa resistência ao coque já que sua estrutura porosa pode evitar a deposição de espécies carbonáceas durante a dissociação do CH_4 em reações de reforma (IWASA et al., 2006). Um exemplo desse tipo de mineral argiloso são os minerais naturais de Niquelândia-GO, um dos mais importantes depósitos de minérios de silicato à base de Ni no Brasil (MANO et al., 2014). Como descrito nos estudos de Baraka et al. (2021) e Mano et al. (2014), os minerais argilosos da jazida de Niquelândia, aqui e em outros trabalhos denominados como AS-ANi3¹, são uma mistura de Ni-nontronita e Ni-estevensita organizadas em esmectitas di- ou tri-octaédricas com vestígios de talco, como pode ser observado na Figura 1. A esmectita di-octaédrica é uma esmectita do tipo nontronita que apresenta Fe^{3+} como o cátion primário na camada octaédrica sendo substituído por cátions bivalentes como Ni^{2+} e Mg^{2+} , e Si^{4+} substituído em pequena quantidade por cátions Al^{3+} na camada tetraédrica. Com relação ao grupo Ni-estevensita, estas esmectitas tri-octaédricas apresentam Ni^{2+} e Al^{3+} como uma substituição para cátions Mg^{2+} (cerca de 2,2 átomos de Ni por meia unidade de célula) na estrutura octaédrica e Si^{4+} como o cátion único na folha tetraédrica. Vale notar que uma

¹ AS = Argila Silicatada; ANi = Alto teor de Níquel.

pequena quantidade de Fe^{+3} e de espaços vazios podem estar presentes nas folhas octaédricas desse subgrupo de esmectitas. O cátion Ni^{2+} está localizado nas folhas octaédricas ou no espaço interfoliar (geralmente composto por cátions Mg^{2+} e Ca^{2+}) para ambos os tipos de esmectitas.

Figura 1 – Representação da organização estrutural das esmectitas Ni-estevensita e Ni-nontronita da reserva mineral de Niquelândia-GO



Fonte: Adaptado de Baraka et. al (2021).

A utilização dos minerais de Niquelândia como catalisadores para a Reforma a Seco do Metano (RSM), um processo ambientalmente relevante que consome CH_4 e CO_2 e produz uma mistura gasosa de hidrogênio e monóxido de carbono, foi tomada como objeto de estudo em Baraka et al. (2021). Para esse trabalho, os autores observaram a influência da localização dos íons Ni^{2+} na estrutura octaédrica ou no espaço entre camadas como cátions permutáveis para RSM a 800°C . Para este fim, amostras de argila foram saturadas com Mg^{2+} , Na^+ e Ni^{2+} e em seguida submetidas à pré-redução com fluxo de H_2 a 500°C e 700°C . Os resultados mostram que a maior eficiência catalítica foi obtida para a amostra de argila que apresenta cátions de Ni nas camadas estruturais da argila e no espaço interfoliar (reduzidos a 500°C , atingindo 85% de conversão do CH_4 , com razão molar $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1/1/0,5$ após 2 horas de reação. Para as amostras reduzidas a 700°C , seguidas de reação a 800°C , uma forte interação entre íons Fe e Ni com a possível formação de liga FeNi_3 ou outras composições dessa liga metálica pode estar associada com baixa atividade catalítica de aproximadamente 13% de conversão do CH_4 e sem produção de H_2 . Além disso,

as imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostram um aumento de mais de 37% no tamanho de partículas contendo a junção Ni-Fe após a redução da amostra a 700°C, atingindo 80 nm.

Embora os catalisadores de argilosos estejam em constante uso e estudo devido à sua disponibilidade e baixo custo, as argilas sintéticas estão encontrando cada vez mais aplicações catalíticas (KAWI e YAO, 1999; LI et al., 2022; WEI et al., 2020). Dentre algumas vantagens, as argilas artificiais apresentam maior versatilidade de aplicação e podem ser sistematicamente ajustadas durante sua síntese. Além disso, como não contém impurezas ou em uma quantidade muito baixa, as espécies catalisadoras podem ser introduzidas uniformemente na estrutura cristalina da amostra, apresentando composição química e propriedades catalíticas uniformes, ao contrário do que é encontrado nos depósitos naturais de argila (KAWI e YAO, 1999). Assim, a utilização de metodologias consolidadas como a síntese hidrotérmica pode favorecer a produção e utilização de argilas como catalisadores “modelo” com o objetivo de entender a relação entre o desempenho catalítico e a posição estrutural de íons como Fe e Ni nas reações de Reforma a Seco do Metano (KAWI e YAO, 1999; TKACHENKO et al., 2017).

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

Avaliar as performances das esmectitas naturais e sintetizadas que contém cátions Ni^{2+} e Fe^{3+} pré-reduzidos durante a reação de Reforma a Seco do Metano, observando o aparecimento da liga metálica do tipo Fe_xNi_y e sua influência na reação estudada.

1.1.2 Objetivos específicos

- I. Preparar esmectitas "modelos" próximas à estrutura do minério bruto da reserva mineral de Niquelândia-GO;
- II. Estudar comportamento de esmectitas "modelos" sob fluxo redutor de H_2 ;
- III. Estudar o comportamento dos modelos de esmectitas em catálise a fim de concluir sobre o papel da interação metálica Ni-Fe na reação de Reforma a Seco do Metano.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Aquecimento global e sustentabilidade

Nas recentes décadas, a escalada no número de debates acadêmicos e políticos ao redor do mundo sobre aquecimento global evidencia ainda mais a importante relação entre temperatura global e desenvolvimento sustentável. É sabido que as altas temperaturas do globo intensificam a evaporação da água superficial e modificam padrões de precipitação, aumentando a frequência de desastres tais como inundações e secas (AMEUR et al., 2022). Não obstante, considerando-se um ponto de vista sociológico, altas temperaturas aumentam a violência, criminalidade, conflitos entre grupos sociais e, dessa forma, a instabilidade política (TIIHONEN et al., 1997).

Dessa forma, a inserção de ideias e métodos que fomentam o desenvolvimento sustentável nos setores industriais e científicos tem sido amplamente difundida como uma ferramenta eficaz na manutenção da chamada “economia climática” (AMEUR et al., 2022). Em síntese, a sustentabilidade tornou-se peça chave nos modelos de desenvolvimento econômico frente aos esgotamentos dos recursos naturais e da mudança climática. Segundo o *World Commission on Environment and Development* (WCED), desenvolvimento sustentável é definido como “o desenvolvimento que conhece as necessidades da geração corrente sem comprometer a habilidade da geração futura de reconhecer as próprias necessidades” (AMEUR et al., 2022; WCED, 1987). Sem essa prática, o aquecimento global pode impedir o desenvolvimento sustentável por criar cenários de intranquilidade entre gerações, ocasionando má distribuição de recursos naturais.

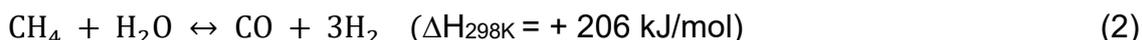
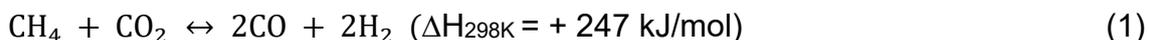
Nesse sentido, as atuais taxas de emissão de CO₂ e CH₄ são as principais causadoras do aumento do efeito estufa, resultado das ações antrópicas relacionadas com a utilização de combustíveis fósseis e a combustão de biomassa (AMEUR et al., 2022). Atualmente, cidades e áreas urbanas abrigam cerca de 54% da população mundial e são responsáveis por até dois terços das emissões globais de Gases do Efeito Estufa (GEE) (YENSUKHO et al., 2022). Dessa forma, a evolução da temperatura da Terra está estimada em até 3 °C até o final do século, evolução esta que é mais significativa que qualquer outra nos últimos 1000 anos (IPCC, 2013; IPCC-SR15, 2018).

As principais iniciativas para diminuir a poluição e suas

consequências ambientais referem-se, principalmente, ao desenvolvimento de alternativas às emissões de dióxido de carbono e a outras poluições atmosféricas associadas à combustão de motores (por exemplo, óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre), de forma a evitar o aumento contínuo da demanda de combustíveis fósseis (KUMAR et al., 2022; MUNSIF et al., 2021). Uma outra possibilidade é o estudo de metodologias que utilizam gases do efeito estufa para a síntese de outros produtos de valor agregado, como nas rotas de Reforma do Metano.

2.3 Reações de Reforma do Metano

A Reforma a Seco do Metano (RSM) (Eq.1) é uma reação amplamente aplicada nos segmentos industrial e científico, comumente utilizada para a conversão de dois dos mais significativos poluentes GEE (CO₂ e CH₄) em uma mistura gasosa de CO e H₂ chamada de Gás de Síntese, ou *Syngas* (DRY, 2002). Fisher e Tropsch foram os primeiros a estudar a RSM em 1928 (PAKHARE e SPIVEY, 2014; ROSTRUP-NIELSEN, 2002) utilizando catalisadores de Ni e Ca em duas reações endotérmicas de reforma a gás que igualmente convertem o metano (CH₄) usando CO₂ ou H₂O (Eq.2) como observado nas seguintes equações (ROSTRUP-NIELSEN, 2002):



Há algumas vantagens em utilizar a RSM para a valorização do biogás em detrimento de outras metodologias de reforma, como a Reforma a Vapor do Metano (RVM), a Bi-Reforma do Metano (BRM) ou a Reforma Autotérmica do Metano (RAM) (ASENCIOS E ASSAF, 2013; WANG et al., 2021). Primeiramente, a RSM oferece a modificação de dois GEE simultaneamente com uma razão molar H₂/CO próxima à unidade (H₂/CO ~ 1) nos produtos, o que parece mais adequado para a conversão de hidrocarbonetos pesados através da síntese de Fischer-Tropsch ou de compostos oxigenados como ácido acético (BARAKA et al., 2021; Dry, 2002). Em segundo lugar, o processo de RSM se assemelha a uma metodologia mais madura e prática porque evita uma unidade de dessulfurização adicional para resolver problemas de corrosão que afetam as

instalações de RVM (ABDULLAH et al., 2017; DJINOVIĆ et al., 2012; WILHELM et al., 2001). Além disso, a RSM pode ser aplicada à concepção de energia utilizando biogás como fonte de energia verde e renovável (ABDULLAH et al., 2017; ADELEKE et al., 2021). Mais detalhes sobre as rotas de reforma do metano podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 – Comparação entre algumas rotas de reforma do metano existentes

Tipo de Reforma	Condições Reacionais	Razão H ₂ /CO	ΔH (kJ/mol)	Pontos Positivos	Pontos Negativos
RVM	3-25 atm, 250-1000°C CH ₄ /H ₂ O = 1/5	3/1	228	1. Alta concentração de H ₂ no produto; 2. Alta eficiência da operação; 3. Maturidade industrial.	1. Relativamente baixa eficiência energética; 2. Custos adicionais devido a necessidade de trocadores de calor externo.
RAM	CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 1/1/0,5	1/1 ou 2/1 com base na composição dos reagentes	Valor negativo a depender da composição dos reagentes	1. Maior benefício em eficiência energética; 2. Baixo tempo de contato; 3. Baixa deposição de coque; 4. Composição de alimentação ajustável.	1. Baixo rendimento de H ₂ ; 2. Existência de limite superior para a razão de H ₂ O/O ₂ ; 3. Possibilidade de fenômeno de combustão não-controlável.
BRM	CH ₄ /H ₂ O/O ₂ = 3/2/1 650-900°C	2/1	220	1. Baixa deposição de coque; 2. Composição de alimentação ajustável.	1. Relativamente alta necessidade de reações unitárias; 2. Alto custo para a separação do CO ₂ dos produtos desejados.
RSM	1 atm, 650-900 °C	1/1	247	1. Conversão simultânea de dois GEE; 2. Produção de energia limpa e combustível.	1. Desativação do catalisador devido ao coque e sinterização; 2. Reação fortemente endotérmica, necessitando de altas quantidades de energia.

Fonte: Adaptado de Abdulrasheed, 2019 e Wang, 2021.

Por outro lado, como a RSM é uma reação altamente endotérmica, são necessárias temperaturas acima de 700°C para contornar a limitação termodinâmica dessa metodologia e alcançar conversões satisfatórias (WANG et al., 2018). Além disso, as ligações C-H e C-O em CH₄ e CO₂ são fortemente estáveis e sua co-ativação desafia a escolha do catalisador (LABINGER e BERCAW, 2002; YAO et al., 2016). No entanto, a ocorrência simultânea da reação *Reversible Water-Gas Shift* (RWGS) (Eq.3) diminui a relação H₂/CO para <1, na qual uma parte do H₂ produzido é consumida, explicando a produção de água nesta reação (ZHANG et al., 2018). Ademais, duas reações laterais mais competitivas afetam a reação de rendimento e o desempenho do catalisador. Estas incluem a dissociação de CH₄ ao carbono sólido na superfície do catalisador para produzir H₂ (Eq. 4) e a reação Boudouard (Eq.5), que promovem a formação de carbono e CO₂ pela desproporção de CO (WANG et al., 1996):



O mecanismo catalisador da reação de RSM pode desempenhar um papel bifuncional para os suportes ácido/base: o CH₄ é ativado no lado metálico altamente subcoordenado, enquanto os locais de superfície básicos atuam para a ativação do CO₂, formando oxi-carbonatos ou hidróxidos (AZIZ et al., 2020; FERREIRA-APARICIO et al., 2000; PAKHARE; SPIVEY, 2014). Catalisadores ricos em metais nobres como Pt, Rh e Ir apresentam um impacto relevante em investigações que exploram a alta atividade e estabilidade do catalisador a baixas temperaturas para essa reforma (BITTER et al., 1998; BRADFORD E VANNICE, 1999; ELSAYED et al., 2015; ERDOHELYI et al., 1997; NAKAMURA et al., 1994). Apesar disso, precursores de metais de transição como Mg, Co e Fe também são explorados como uma alternativa de baixo custo, particularmente catalisadores baseados em Ni, devido à sua grande disponibilidade e alta atividade catalítica inicial semelhante aos materiais nobres (ABDULRASHEED et al., 2019; AKRI et al., 2019; ZHANG et al., 2018).

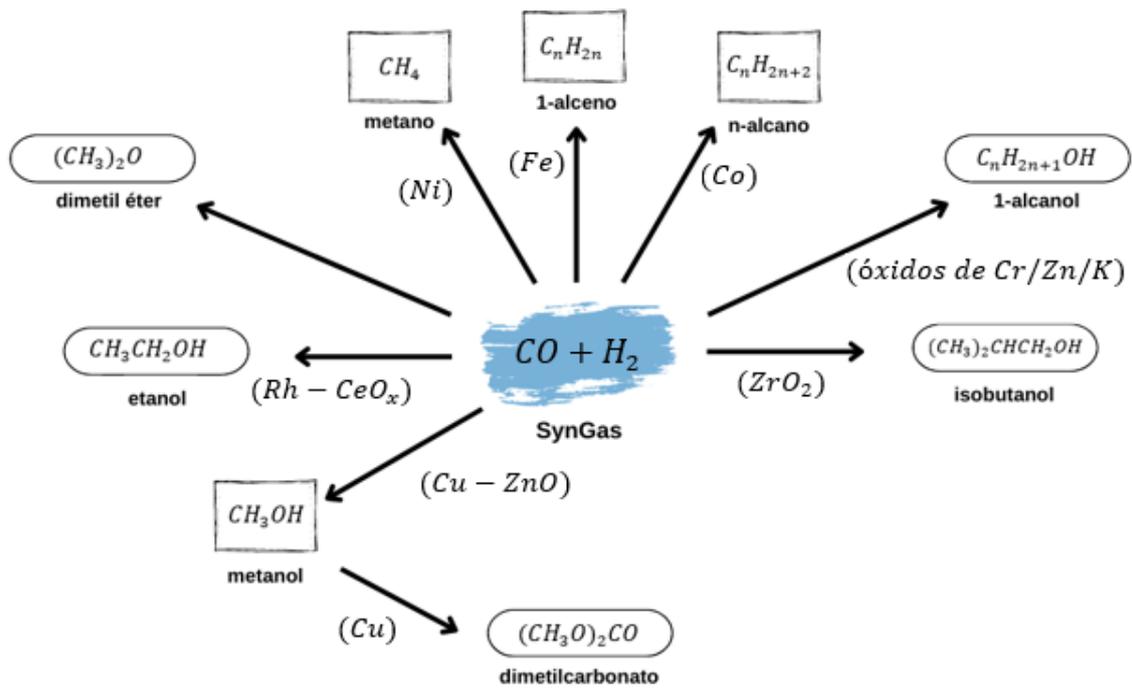
2.4 Gás de Síntese

O gás de síntese, também conhecido como *syngas*, é composto por uma mistura dos gases CO e H₂ que é utilizado não só para a produção de vários compostos químicos, mas também como um importante intermediário para combustíveis de transporte através da reação de Fisher-Tropsch, como pode ser observado na Figura 2 (Wender, 1987; Maitlis, 2013; Kumar, 2017). Atualmente, o *syngas* é produzido por fontes renováveis e não-renováveis como biomassa, gás natural, carvão e outros subprodutos nas refinarias. Referente a sua utilização, cerca de 50% é destinada à produção de amônia, 25% em hidrogênio, sendo o restante em metanol, produtos de reações FT e outros componentes (Rauch, 2014).

A utilização do gás de síntese tem início com os estudos de Sabatier e Senderens em 1902, quando o metano foi sintetizado por meio da hidrogenação do CO usando catalisadores a base de Ni, Fe e Co. No mesmo período, a primeira planta de produção de hidrogênio através de reações de RVM com gás de síntese foi implantada (Kumar, 2017). O maior avanço relacionado a utilização do *syngas* ocorreu em aproximadamente 1923, quando os cientistas alemães Franz Fischer and Hans Tropsch produziram com sucesso hidrocarbonetos líquidos de gás de síntese, utilizando catalisadores a base de ferro. Com o passar dos anos, os mecanismos de reação foram melhor compreendidos e os catalisadores otimizados objetivando-se aumentar a atividade e seletividade dos processos (Kumar, 2017).

Além dos catalisadores, a razão molar H₂/CO é de extrema importância para se determinar a conversão, seletividade e o tipo de catalisador utilizado nos processos industriais que utilizam o gás de síntese. Geralmente, uma razão molar H₂/CO de 2:1 é desejável para a produção de alcanos, metanol e álcoois pesados (Kumar, 2017). Quanto à entalpia, as reações de *syngas* são quase sempre exotérmicas, o que impõe condições propícias de projeção para que o reator consiga remover o calor da reação sem criar pontos quentes que possam eventualmente diminuir a eficácia da conversão (Kumar, 2017).

Figura 2 – Aplicações industriais para a utilização do syngas. Em parêntesis, o catalisador metálico utilizado em cada transformação



Fonte: Adaptado de Kumar, 2017.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Purificação da amostra de argila natural

Como relatado em Mano et al. (2014), a fração bruta denominada AS-ANi3 é a parte mais baixa do perfil laterítico da rocha ígnea peridotito, na qual grandes quantidades de Ni estão presentes. Para eliminar minerais primários como quartzo, piroxênios e impurezas, uma amostra deste minério laterítico foi primeiramente homogeneizada mecanicamente e saturada com Na⁺ com contato com 150mL de solução de NaCl 1M seguido por dispersão com ultrassom durante 60s. Um total de cinco ciclos de saturação e ultrassom foram realizados em 24h.

Com os cátions substituídos por Na⁺, a solução de NaCl em excesso foi dialisada por um tubo de diálise de 20cm (MWCO² = 6-8 kDa, Sigma-Aldrich) colocado em contato com água ultra pura Milli-Q[®] (18MΩ.cm), substituída a cada seis horas. Um sensor de condutividade digital FiveEasy[™] Mettler Toledo foi utilizado para verificar a quantificação dos íons dissolvidos na água. Finalmente, a fração <2μm da amostra foi obtida por centrifugação (centrífuga Sorvall Legend XFR, 1000 rpm, 2min 30s) de acordo com a Lei de Stokes. As suspensões de argila foram então secas em um forno com ventilação a 60°C durante um dia.

Neste trabalho, esta fração de argila é denominada como AS-ANi3-Na, referente à amostra de argila natural com apenas íons Na⁺ no espaço entre camadas (espaço interfoliar). Parte da amostra bruta AS-ANi3 também foi saturada com um tubo de diálise em contato com uma solução de NiCl₂ de 1 M. A mesma metodologia para a saturação com íons Na⁺ foi utilizada (cinco contatos de 6h cada com a solução de NiCl₂ foram necessárias). Por fim, a amostra foi desidratada a 60 °C e denominada AS-ANi3-Ni.

3.2 Síntese de esmectitas “modelos”

Além da fração bruta AS-ANi3 oriunda do depósito de Niquelândia, quatro modelos de argila entre saponitas e nontronitas foram sintetizados objetivando-se compreender a influência dos cátions Ni²⁺ e Fe³⁺ nas reações de RSM. As amostras de Mg-saponita (SapMg), Mg/Ni-saponitas (SapMgNi), Fe-nontronita (NtFe) e Fe/Ni-nontronita (NtFeNi) foram preparadas de acordo com

² MWCO (Molecular Weight Cut-Off ou Peso Molecular de corte) refere-se ao menor peso molecular no qual 80-90% do soluto é retido pela membrana, calculado em Daltons.

o método de gel co-precipitado e sintetizadas em reatores hidrotermais de Teflon® revestidos de metal (Parr®, reator de número 4644) segundo as metodologias descritas por Baron et al. (2016) e Zhang et al. (2019). A Tabela 2 mostra a fórmula estrutural alvo das argilas sintetizadas. Para o caso das saponitas, a fórmula padrão $Na_x[Si_{4-x}Al_x][M_3]O_{10}(OH)_2$ foi utilizada, onde x refere-se ao número de moléculas de alumínio, M corresponde ao cátion Mg^{+2} ou a soma de cátions divalentes Mg^{+2} e Ni^{+2} como ocorre na argila Mg/Ni-saponita (Zhang et al., 2019). Já para as nontronitas, a fórmula estrutural $Na_x[Si_{4-x}Fe^{+3}_x][N_2]O_{10}(OH)_2$ foi empregada, sendo x o número de moléculas do cátion trivalente Fe^{+3} e N o cátion Fe^{+3} ou a junção dos cátions Fe^{+3} e Ni^{+2} na região octaédrica da amostra, como visto no modelo Fe/Ni-nontronita (Baron et al., 2016).

Tabela 2 – Fórmula estrutural alvo dos modelos de argila sintetizada

Amostra	Fórmula Estrutural Alvo
Mg-Saponita (SapMg)	$Si_{3,6}Al_{0,3}Mg_3O_{10}(OH)_2Na_{0,3}$
Mg/Ni-saponita (SapMgNi)	$Si_{3,6}Al_{0,3}Mg_{0,75}Ni^{+2}_{2,25}O_{10}(OH)_2Na_{0,3}$
Fe-nontronita (NtFe)	$Si_{3,6}Fe^{+3}_{0,4}Fe^{+3}_2O_{10}(OH)_2Na_{0,4}$
Fe/Ni-nontronita (NtFeNi)	$Si_{3,6}Fe^{+3}_{0,4}Fe^{+3}_{1,8}Ni^{+2}_{0,2}O_{10}(OH)_2Na_{0,4}$

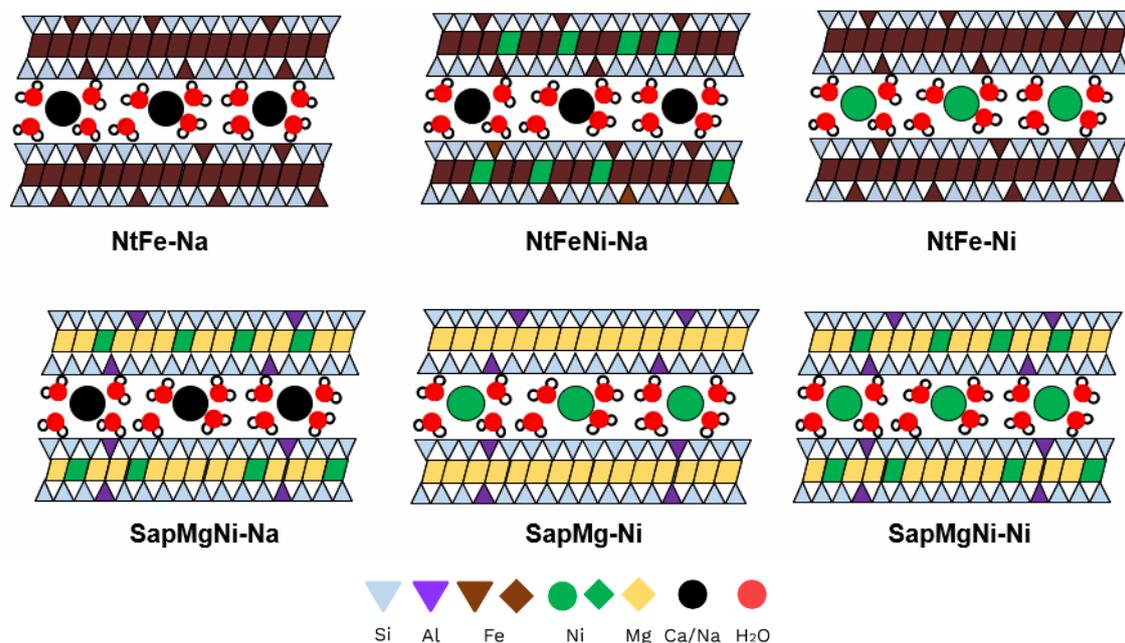
Fonte: Próprio Autor (2022).

Em detalhes, os géis co-precipitados foram obtidos misturando soluções de metassilicato ($SiO_2Na_2O \cdot 5H_2O$) com soluções de cloreto de sal metálico ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$; $FeCl_3 \cdot 6H_2O$; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; $NiCl_2 \cdot 6H_2O$). Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura Milli-Q® (18 MΩ.cm) a uma concentração de 0,2 mol/L. A fase sólida co-precipitada resultante foi retirada da suspensão por filtração, transferida para uma autoclave de politetrafluoretileno e tratada durante 76h a 150°C para esmectitas nontronitas ou 220°C para esmectitas do tipo saponita.

Finalmente, as amostras foram saturadas com Na^+ ou Ni^{+2} de acordo com a metodologia descrita na seção 3.1. Como ilustrado na Figura 3, as seis

amostras finais foram nomeadas da seguinte forma: SapMg-Ni, SapMgNi-Na, SapMgNi-Ni, NtFe-Na, NtFe-Ni, e NtFeNi-Na.

Figura 3 – Argilominerais sintetizados após reação hidrotérmica e saturação de íons Ni^{2+} e Na^+



Fonte: Adaptado de Baraka et. al (2021).

3.3 Caracterização das argilas naturais e sintetizadas

A análise elementar dos principais elementos nas amostras de argila natural e sintetizada foi obtida por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) no espectrômetro DV PerkinElmer Optima 2000. Para este fim, as amostras foram mineralizadas pela adição de uma mistura de HNO_3 (68%), HCl (34-37%) e HF (47-51%). A suspensão foi então aquecida em um forno micro-ondas a 200°C durante 40 minutos com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Após o aquecimento, HF é neutralizado pela adição de H_3BO_3 (0,4mol/L) e a solução foi diluída em água pura até um volume total de 50ml. A solução foi então diluída em HNO_3 (0,02mol/L) para permitir a medida de cada elemento na faixa da curva de calibração.

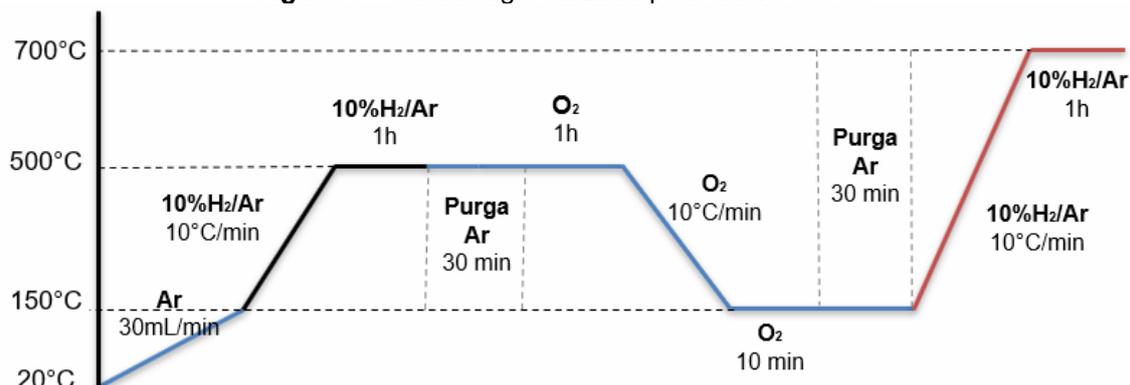
Os padrões de Difração de Raios X (DRX) para preparações de argila orientada e em pó foram obtidos usando um difratômetro Bruker D8 Advance equipado com um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, 40 kV, 40 mA). As preparações de esmectita orientadas foram adquiridas com intervalos de $0,025^\circ 2\theta$ e um tempo de contagem de 0,6s entre $2-35^\circ 2\theta$. Os difratogramas da amostra em pó foram

obtidos entre 2 e $65^\circ 2\theta$ com um intervalo de $0,025^\circ 2\theta$ com tempo de contagem de $0,6$ s. As preparações de esmectita orientadas foram produzidas por agitação ultrassônica de 10 mg de amostras secas com 1 mL de água ultrapura. As suspensões foram depositadas em uma lâmina de vidro e secas ao ar. Para verificar a expansibilidade das amostras, as preparações orientadas foram então saturadas com etilenoglicol (EG) por um dia e então analisadas por DRX.

Para as saponitas e nontronitas sintetizadas, os espectros de Infravermelho (IR) foram registrados em modo de transmissão usando uma faixa de números de onda entre $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ foi obtido usando o espectrômetro Nicolet iS50 FTIR (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) equipado com um divisor de feixe KBr e um detector DTGS KBr. Cada espectro de IR corresponde a um acúmulo de 100 varreduras com uma resolução de 4cm^{-1} . Para essa análise, cada amostra foi diluída em brometo de potássio (KBr) com uma proporção de 1 mg de amostra para 150 mg de KBr. A mistura foi então pressionada a 7t.cm^{-2} para que se formasse uma pastilha, sendo posteriormente aquecida a 100°C durante dois dias visando diminuir a umidade da amostra.

Os testes de Redução a Temperatura Programada de Hidrogênio (H_2 -RTP) foram realizados utilizando o aparelho Micromeritics AutoChem II. A Figura 4 mostra em detalhes o protocolo utilizado. Inicialmente, 75 mg de amostra foram desgasificados com argônio (Ar) puro (30mL/min) a temperatura ambiente até 150°C com uma taxa de rampa de aquecimento de 10°C/min . As amostras foram então aquecidas sob um fluxo de 10% H_2/Ar (30mL/min) até 500°C usando a mesma taxa de rampa e mantidas a esta temperatura por 1 hora. Após uma purga com Ar puro (30mL/min) para remover vestígios de H_2 , as amostras foram submetidas a um fluxo de O_2 puro (30mL/min) por 1 hora. Sob o mesmo gás, as amostras foram resfriadas até 150°C (10°C/min), purgadas com Ar (30mL/min), e finalmente reaquecidas sob um fluxo de 10% H_2/Ar até 700°C , permanecendo a esta temperatura por 1 hora. Este protocolo foi desenvolvido para verificar a reversibilidade do comportamento redox.

Figura 4 – Metodologia utilizada para testes H₂-RTP



Fonte: Próprio Autor (2022).

3.4 Reações de Reforma a Seco do Metano (RSM)

Os experimentos de RSM foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo com 75mg de catalisador diluído com 75mg de carbureto de silício (SiC) encoberto nas extremidades inferior e superior por lã de quartzo sob pressão ambiente. Primeiramente, o catalisador foi reduzido *in situ* sob uma mistura de 10% H₂/N₂ com uma rampa de 10°C/min até 500°C ou 700°C em condições similares às utilizadas para o teste de H₂-TPR. Estas temperaturas foram escolhidas de acordo com o estudo descrito em Baraka et al. (2021). Após uma hora de redução à temperatura fixa, um fluxo de N₂ é introduzido no reator para eliminar qualquer vestígio de H₂ que pode estar presente na amostra. Posteriormente, uma mistura do reagente contendo CH₄/CO₂/N₂ = 1/1/0,5 molar (vazão total = 87,5cm³/min) foi adicionada ao reator a uma temperatura de reação de 800°C. A composição do produto foi analisada utilizando dois Cromatógrafos de Gás Varian® equipados com Detector de Condutividade Térmica (TCD): o primeiro com He como gás de arraste equipado com três colunas (uma com Peneira Molecular do tipo 13X e duas com Porapak Q) para determinar a concentração de CH₄, CO₂ e N₂, e o segundo com Ar como gás de arraste (uma coluna com Peneira Molecular do tipo 5A) dedicado à quantificação da concentração de H₂. As conversões de CO₂ e CH₄ e a relação H₂/CO foram calculadas usando as equações 6, 7 e 8, respectivamente:

$$X_{CO_2} = \frac{(F_{CO_2})_{in} - (F_{CO_2})_{out}}{(F_{CO_2})_{out}} \times 100 \quad (6)$$

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{(F_{\text{CH}_4})_{\text{in}} - (F_{\text{CH}_4})_{\text{out}}}{(F_{\text{CH}_4})_{\text{out}}} \times 100 \quad (7)$$

$$\frac{H_2}{CO} = \frac{(F_{H_2})_{\text{out}}}{(F_{CO})_{\text{out}}} \quad (8)$$

No qual X_n é a conversão (%) para cada espécie enquanto $(F_n)_{\text{in}}$ e $(F_n)_{\text{out}}$ denotam o fluxo molar do componente n obtido na entrada e saída do reator, respectivamente. A quantificação do rendimento de H_2 e CO (Y_n) foi descrita usando as equações 9 e 10:

$$Y_{H_2} = \frac{(F_{H_2})_{\text{out}}}{(F_{\text{CH}_2})_{\text{in}}} \quad (9)$$

$$Y_{CO} = \frac{(F_{CO})_{\text{out}}}{(F_{\text{CH}_2})_{\text{in}}} \quad (10)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Materiais

4.1.1 Análise química

A análise química dos principais elementos que compõem as amostras naturais e sintéticas, obtidas pelo ICP-OES, é mostrada na Tabela 3. Para as amostras de argila natural AS-ANi3 saturada com Na^+ ou Ni^{+2} , a leve diferença no teor de Ni por massa de amostra (23,2 m.% e 23,5 m.%, respectivamente) entre as argilas pode ser explicada pelo fato da maioria dos íons Ni estarem localizados nas folhas octaédricas e que a metodologia de saturação iônica utilizada consegue adicionar um máximo de 2,6 m.% de íons Ni^{+2} via diálise, como observado para a saponita SapMg-Ni. Esta característica também é observada para as amostras sintetizadas de SapMgNi-Na e SapMgNi-Ni, que apresentaram 26,1 m.% e 27,1 m.% do conteúdo de Ni. Além disso, a presença dez vezes maior na quantidade de íons Na^+ na amostra AS-ANi3-Na (1,0 m.%) em relação a amostra saturada por Ni^{+2} AS-ANi3-Ni (0,1 m.%) garantem o sucesso da metodologia de saturação. Em contraste com as amostras das saponitas, as nontronitas NtFe-Ni, NtFe-Na e NtFeNi-Na apresentam um conteúdo significativo de Fe (26 m.%, 27,5 m.%, e 24,2 m.%, respectivamente), enquanto a presença de cátions Ni^{+2} na amostra de NtFe-Ni (3,6 m.%) ou a presença de cátions Na^+ em amostras de NtFe-Na e NtFeNi-Na (2,7 m.% e 2,5 m.%) são observadas apenas após a metodologia de saturação desses elementos.

Tabela 3 – Composição química via ICP-OES por massa da amostra (m.%) para todas as argilas utilizadas

Amostra	Análise Química: ICP-OES (m. %)		
	Na	Ni	Fe
AS-ANi3-Na	1.0	23.2	4.7
AS-ANi3-Ni	0.1	23.5	4.5
SapMg-Ni	-	2.6	-
SapMgNi-Na	1.2	26.1	-
SapMgNi-Ni	-	27.4	-
NtFe-Ni	-	3.6	26.0
NtFe-Na	2.7	-	27.5
NtFeNi-Na	2.5	2.7	24.2

Fonte: Próprio Autor (2022).

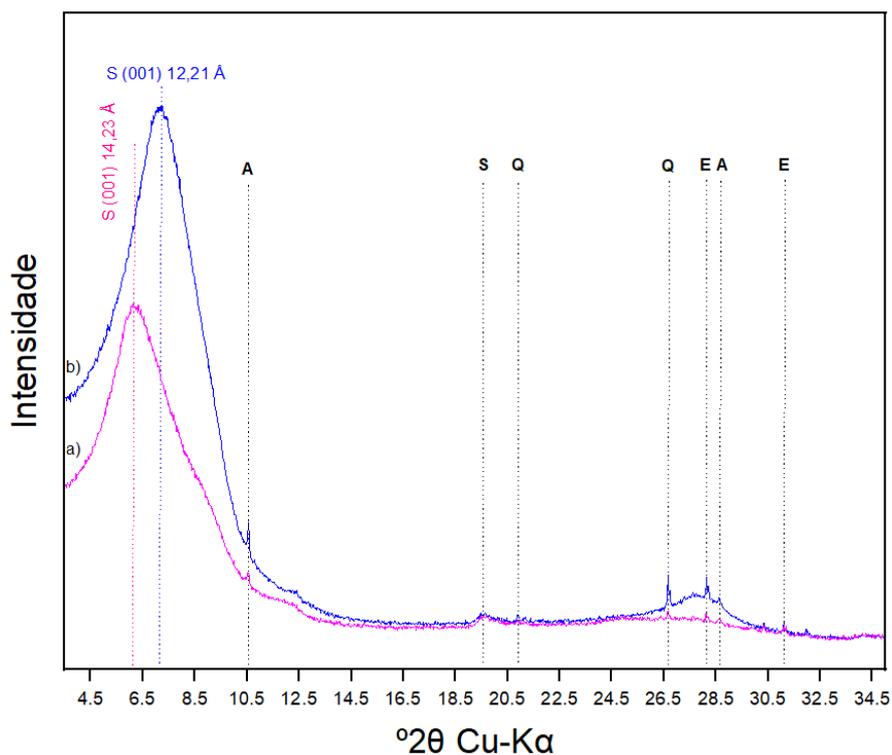
4.1.2 Caracterizações estruturais e texturais

Os padrões de DRX da amostra AS-ANi3-Na (b) e AS-ANi3-Ni (a) são apresentados na Figura 5. Como observado na literatura, picos característicos de minerais primários como Anfíbola (A), Quartzo (Q) e Enstatita (E) estão presentes em ambas as amostras (BARAKA et al., 2021; MANO et al., 2019), o que indica que esses minerais permanecem no tamanho da fração < 2 μ m e não foram eliminados com o pré-tratamento utilizado para as argilas naturais. As posições das reflexões características S(001) de esmectitas diferem de acordo com a presença de cátions permutáveis: 12,21Å para a argila saturada com cátions Na⁺ e 14,23Å para a amostra com íons bivalentes Ni⁺²; um comportamento que é explicado devido ao aumento do espaçamento basal atribuído a presença do cátion bivalente e que confirma o sucesso da metodologia da saturação iônica na esmectita AS-ANi3.

Por outro lado, os padrões de DRX de esmectitas sintéticas SapMgNi-Ni, como observado na Figura 6, confirmam a pureza da amostra, visto a ausência de minerais primários como visto para as argilas naturais. Um comportamento típico da esmectita é observado na mudança da distância basal S(001) de 13,02Å no estado seco (curva preta), para 17,10Å após a saturação com etilenoglicol (curva vermelha) devido à incorporação de duas camadas de EG no espaço interfoliar. Picos a 8,61Å (002), 3,39Å (005) e 2,84Å (006) são

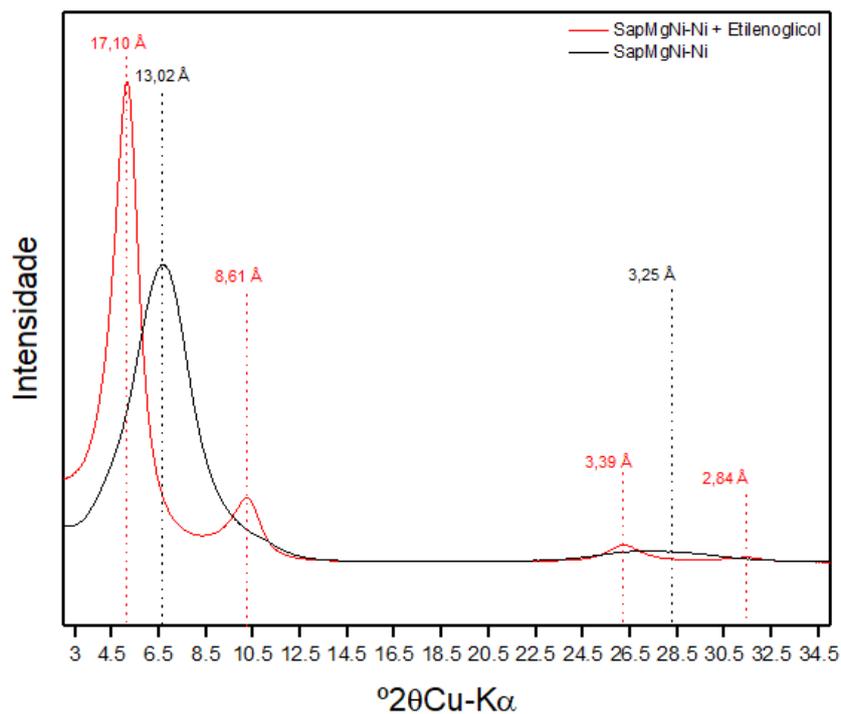
atribuídos à reflexão harmônica do pico S(001) para a amostra SapMgNi-Ni saturada com EG, enquanto o único pico a 3,25Å está ligado à reflexão (004) para a amostra SapMgNi-Ni seca (curva em preto) (BARAKA et al., 2021). Comportamento semelhante foi observado na Figura 7 para as amostras de NiFe-Na seca ao ar (preto) e após saturação com etilenoglicol (azul), obtendo-se 12,66Å e 16,86Å, respectivamente, como reflexão característica S(001). As reflexões harmônicas para cada curva também estão representadas na figura. As mudanças observadas da distância basal entre o pico fundamental S(001) das amostras de saponitas e nontronitas secas ao ar e saturadas com EG observadas nas Figuras 6 e 7 demonstram o sucesso da metodologia de síntese e de saturação das argilas e podem ser ampliadas para as outras amostras sintetizadas.

Figura 5 – Padrões de DRX das amostras AS-ANI3-Na (b) e AS-ANI3-Ni (a). A: Anfibolito (Actinolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{-Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, Tremolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$); Q: Quartzo (SiO_2); E: Enstatita (MgSiO_3 , PDF n°00-022-0714) (BARAKA et al., 2021)



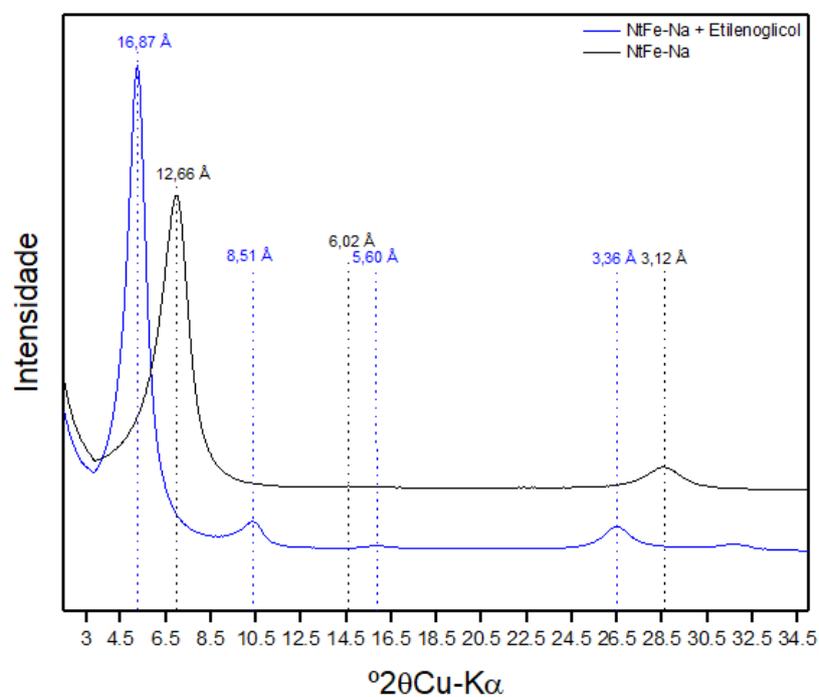
Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 6 – Padrões orientados a DRX para a amostra seca ao ar SapMgNi-Ni ao ar (preto) e a amostra SapMgNi-Ni saturada com EG (vermelho)



Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 7 – Padrões orientados a DRX para a amostra NiFe-Na seca ao ar (preto) e a amostra NiFe-Na saturada com EG (azul)



Fonte: Próprio Autor (2022).

Na Figura 8, NtFe-Na e NtFe-Ni, representados pelas curvas a e c respectivamente, mostram um alongamento vibracional do grupo hidroxila $\nu\text{Fe}_2^{+3}\text{-OH}$ em 3565cm^{-1} (A), enquanto a amostra NtFeNi-Na (curva b) apresenta o alongamento vibracional hidroxila $\nu\text{Fe}^{+3}\text{Ni-OH}$ em 3553cm^{-1} (B). Na mesma faixa de espectro IR, como na Figura 9, SapMg-Ni (a) apresenta uma faixa de absorção atribuída a $\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ (A) a 3678cm^{-1} . Além disso, ambas as amostras de SapMgNi-Na (b) e SapMgNi-Ni (c) apresentam $\nu\text{Mg}_2\text{NiOH}$ (B) a 3663cm^{-1} , $\nu\text{MgNi}_2\text{OH}$ (C) a 3648cm^{-1} e $\nu\text{Ni}_3\text{-OH}$ (D) a 3627cm^{-1} como resposta à presença de cátions de Ni na estrutura octaédrica da esmectita.

Figura 8 – Espectro IR para intervalo de $3820\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ de ondulação. As amostras NtFe-Na, NtFeNi-Na e NtFe-Ni são representadas pelas curvas a, b e c, respectivamente. A região de estiramento vibracional dos grupos hidroxila é representada como $\nu\text{Fe}_2^{+3}\text{OH}$ (A) e $\nu\text{Fe}^{+3}\text{Ni-OH}$ (B)

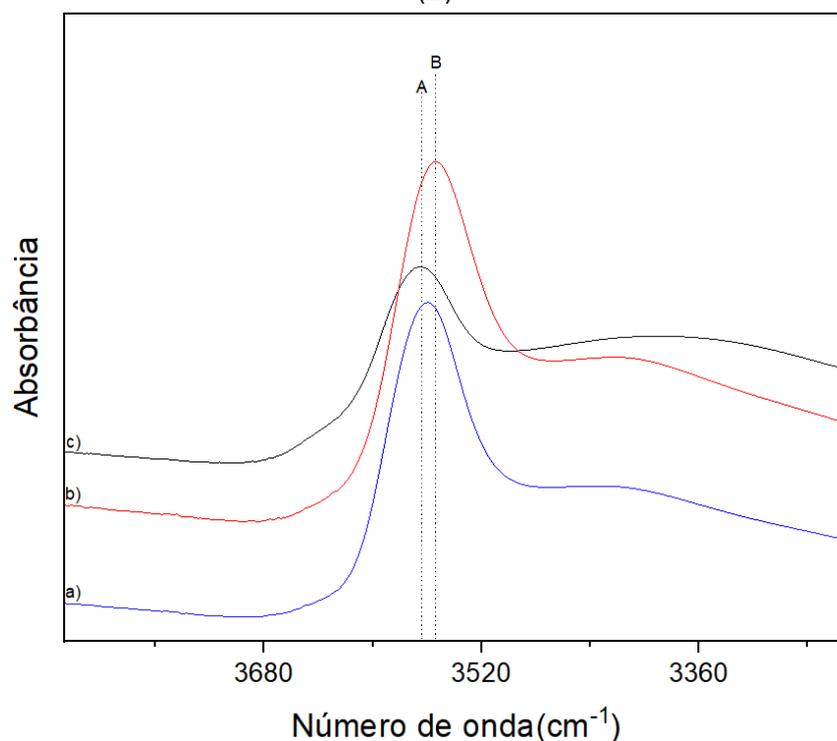
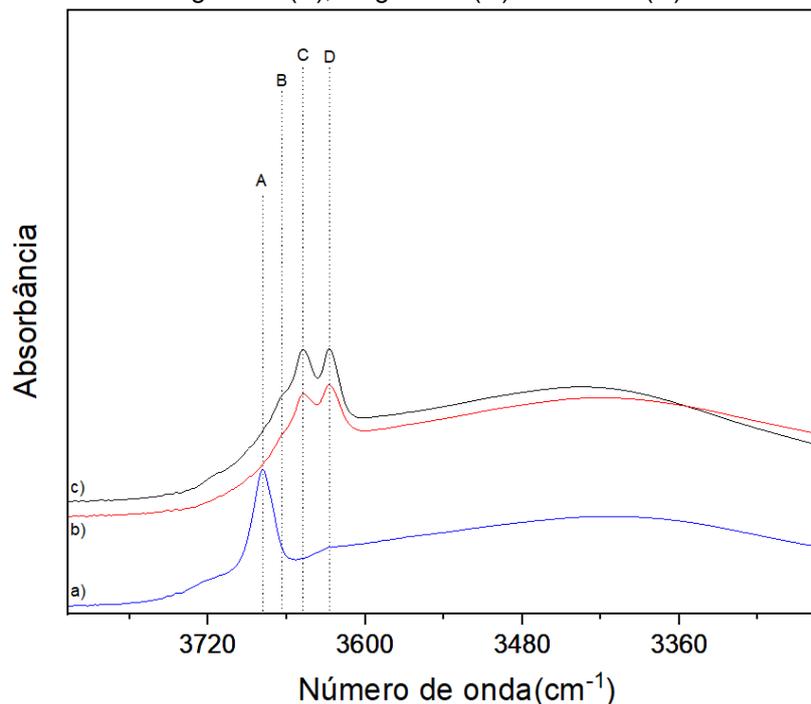


Figura 9 – Espectro IR para intervalo de 3820-3250 cm^{-1} para as amostras SapMg-Ni (a), SapMgNi-Na (b) e SapMgNi-Ni (c). O estiramento vibracional é indicado como $\nu\text{Mg}_3\text{OH}$ (A), $\nu\text{Mg}_2\text{NiOH}$ (B), $\nu\text{MgNi}_2\text{OH}$ (C) e $\nu\text{Ni}_3\text{-OH}$ (D)



Fonte: Próprio Autor (2022).

4.2 Teste de Redução a Temperatura Programada (H_2 -RTP)

Os perfis de H_2 -RTP para os catalisadores naturais e sintetizados estão descritos nas Figuras 10 a 17. As curvas em preto e vermelho para todas as amostras testadas representam as duas metodologias adotadas com um platô de redução a 500°C e 700°C, respectivamente. Para estudar o comportamento da redução do Ni e Fe a partir da esmectita natural AS-ANi3, os perfis de redução em torno de 800°C não estão incluídos porque, como observado na literatura, estão normalmente associados à redução de minerais primários como a anfíbola (actinolita: $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$) ou o piroxena (enstatita: $\text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$) (BARAKA et al., 2021). Para as amostras de argila natural saturada com Na (Figura 10) ou com Ni (Figura 11), os primeiros picos abaixo de 500°C podem representar não apenas massas de NiO fracamente ligadas à estrutura do catalisador (ou seja, cátions permutáveis), mas também a consequente redução de óxidos de ferro a aproximadamente 450-600°C (AKRI et al., 2017; DAZA et al., 2009; LIU et al., 2019). Portanto, os perfis de redução entre 276°C e 500°C para a amostra saturada com cátions Na^+ (Figura 10) mostram uma quantidade similar de moléculas de hidrogênio consumidas em relação a amostra saturada

com Ni na faixa de 302°C e 500°C (Figura 11): 1,18 mmol H₂/g e 1,26 mmol H₂/g, respectivamente.

Figura 10 – Perfil H₂-RTP da amostra AS-ANi3-Na. Mais detalhes podem ser encontrados na seção 3.3

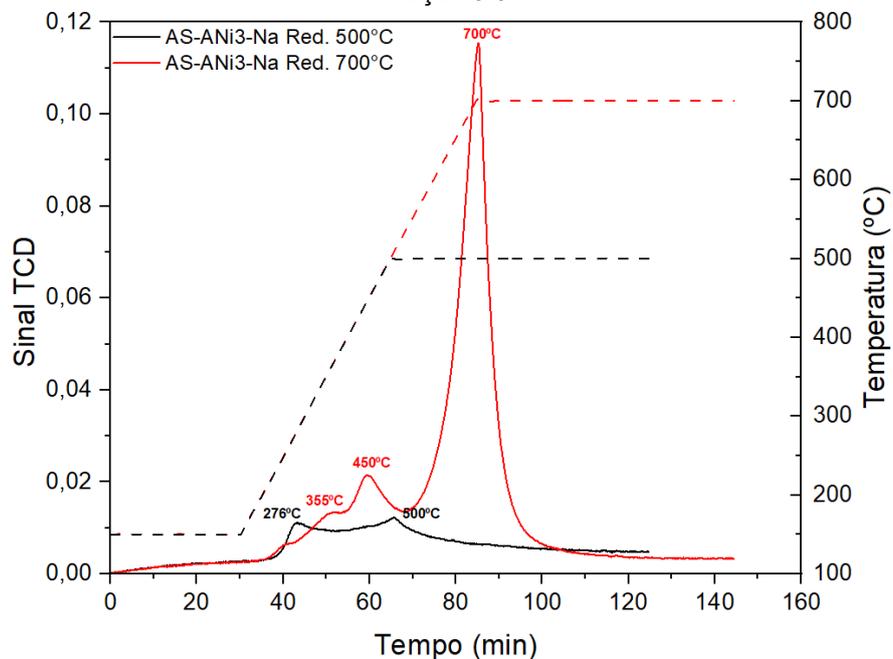
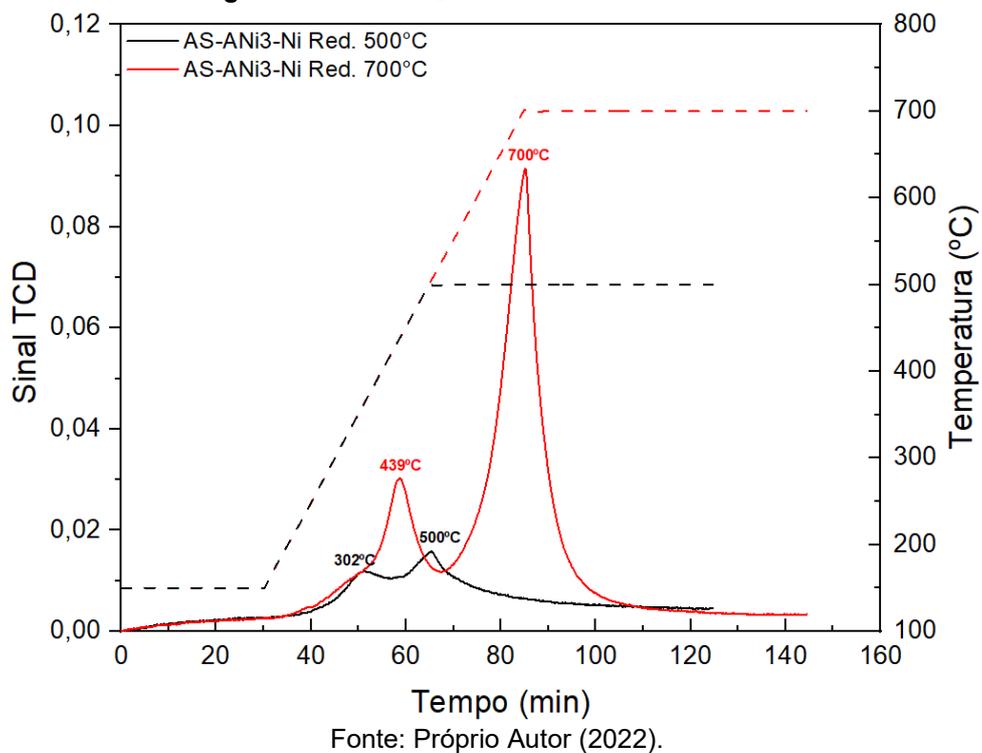


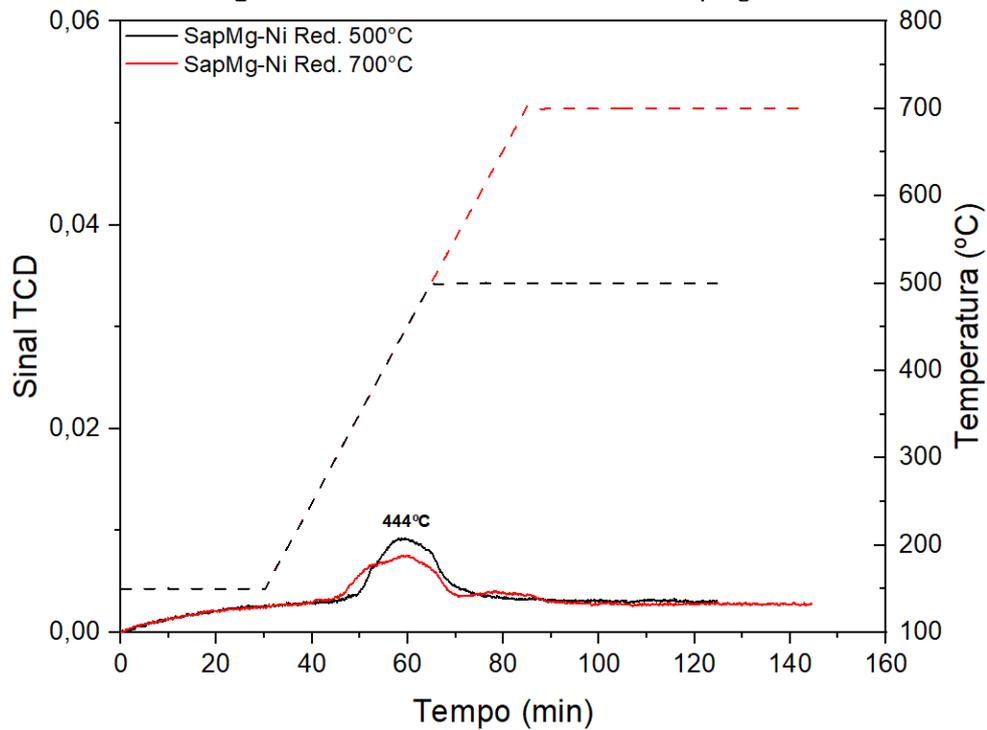
Figura 11 – Perfil H₂-RTP da amostra AS-ANi3-Ni



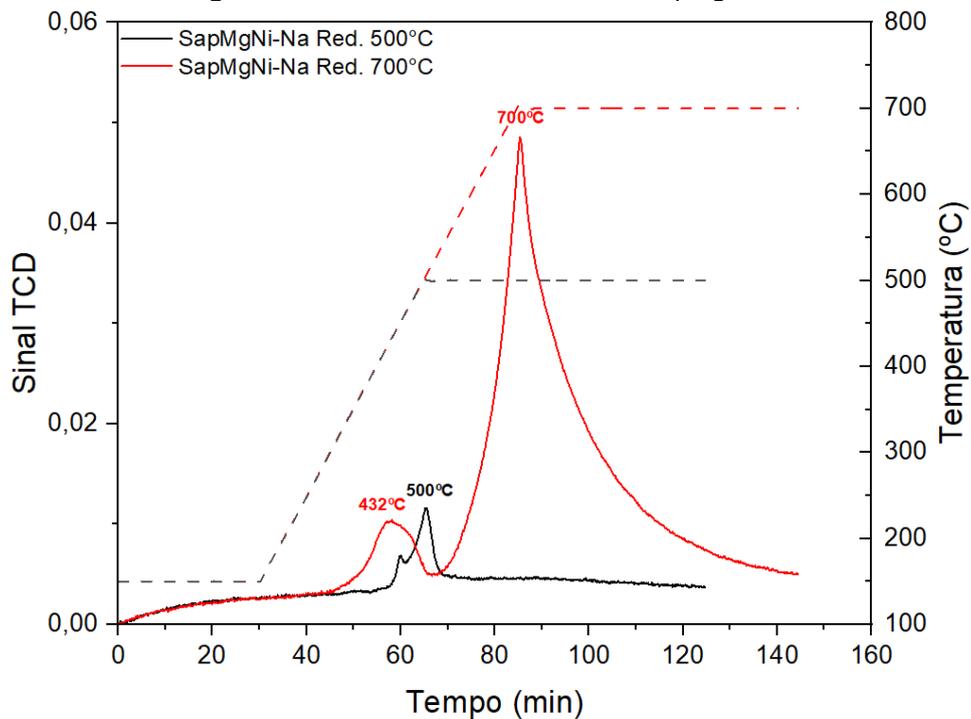
Da mesma forma, a segunda redução após a oxidação das amostras (curva vermelha) para uma faixa semelhante de temperatura apresenta valores

semelhantes de 1,27 mmol H₂/g para a amostra AS-ANi3-Na e 1,29 mmol H₂/g para a amostra AS-ANi3-Ni. Este comportamento entre os perfis H₂-RTP mostra que a metodologia utilizada para modificar os cátions no espaço intercambiável das esmectitas não influencia no comportamento redox das amostras. Finalmente, o último pico relacionado ao consumo de H₂ a 700°C pode ser associado à quantidade significativa das espécies redutoras (Ni e Fe) fortemente ligadas nas folhas octaédricas do mineral argiloso, necessitando maiores temperaturas de redução. Assim, a diferença de consumo de H₂ entre 4,55 mmol H₂/g para AS-ANi3-Na e 3,92 mmol H₂/g para AS-ANi3-Ni pode ser atribuída à maior presença de Fe⁺³ e Ni⁺² na estrutura de minerais primários da argila AS-ANi3-Ni que requer uma temperatura mais alta para ser reduzida à forma metálica (>800 °C).

Amostras de saponita e nontronitas sintéticas foram também verificadas por H₂-TPR, como previsto nas Figuras 12 a 17. Como pode ser observado na Figura 12, os cátions Ni localizados no espaço interfoliar da amostra SapMg-Ni são totalmente reduzidos a 444 °C. Também é interessante notar que após oxidação e novamente submetido a um novo fluxo redutor (curva vermelha), o volume de NiO mostra o mesmo perfil de redução encontrado para a curva preta. Em contraste, o perfil de redução observado na Figura 13 para a amostra SapMgNi-Na mostra uma particularidade nos picos de redução de até 500°C para ambos os perfis: o primeiro ocorre a 500°C, enquanto o segundo é alcançado a 432°C. Esta diferença cinética na redução do níquel presente na estrutura da argila pode ser explicada devido ao desprendimento das moléculas das ligações Mg₂Ni-OH obtidas no primeiro ciclo de redução que é então oxidado e reduzido a temperaturas mais baixas para o segundo ciclo. O pico mais proeminente durante o platô a 700°C nas amostras de SapMgNi-Na confirma a redução da massa de NiO para Ni⁰ presente na estrutura octaédrica da argila, onde cerca de 27 m.% do conteúdo de Ni está localizado (ver Tabela 3). Na Figura 14, a maior presença de níquel para a amostra SapMgNi-Ni estando presente tanto na estrutura octaédrica quanto no espaço interfoliar promove uma menor temperatura para o primeiro pico de redução a 413°C (em contraste aos 500°C obtidos na Figura 13) e um sinal TCD maior para o pico a 700°C quando comparado as outras amostras de saponitas.

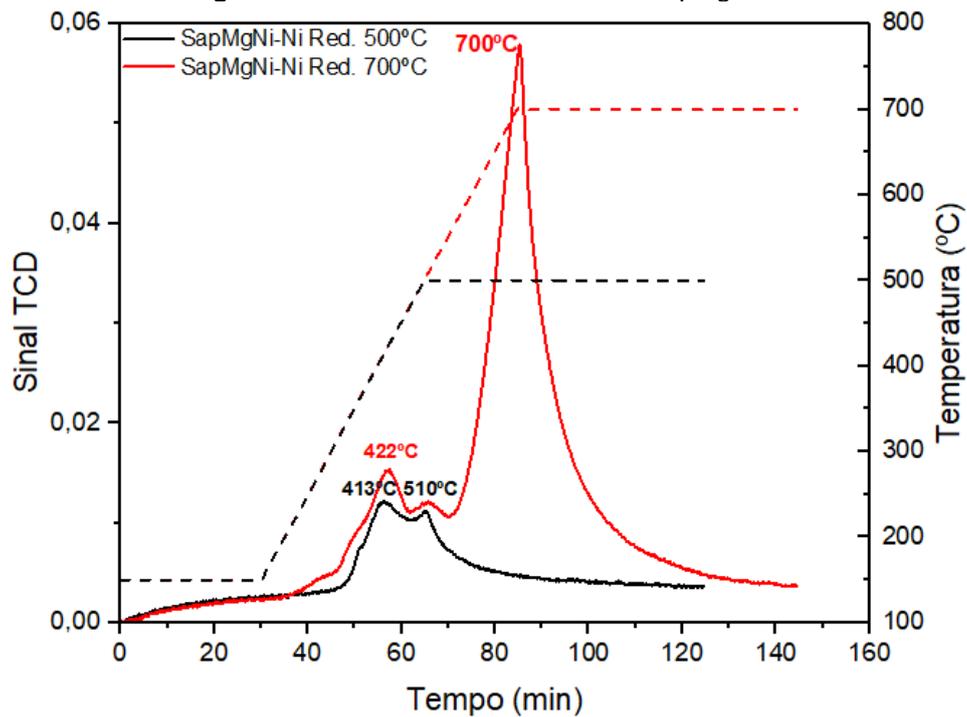
Figura 12 – Perfil H₂-RTP da amostra SapMg-Ni

Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 13 – Perfil H₂-RTP da amostra SapMgNi-Na

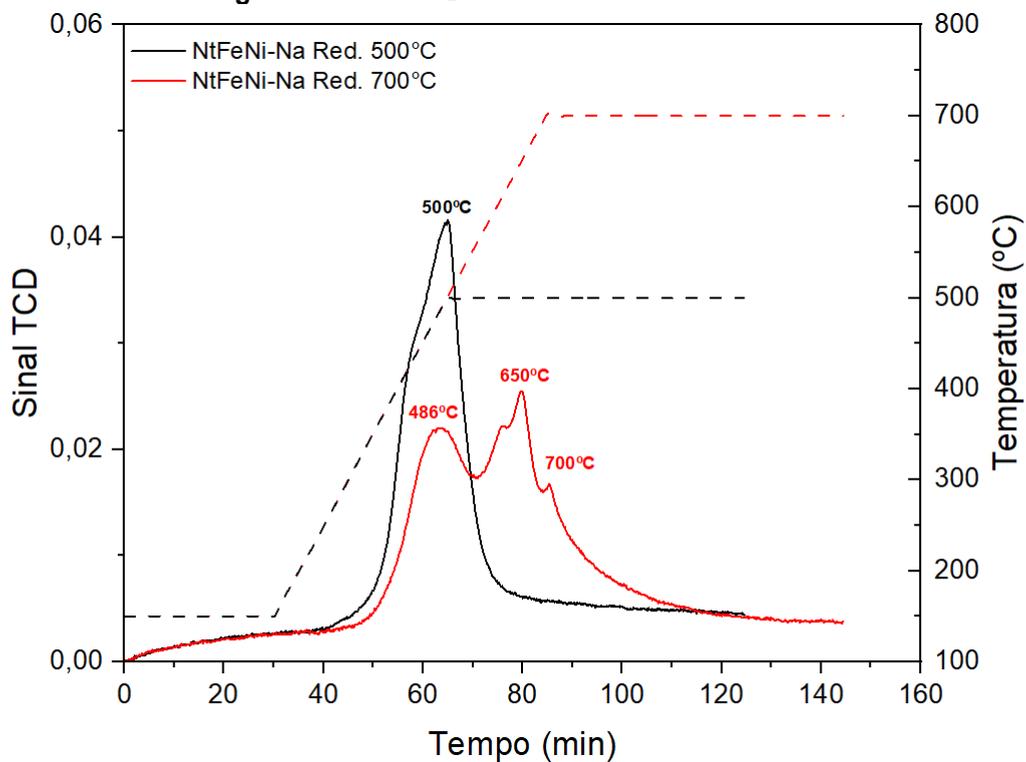
Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 14 – Perfil H₂-RTP da amostra SapMgNi-Ni

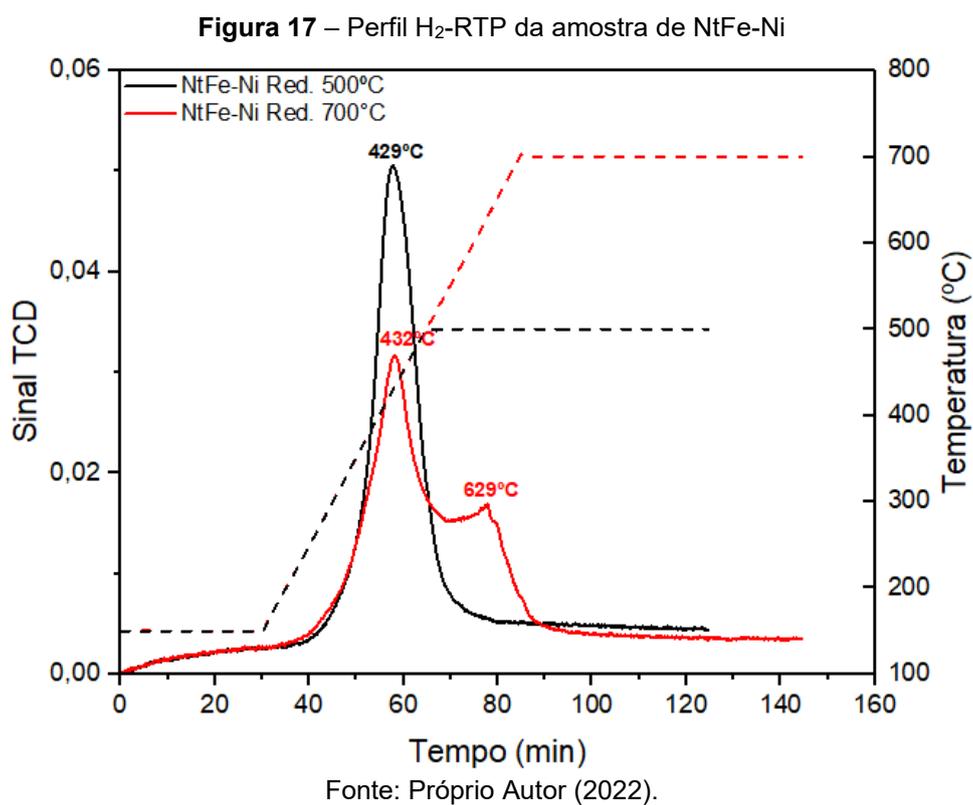
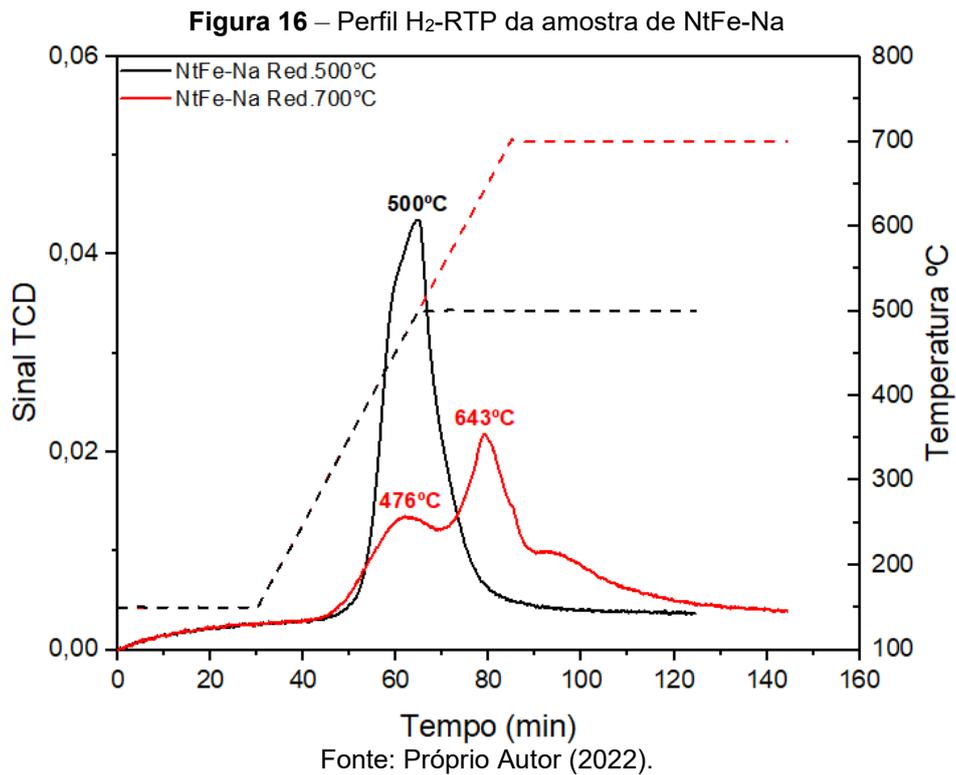


Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 15 – Perfil H₂-RTP da amostra de NtFeNi-Na



Fonte: Próprio Autor (2022).



A fim de observar as interações dos íons Fe^{+3} e Ni^{+2} na estrutura de argila mineral, a amostra modelo de NtFeNi-Na foi submetida ao teste de redução, como visto na Figura 15. Ao invés da redução das espécies de NiO observada na região octaédrica, a redução das espécies de Fe_2O_3 apresenta um

mecanismo de duas etapas ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$) que impede a total reoxidação da massa de íons Fe e sua susceptível redução, como foi observado para as amostras de saponita. Assim, o pico a 500°C é decomposto em três ombros menores a 486°C , 650°C e 700°C , que estão relacionados a diferentes etapas de redução do ferro que ocorrem paralelamente à redução do níquel octaédrico. Comportamento semelhante é observado na Figura 16, no qual a reoxidação e redução da amostra NtFe-Na (cuja argila tem apenas os íons de Fe redutíveis a essa faixa de temperatura) apresenta dois picos de consumo de hidrogênio, um a 476°C e outro a 643°C , evidenciando as diferentes etapas de redução dos íons de Fe após a oxidação parcial do elemento. De outro modo, com moléculas de níquel no espaço interfoliar da argila, o pico de redução a 432°C da amostra NtFe-Ni para a curva vermelha apresenta-se mais homogêneo e com mesma cinética de redução da curva em preto na Figura 17. Além disso, a redução do níquel interfoliar a aproximadamente 430°C também ocorre para a saponita SapMg-Ni (Figura 12), evidenciando um padrão de redução desse elemento, que independe do tipo de esmectita.

4.3 Performance Catalítica

A partir desse tópico, serão estudadas as atividades catalíticas de apenas algumas das argilas estudadas até então: a argila natural AS-ANi3-Na, as saponitas sintéticas SapMgNi-Na e SapMg-Ni e a nontronita sintética NtFeNi-Na. Para essas escolhas, levou-se em conta apenas as amostras que tinham níquel em sua composição (excluindo-se a amostra NtFe-Na) e as diferentes localizações do Ni⁺² na argila, ora octaédrico, ora interfoliar (amostras SapMgNi-Na e SapMg-Ni, respectivamente). Argilas com níquel presente nas duas estruturas da argila foram desconsiderados para o teste catalítico, visto que a saturação desse elemento (adição de moléculas de Ni no espaço interfoliar) não representou aumento significativo de presença em massa do elemento como observado na Tabela 3. Por fim, a nontronita NtFeNi-Na foi a única das nontronitas a ser estudada visto a possibilidade de interação dos íons de Fe e Ni na região octaédrica da amostra, que será discutida a seguir.

4.3.1 Atividade catalítica da amostra AS-ANi3-Na

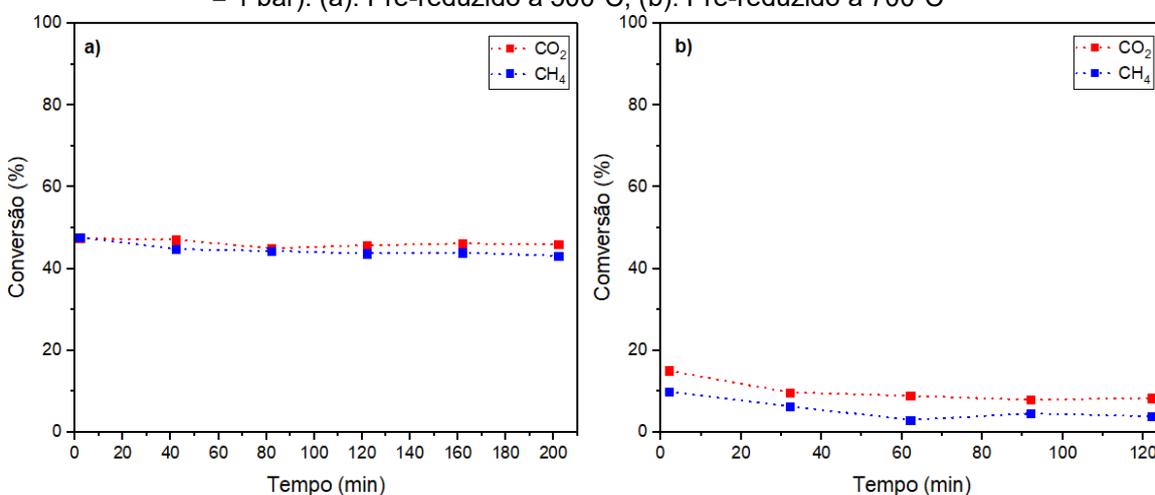
A atividade catalítica da argila AS-ANi3-Na na reação RSM é observada na Figura 18. Para entender a influência da temperatura de redução no comportamento do mineral catalítico, a amostra saturada com íons Na⁺ foi previamente reduzida *in situ* a 500°C (Figura 18a) ou 700°C (Figura 18b). A pré-redução a 500°C seguida por RSM a 800°C mostrou conversões máximas de 47,7% de CH₄ e 47,4% de CO₂ após os primeiros 5 minutos de reação, atingindo 43,2% e 45,9% de conversão, respectivamente, ao final de 3 horas. Esses valores foram próximos aos obtidos na literatura sobre o catalisador AS-ANi3 e sob condições de reação similares ($X_{CH_4} = 29\%$ e $X_{CO_2} = 44\%$) (BARAKA et al., 2021). Além disso, para o catalisador em estudo, a maior conversão do CO₂ em relação ao CH₄ pode ser atribuída à reação reversível água-gás (RWGS) (Eq.3), o qual é confirmado pela relação de vazão H₂/CO menor que 1 ($H_2/CO = 0,66$) (Eq.8).

Diferente do que é observado na Figura 18a, o teste catalítico da amostra pré-reduzida a 700°C (Figura 18b) seguido pela RSM a 800°C mostrou baixas conversões, com 3,9% CH₄ e 8,37% CO₂ após 2 horas de reação. A relação H₂/CO aproxima-se de 0 enquanto a vazão máxima de H₂ é de 0,87 ml/min, extremamente baixa em comparação com a obtida para a redução a

500°C (18,60 ml/min). Este comportamento pode ser explicado devido ao aparecimento da liga Fe-Ni a altas temperaturas de redução (>700°C), o que pode tornar os cátions Ni inativos para a reação RSM (BARAKA et al., 2021; Mano et al., 2019). Além disso, a estrutura mineral do catalisador pode ser destruída a altas temperaturas, tornando difícil acesso ao sítio ativo da amostra para a mistura de gás reagente (BARAKA et al., 2021).

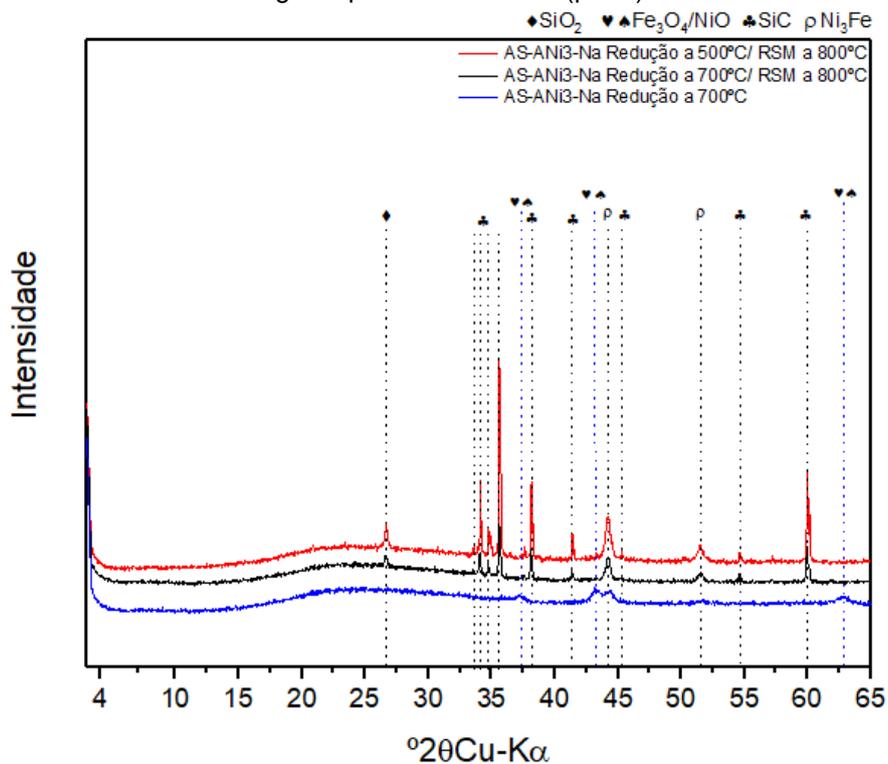
Com o objetivo de assimilar a influência da formação da liga Fe-Ni, os padrões de DRX das amostras AS-ANI3-Na reduzidos a 700°C e após testes catalíticos a 800°C para ambas as temperaturas de redução *in situ* são apresentados na Figura 19. Os picos correspondentes aos elementos SiO₂ (Quartzo) e SiC (Carbeto de Silício) estão presentes somente nas amostras após os testes catalíticos, pois estes componentes são adicionados ao catalisador no momento da reação (ver seção 3.4). Além disso, os picos relacionados à presença das espécies Fe₃O₄ e NiO nos ângulos 37,2°, 43,3° e 62,9° para a amostra reduzida confirmam a presença de minerais primários não-reduzidos ricos em Fe e Ni, tais como piroxênio e anfíbola. Finalmente, os picos a 44,2° e 51,5° estão relacionados à presença da liga metálica Ni₃Fe e estão presentes em todas as três amostras. Em mais detalhes, é possível observar os picos do níquel metálico (Ni) próximos aos picos referentes ao Ni₃Fe na Figura 20. A ausência do pico fundamental S(001) nas amostras confirma a quebra da estrutura da esmectita.

Figura 18 – Desempenho catalítico da amostra AS-ANI3-Na em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar). (a): Pré-reduzido a 500°C; (b): Pré-reduzido a 700°C



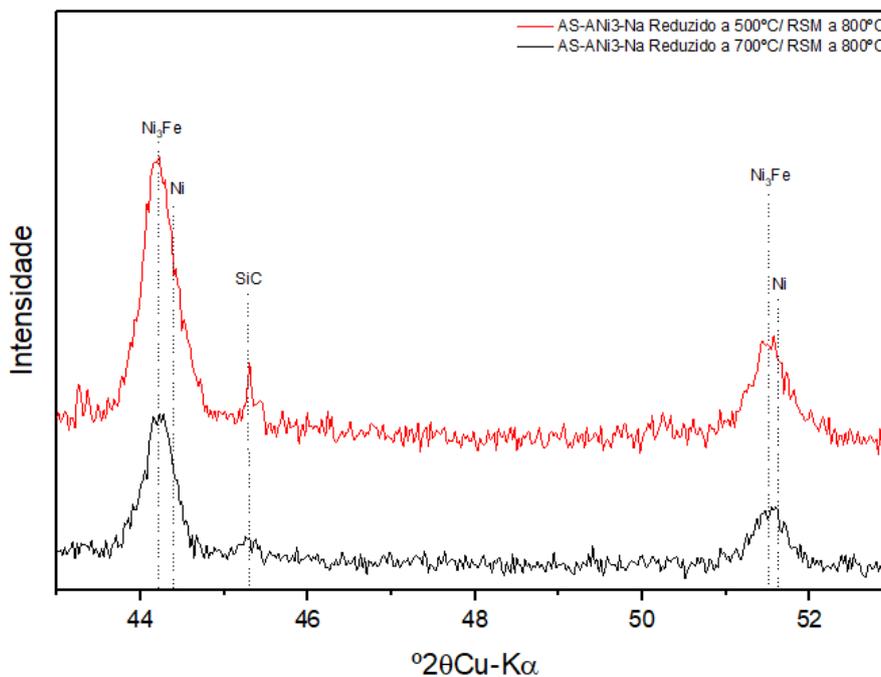
Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 19 – Padrões DRX da amostra AS-ANi3-Na Reduzido a 700°C (azul); AS-ANi3-Na pré-reduzido a 500°C, seguido por RSM a 800°C (vermelho); e AS-ANi3-Na pré-reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (preto)



Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 20 – Padrões DRX da amostra AS-ANi3-Na pré-reduzida a 500°C seguido por RSM a 800°C (vermelho) e AS-ANi3-Na pré-reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (preto)



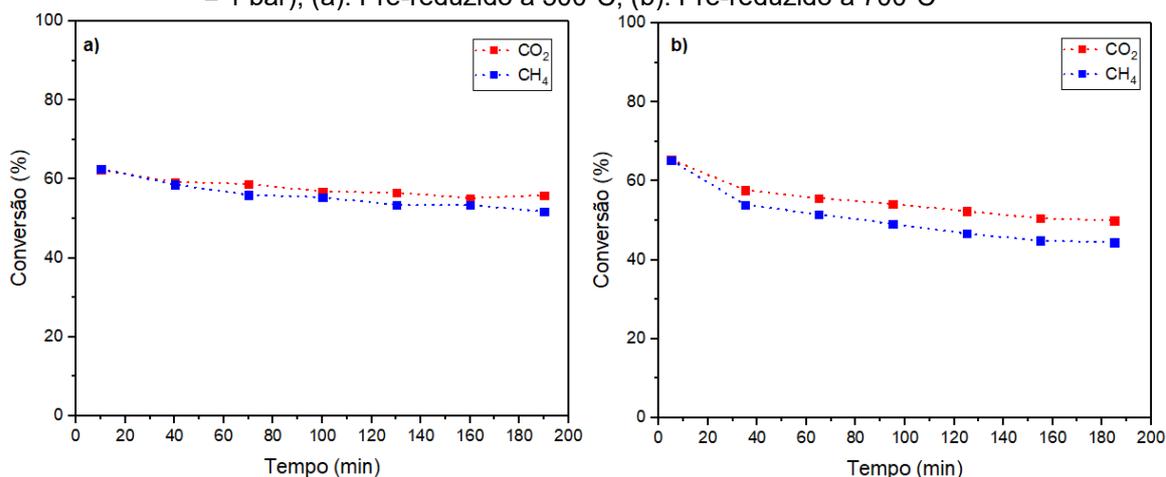
Fonte: Próprio Autor (2022).

4.3.2. Atividade catalítica das argilas do tipo saponitas

Para entender a atividade catalítica dos íons Ni na estrutura octaédrica e no espaço interfoliar da argila (cátions permutáveis), as reações de RSM foram realizadas com SapMgNi-Na e SapMg-Ni, e os resultados estão descritos nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Primeiramente, os resultados encontrados para a catálise na RSM para as temperaturas de pré-redução da amostra SapMgNi-Na a 500°C (Figura 16a) e a 700°C (Figura 16b) descrevem uma atividade catalítica similar, na qual a temperatura de redução não influencia no desempenho da reação, diferente do que foi observado para a amostra AS-ANi3-Na. Após 3 horas de reação, as saponitas ricas em Ni mostraram uma desativação significativa para a conversão CH₄, que passou de 62,7% para 51,82% para a pré-redução a 500 °C (Figura 17a) e de 65,3% para 44,5% para 700°C de pré-redução (Figura 17b). Similar às argilas naturais, os íons Ni na estrutura octaédrica mostraram uma predisposição para favorecer reações RWGS, com uma relação molar H₂/CO de 0,63 (a) e 0,62 (b).

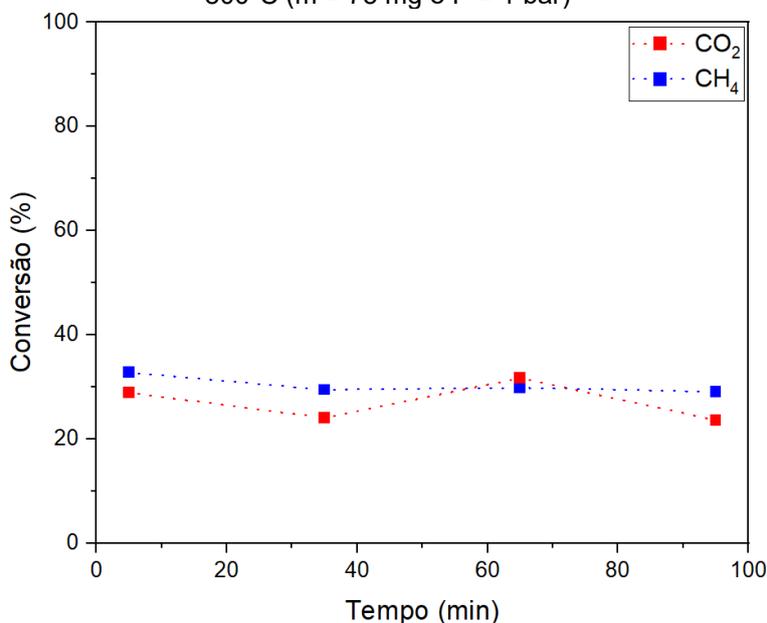
Em relação à amostra de SapMg-Ni, o teste catalítico foi estudado apenas com a argila pré-reduzida a 500°C (Figura 22), visto que o teste de redução da Figura 12 só apresentou picos de redução nessa faixa de temperatura, tornando desnecessário a catálise após redução a 700°C. A presença de cátions de Ni permutáveis em uma proporção de apenas 2,6 m.% (ver Tabela 3) foi suficiente para atingir $X_{CH_4} = 32,80\%$ e $X_{CO_2} = 28,92\%$ nos primeiros 5 minutos de reação. Após 90 minutos, a amostra manteve a maior atividade catalítica para a conversão de metano em relação à conversão do CO₂, apresentando, assim, um comportamento catalítico diferente das outras amostras testadas.

Figura 21 – Desempenho catalítico da amostra SapMgNi-Na em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar); (a): Pré-reduzido a 500°C; (b): Pré-reduzido a 700°C



Fonte: Próprio Autor (2022).

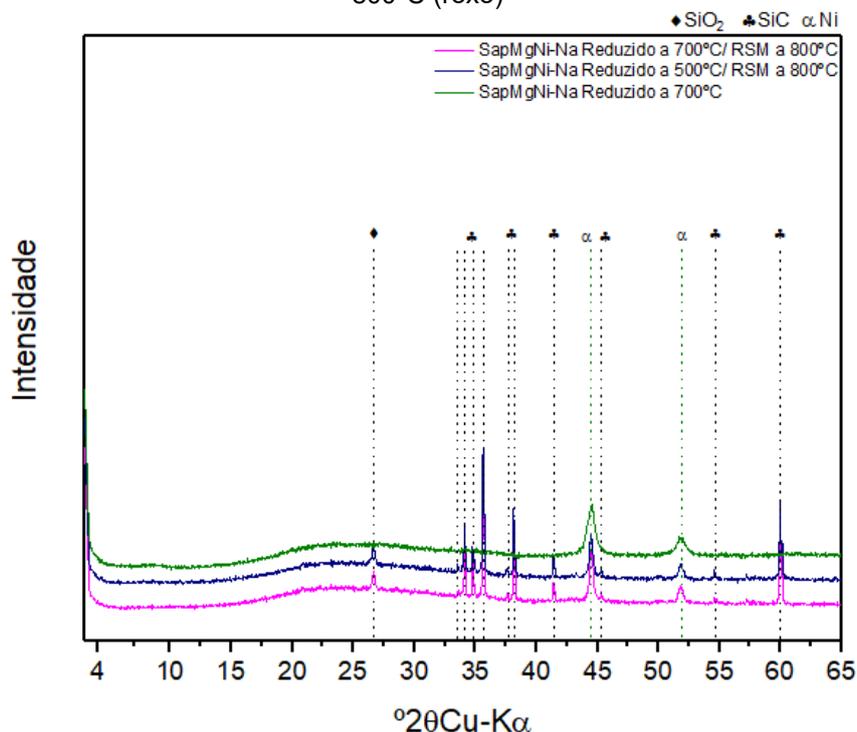
Figura 22 – Desempenho catalítico da amostra SapMg-Ni pré-reduzida a 500°C em RSM a 800°C (m = 75 mg e P = 1 bar)



Fonte: Próprio Autor (2022).

A Figura 23 mostra os padrões DRX não só das amostras SapMgNi-Na reduzidas a 700°C como também após testes catalíticos a 800°C para ambas as temperaturas de pré-redução *in situ* de 500°C e 700°C. Como também observado na Figura 19, os picos referentes ao quartzo e ao carboneto de silício são padrões para todas as amostras utilizadas nas reações de RSM para este estudo. Os picos atribuídos a Ni metálico correspondem aos ângulos 44,5° e 51,8°, estando presente em todas as três amostras.

Figura 23 – Padrões DRX do SapMgNi-Na Reduzido a 700°C (verde); AS-ANi3-Na Reduzido a 500°C, seguido por RSM a 800°C (azul); e AS-ANi3-Na Reduzido a 700°C, seguido por RSM a 800°C (roxo)



Fonte: Próprio Autor (2022).

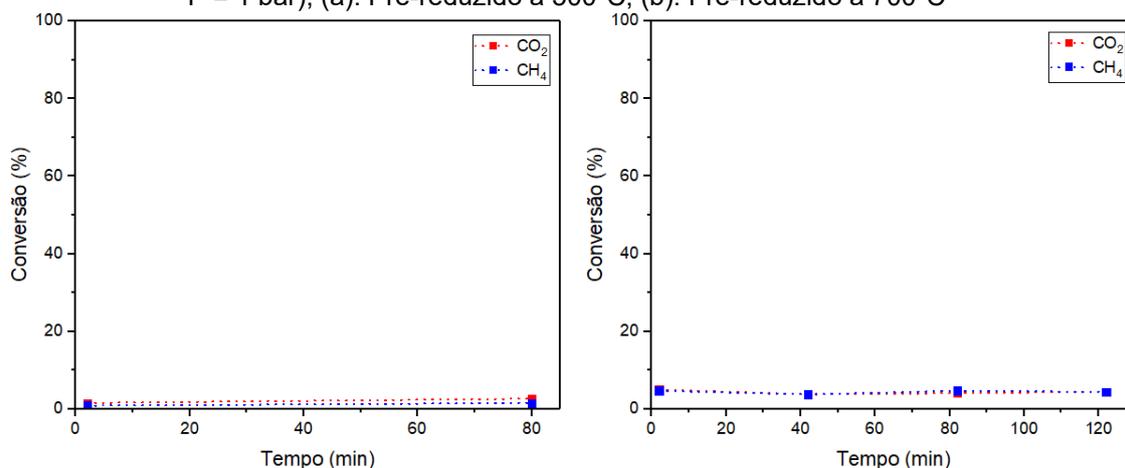
4.3.3. Atividade catalítica das argilas do tipo nontronita rica em Fe e Ni

As esmectitas bimetálicas contendo Fe e Ni na estrutura octaédrica foram utilizadas como catalisadores para a RSM com o objetivo de estudar a possível relação entre a baixa atividade catalítica e a formação de ligas metálicas. Como mostrado na Figura 24, independentemente da temperatura de redução utilizada para este catalisador, as conversões do metano e do dióxido de carbono foram quase nulas. A 700°C, as conversões permaneceram estáveis entre $X_{\text{CH}_4} = 4,41\%$ e $X_{\text{CO}_2} = 4,44\%$ após duas horas de reação. Essa inatividade do catalisador pode ser entendida observando-se a Figura 25. A conversão após 80 minutos e o rendimento de H₂ e CO em mol/mol de CH₄ calculados com o auxílio das equações 9 e 10 para todas as amostras estudadas podem ser consultadas na Tabela 4.

Ao contrário das argilominerais observadas anteriormente, a redução seguida pela reação de RSM a 800°C para amostras de NtFeNi-Na proporcionou a formação de faialite, um mineral rico em ferro de fórmula Fe₂SiO₄, como observado nos ângulos 31,7°, 34,1°, 35° e 43,7°. Como descrito na literatura, a presença de óxidos de magnésio e de faialite pode cobrir parcial ou totalmente

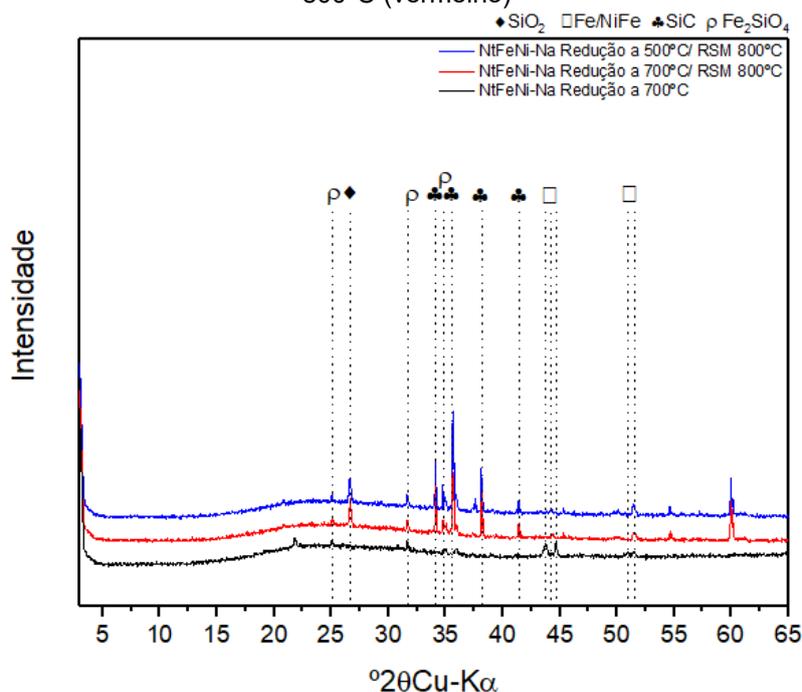
os sítios ativos das espécies NiO, impossibilitando a catálise reacional (KOIKE et al., 2013; LIU et al., 2019). Além disso, o possível aparecimento de diferentes ligas metálicas entre Ni e Fe não pode ser rejeitado: a baixa cristalinidade das amostras após altas temperaturas torna difícil a diferenciação dos picos relacionados ao ferro metálico e sua liga formada com o níquel (Fe_xNi_y), como observados nos ângulos $47,3^\circ$ e $51,5^\circ$ para a amostra de NtFeNi-Na e a $44,3^\circ$ e $51,5^\circ$ para as amostras após a RSM.

Figura 24 – Desempenho catalítico da amostra de NtFeNi-Na em RSM a 800°C ($m = 75\text{ mg}$ e $P = 1\text{ bar}$); (a): Pré-reduzido à 500°C ; (b): Pré-reduzido a 700°C



Fonte: Próprio Autor (2022).

Figura 25 – Padrões DRX do NtFeNi-Na Reduzido a 700°C (preto); NtFeNi-Na Reduzido a 500°C , seguido por RSM a 800°C (azul); e NtFeNi-Na Reduzido a 700°C , seguido por RSM a 800°C (vermelho)



Fonte: Próprio Autor (2022).

Tabela 4 – Resultados obtidos relacionados à atividade catalítica após 80 minutos de reação para todas as amostras estudadas. * reações não realizadas.

		AS-ANi3-Na	SapMgNi-Na	SapMg-Ni	NtFeNi-Na	
Pré-Redução à 500 °C	Conversão (%)	CH₄	44,38	55,43	29,10	1,55
		CO₂	45,00	56,89	23,66	2,66
	Rendimento (mol/mol CH₄)	H₂	0,53	0,60	0,42	0
		CO	0,79	0,92	0,56	0
Pré-Redução à 700 °C	Conversão (%)	CH₄	4,58	49,11	*	4,73
		CO₂	7,91	54,19	*	4,11
	Rendimento (mol/mol CH₄)	H₂	0	0,67	*	0
		CO	0,14	1,02	*	0

Fonte: Próprio Autor (2022).

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho teve como objetivo descobrir as possíveis interações entre os cátions de Fe e Ni na estrutura octaédrica da esmectita presente nos minérios de níquel laterítico de Niquelândia-GO. Para este fim, 6 modelos de argilas foram sintetizados e diferenciados um do outro pela presença ou ausência de íons de Fe ou Ni na estrutura octaédrica. Além disso, a troca de íons na região da camada intermediária foi garantida pela metodologia de saturação dos íons de Na e Ni, de forma a expandir os estudos de influência aos íons permutáveis (cátions presentes no espaço interfoliar da argila). Com os testes de redução (H_2 -RTP) realizados, é possível afirmar que os picos de redução a temperaturas de $500^\circ C$ podem estar relacionados ao aparecimento das primeiras massas de NiO reduzidos não pertencentes a estrutura octaédrica das amostras e aos primeiros ciclos de redução do ferro. Além disso, foi observado que a temperatura de pré-redução do catalisador influencia significativamente o rendimento da reação de RSM somente quando o catalisador apresenta Fe^{+3} em sua estrutura: para a argila natural, a redução de $700^\circ C$ torna o catalisador inativo para RSM. Por outro lado, os diferentes catalisadores de Ni-saponita apresentaram atividade catalítica mesmo estando a massa de níquel localizado apenas no espaço entre camadas da estrutura (como no caso do catalisador sintético SapMg-Ni), ainda que representasse menos de 3 m.% da amostra.

Os baixos rendimentos observados na Tabela 4 podem ser explicados devido a reação de RWGS reduzir a quantidade de mols de gás hidrogênio na mistura gasosa dos produtos, distanciando a razão de mols de H_2 por mol de CH_4 do equilíbrio termodinâmico da reação (1,6 ou 1,8 mol/mol CH_4) (Baraka et al., 2021). Além disso, como observado em Baraka et al. (2021), a diminuição da vazão gasosa dos reagentes de 87,5 (utilizada neste trabalho) para 43,7 ml/min tem como efeito direto o aumento as conversões catalíticas do CH_4 e do CO_2 devido ao maior do tempo de contato dos reagentes com o catalisador (Baraka et al., 2021). Essa metodologia poderia incrementar substancialmente em maiores atividades catalíticas e conseqüentemente em razões maiores de rendimento para a mistura de gases no produto.

Com relação às amostras ricas em ferro, a formação de faielite pode explicar a completa desativação do catalisador para esta reação. Além disso, as

ligas metálicas formadas por Ni e Fe observadas por DRX para a amostra AS-ANi3-Na também podem tornar o catalisador inativo, uma vez que esta formação metálica é referenciada na literatura para reações de metanação (reação inversa a estudada no presente trabalho). Por outro lado, a liga de Ni-Fe também está presente na argila AS-ANi3-Na pré-reduzida a 500°C; tal amostra apresentou uma conversão do metano de aproximadamente 44,38%. Mesmo com a presença da liga metálica, esta atividade catalítica pode ser explicada pela composição química heterogênea da argila natural, que pode evitar o "envenenamento" do níquel reduzido pela massa octaédrica de ferro. Tais explicações só podem ser confirmadas utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão e caracterizações *in situ* durante o estágio de redução da amostra e serão objeto de futuras discussões e pesquisas.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, Bawadi; ABD GHANI, Nur Azeanni; VO, Dai-Viet. Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts. **J. Clean. Prod.**, [s.l.], v.162, p.170–185, set. 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.176>. Acesso em: 20 nov. 2022.

ABDULRASHEED, Abdulrahman et. al. A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renew. Sustain. Energy Rev.**, [s.l.], v.108, p.175–193, jun. 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054. Acesso em: 20 nov. 2022.

ADELEKE, Adekunle Akanni et al. Sustainability of multifaceted usage of biomass: A review. **Heliyon**, [s.l.], v.7, set. 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021. e08025>. Acesso em: 20 nov. 2022.

AKRI, Mohcin et al. Atomically dispersed nickel as coke-resistant active sites for methane dry reforming. **Nat. Commun.**, [s.l.], v.10, p.1–10, nov. 2019, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12843-w>. Acesso em: 20 nov. 2022.

AMEUR, Hachmi et al. When did global warming start? A new baseline for carbon budgeting. **Economic Modelling**, [s. l.], v. 116, p. 106005, set. 2022, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.econmod.2022.106005>. Acesso em: 15 dez. 2022.

ASENCIOS, Yvan; ASSAF, Elisabete. Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content. **Fuel Process. Technol.**, [s.l.], v. 106, p. 247–252, fev. 2013, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.004>. Acesso em: 20 nov. 2022.

AZIZ, Muhammad Arif et al. Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO₂ activation in dry reforming of methane: A short review. **Catal. Sci. Technol.**, [s.l.], v. 10, p. 35–45, nov. 2019, DOI: <https://doi.org/10.1039/c9cy01519a>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BARAKA, S. et al. Catalytic performances of natural Ni-bearing clay minerals for production of syngas from dry reforming of methane. **J. CO₂ Util.**, [s.l.], v. 52, p.101696, out. 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101696>. Acesso em: 20 nov. 2022.

BARON, Fabien et al. Influence of aqueous Si and Fe speciation on tetrahedral Fe(III) substitutions in nontronites: A clay synthesis approach. **Clays Clay Miner.**, [s.l.], v. 64, p. 230–244, jun. 2016, DOI: doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640309. Acesso em: 20 nov. 2022.

BITTER, Johannes Hendrik, SESHAN, Kulathuier, LERCHER, Johannes. Mono and bifunctional pathways of CO₂/CH₄ reforming over Pt and Rh based catalysts. **J. Catal.**, [s.l.], v.176, p. 93–101, maio 1998, DOI: doi.org/10.1006/jcat.1998.2022. Acesso em: 20 nov. 2022.

BRADFORD, Michael, VANNICE, Albert. The role of metal-support interactions in CO₂ reforming of CH₄. **Catal. Today.**, [s.l.], v. 50, p. 87–96, abr. 1999, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00465-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00465-9). Acesso em: 20 nov. 2022.

DJINOVIĆ, Petar et al. Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts. **Appl. Catal. B Environ.**,

[s.l], v. 125, p. 259-270, ago. 2012, DOI: doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.049. Acesso em: 20 nov. 2022.

DRY, Mark. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catal. Today.**, [s.l], v. 71, p. 227–241, jan. 2002, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9). Acesso em: 20 nov. 2022.

ELSAYED, Nada et al. Low temperature dry reforming of methane over Pt-Ni-Mg/ceria-zirconia catalysts. **Appl. Catal. B Environ.**, [s.l], v. 179, p. 213–219, dez. 2015, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.021>. Acesso em: 20 nov. 2022.

ERDOHELYI, András, FODOR, Krisztina, SOLYMOSI, Frigyes. Reaction of CH₄ with CO₂ and H₂O over supported Ir catalyst. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, [s.l], v. 107, p. 525–530, 1997, DOI: [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(97\)80385-0](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(97)80385-0). Acesso em: 20 nov. 2022.

ERTL, Gerhard. Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture). **Angew. Chem.**, [s.l], v. 47, p. 3524–3535, abril 2008, DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200800480>. Acesso em: 15 dez. 2022.

FERREIRA-APARICIO, Paloma et al. Mechanistic aspects of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Appl. Catal. A Gen.**, [s.l], v. 202, p. 183–196, ago. 2020, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00525-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00525-1). Acesso em: 20 nov. 2022.

HOU, Zhaoyin et al. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **Int. J. Hydrogen Energy**, [s.l], v. 31, p. 555–561, abr. 2006, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.010>. Acesso em: 20 nov. 2022.

IPCC. Climate Change 2013: **The Physical Science Basis**. In: Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). Cambridge University Press, Cambridge, 2013. Acesso em: 20 nov. 2022.

IPCC-SR15. **Summary for Policymakers**. In: Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, pp. 3-24. DOI:10.1017/9781009157940.001. Acesso em: 20 nov. 2022.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")**. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Disponível em: <https://goldbook.iupac.org>. Acesso em: 15 dez. 2022.

IWASA, Nobuhiro; TAKIZAWA, Masanori; ARAI, Masahiko. Preparation and application of nickel-containing smectite-type clay materials for methane reforming with carbon dioxide. **Appl. Catal. A Gen.**, [s.l], v. 314, p. 32–39, out. 2006, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.07.026>. Acesso em: 20 nov. 2022.

JAHANGIRI, Hessam, et al. A Review of Advanced Catalyst Development for Fischer–Tropsch Synthesis of Hydrocarbons from Biomass Derived Syn-Gas. **Catal. Sci. Technol.** [s.l.], v.4, p. 2210-2229, ago. 2014, DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cy00327f>. Acesso em: 15 dez. 2022.

KAWI, Sibudjing; YAO, Y.Z. Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: Synthesis, characterization, and catalysis. **Microporous Mesoporous Mater.**, [s.l.], v. 33, p. 49–59, dez. 1999, DOI: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00122-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00122-5). Acesso em: 20 nov. 2022.

KOIKE, Mitsuru et al. Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas. **Fuel**, [s.l.], v.103, p. 122-129, jan. 2013, DOI: doi.org/10.1016/j.fuel.2011.04.009. Acesso em: 20 nov. 2022.

KUMAR, Krishna Jaiswal et al. Renewable and sustainable clean energy development and impact on social, economic, and environmental health. **Energy Nexus**, [s.l.], v. 7, p. 100118, set. 2022, DOI: doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100118. Acesso em: 20 nov. 2022.

KUMAR, N.; SPIVEY, J. J. Direct Conversion of Syngas to Chemicals Using Heterogeneous Catalysts. **Elsevier**, [s. l.], v.4, p. 605-610, dez. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10250-7>. Acesso em: 22 dez. 2022.

Labinger, Jay; Bercaw, John. Understanding and exploiting C-H bond activation. **Nature**, [s.l.], v. 417, p. 507–514, DOI: <https://doi.org/10.1038/417507a>. Acesso em: 20 nov. 2022.

LI, Yanan et al. Ni supported on natural clay of palygorskite as catalyst for dry reforming of methane: Thermodynamic analysis and impacts of preparation methods. **Int. J. Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 47, jun. 2022, p. 20851–20866, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.195>. Acesso em: 20 nov. 2022.

LIU, Hongrui et al. Natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane: On the effect of support promotion (La, Al, Mn). **Int. J. Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 4, p. 246–255, jan. 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.004. Acesso em: 20 nov. 2022.

MANO, Eliana et al. Ni-smectitic ore behaviour during the Caron process. **Hydrometallurgy**, [s.l.], v. 186, p. 200–209, jun. 2019, DOI: doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.010. Acesso em: 20 nov. 2022.

MANO, Eliana et al. Mineralogical characterization of Ni-bearing smectites from Niquelândia, Brazil. **Clays Clay Miner.**, [s.l.], v. 62, p. 324–335. DOI: doi.org/10.1346/CCMN.2014.0620406. Acesso em: 20 nov. 2022.

MAITLIS, Peter. Other industrially important syngas reactions. In: MAITLIS, Peter; KLERK, Arno. **Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks**. Weinheim, AL: Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 131–148. Acesso em: 20 dez. 2022.

MUNSIF, Rabia et al. Industrial Air Emission Pollution: Potential Sources and Sustainable Mitigation" In VISKUP, Richard. **Environmental Emissions**,

London: Ed. IntechOpen, 2021. Acesso em: 20 nov. 2022.

NAKAMURA, Junji et al. Role of support in reforming of CH₄ with CO₂ over Rh catalysts. **Catal. Letters**, [s.l.] v. 25, p. 265–270, set. 1994, DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00816306>. Acesso em: 20 nov. 2022.

OLIVEIRA, Nelson. Inovação e produção na química fina. **Quim. Nova**, [s.l.], v. 28, Suplemento, p. 79-85, dez. 2005, DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000700015>. Acesso em: 20 dez. 2022.

PAKHARE, Devendra; SPIVEY, James. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 43, p. 7813–7837, fev. 2014, DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cs60395d>. Acesso em: 20 nov. 2022.

RAUCH, Reinhard.; HRBEK, Jitka.; HOFBAUER, Hermann. Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas. **Wiley Interdis. Rev.: Energy and Environment**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 343–362, ago. 2014, DOI : <https://doi.org/10.1002/wene.97>. Acesso em: 15 dez. 2022.

Rostrup-Nielsen, Jens et al. Syngas in perspective. **Catal. Today**, [s.l.], v. 71, p. 243–247, jan. 2002, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00454-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00454-0). Acesso em: 20 nov. 2022.

SLAGTERN, Ase et al. The influence of rare earth oxides on Ni/Al₂O₃ catalysts during CO₂ reforming of CH₄. **Stud. Surf. Scien. Catal.**, [s.l.], v.107, p. 497–502, 1997, DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(97\)80381-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(97)80381-3). Acesso em: 20 nov. 2022.

Sokolov, Sergey et al. Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. **Appl. Catal. B Environ.**, [s.l.], v.113-114, p. 19–30, fev. 2012, DOI: doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035. Acesso em: 20 nov. 2022.

TIIHONEN, Jari; RÄSÄNEN, Pirkko; HAKKO, Helinä. Seasonal variation in the occurrence of homicide in Finland. **Amer. Jour. of Psych.**, [s. l.], v. 154, p. 1711–1714, dez. 1997, DOI: <https://doi.org/10.1176/ajp.154.12.1711>. Acesso em: 15 dez. 2022.

TKACHENKO, Olga et al. Synthesis and acid-base properties of Mg-saponite. **Mendeleev Commun.**, [s.l.], v. 27, p. 407–409, ago. 2017, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.031>. Acesso em: 20 nov. 2022.

WANG, Chunsheng et al. Recent advances during CH₄ dry reforming for syngas production: A mini review. **Int. J. Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 46, p. 5852–5874, jan. 2021, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.240>. Acesso em: 20 nov. 2022.

WANG, Shaobin; LU, Max; MILLAR, Graeme. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy and Fuels**, [s.l.], v. 10, p.896-904, jul. 1996, DOI: <https://doi.org/10.1021/ef950227t>. Acesso em: 20 nov. 2022.

WANG, Ye et al. Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **Fuel Process Technol.**, [s.l.], v. 169, p. 199–206, jan. 2018, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.007>. Acesso em: 20 nov.

2022.

WCED, Special Working Session. **World commission on environment and development**. Our Common Future, Berlin, v. 17, p. 1–91, jan. 1987. Disponível em:

https://idl-bnc-idrc.dspacedirect.org/bitstream/handle/10625/152/WCED_v17_doc149.pdf.

Acesso em: 20 dez. 2022.

WEI, Y et al. Mesoporous Iron Oxide Nanoparticle-Decorated Graphene Oxide Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **ACS Appl. Nano Mater.**, [s.l.], v. 3, p. 7182–7191, jun. 2020, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c01522>. Acesso em: 20 nov. 2022.

WILHELM, D. et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Process. Technol.**, [s.l.], v. 71, p. 139–148, jun. 2001, DOI: [doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00140-0](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00140-0). Acesso em: 20 nov. 2022.

YAO, Lu et al. Low-temperature CO₂ reforming of methane on Zr-promoted Ni/SiO₂ catalyst. **Fuel Process. Technol.**, [s.l.], v. 144, p. 1–7, abr. 2016, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.009>. Acesso em: 20 nov. 2022.

YENSUKHO, Paphada; Sugsaisakon, Sittisak; Kittipongvises, Suthirat. City-wide greenhouse gas emissions of communities nearby the world heritage site of Ayutthaya, Thailand. **Sci. Rep.**, [s.l.], v. 12, p. 1–11, jun. 2022, DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14036-w>. Acesso em: 20 nov. 2022.

ZHANG, Chaoqun et al. Crystal Growth of Smectite: A Study Based on the Change in Crystal Chemistry and Morphology of Saponites with Synthesis Time. **ACS Earth Sp. Chem.**, [s.l.], v. 4, p. 14–23, nov. 2019, DOI: <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00194>. Acesso em: 20 nov. 2022.

ZHANG, Guojie et al. A review of CH₄–CO₂ reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts in recent years (2010–2017). **Int. J. Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 43, p. 15030–15054, ago. 2018, DOI: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.091. Acesso em: 20 nov. 2022.