



**CONFORME SOLICITAÇÃO DO AUTOR, ESTA
PRODUÇÃO INTELECTUAL POSSUI RESTRIÇÃO
DE ACESSO**

**CAXIAS DO SUL
2024**

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E DE ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
ALUMINA SINTETIZADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DE
METANO

LUCAS DAVID BIONDO

Caxias do Sul, 2024.

LUCAS DAVID BIONDO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
ALUMINA SINTETIZADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DE
METANO**

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Doutor em Engenharia de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho

Coorientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli

Caxias do Sul, 2024.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

B615a Biondo, Lucas David

Avaliação de catalisadores de níquel suportados em alumina sintetizados via *magnetron sputtering* para a produção de hidrogênio a partir da decomposição de metano [recurso eletrônico] / Lucas David Biondo. – 2024.
Dados eletrônicos.

Tese (Doutorado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2024.

Orientação: Marcelo Godinho.

Coorientação: Cesar Aguzzoli.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Catalisadores de níquel. 2. Metano. 3. Hidrogênio. 4. Pulverização catódica. I. Godinho, Marcelo, orient. II. Aguzzoli, Cesar, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 669.24

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o)
Márcia Servi Gonçalves - CRB 10/1500

LUCAS DAVID BIONDO

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
ALUMINA SINTETIZADOS VIA *MAGNETRON SPUTTERING* PARA A
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA DECOMPOSIÇÃO DE
METANO**

Tese apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Doutor em Engenharia de Processos e Tecnologias.

TESE APROVADA EM 30 DE AGOSTO DE 2024.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Godinho / Universidade de Caxias do Sul
Coorientador: Prof. Dr. Cesar Aguzzoli / Universidade de Caxias do Sul

Banca examinadora:

Profa. Dra. Camila Baldasso / Universidade de Caxias do Sul
Prof. Dr. Guilherme Luiz Dotto / Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Thiago Barcellos da Silva / Universidade de Caxias do Sul

*Dedico esta tese à minha família e a quem
me conhece e quer o meu bem.*

AGRADECIMENTOS

Ao concluir esta etapa da minha vida, sinto gratidão por todas as pessoas que me apoiaram, incentivaram e contribuíram de diversas formas para o sucesso deste trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha mais sincera gratidão ao meu orientador, Prof. Marcelo Godinho, pela paciência, dedicação, conhecimento e orientação inestimáveis. Sua orientação foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho e para o meu crescimento profissional e pessoal. Da mesma forma, ao Prof. Cesar Aguzzoli pela sua expertise e disponibilidade, sou muito grato por tê-lo como coorientador.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Camila Baldasso, Prof. Guilherme Luiz Dotto e Prof. Thiago Barcellos da Silva, agradeço pelas valiosas sugestões, críticas construtivas e pelo tempo dedicado à avaliação desta tese.

Aos colegas de pós-graduação e a todos integrantes e frequentadores do Laboratório de Energias e Bioprocessos (LEBio) pela troca de conhecimentos e pelos momentos de descontração.

A minha família por todo apoio e fortalecimento, em especial ao núcleo duro, Tomzinho, Jani, Mãe, Pai, Mana, meu muito obrigado.

À gurizada, pelo apoio e momentos de descontração.

Agradeço também à instituição Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) pela infraestrutura e pelas oportunidades de formação e pesquisa oferecidas.

À fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento da pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram neste período da minha vida.

Muito obrigado.

“De forma habitual procuro estabelecer foco em um resultado final.
No entanto, acredito que são as pedras encontradas ao longo do
caminho que realmente revelam o que estou procurando.”

RESUMO

A decomposição de metano para a produção de hidrogênio é classificada como azul-turquesa, um intermediário entre o hidrogênio verde e o hidrogênio azul. Essa tecnologia não gera gases de efeito estufa (GEE) e não requer a instalação de CCUS (captura e armazenamento de carbono), tornando-se ambientalmente competitiva entre as tecnologias, uma vez que os subprodutos são carbono sólido e hidrogênio. Para tanto, esta pesquisa relacionada ao tema foi definida em duas etapas. A primeira etapa está relacionada ao desenvolvimento da metodologia para avaliar o desempenho de um catalisador comercial (CC) sobre a reação de decomposição de metano. A segunda etapa está relacionada a síntese de catalisadores pela técnica *magnetron sputtering* e a avaliação do desempenho destes catalisadores sintetizados (CS) sobre a conversão de metano na sua reação de decomposição. A primeira etapa da pesquisa contribui para otimizar os parâmetros de temperatura e velocidade espacial sobre a conversão de metano, adotando o conceito de planejamento de experimentos para coletar dados e identificar fatores significativos por meio de um planejamento fatorial completo 3^2 . A maior conversão de metano, considerando o equilíbrio termodinâmico da reação, foi obtida a 900 K e $6000 \text{ mL.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$. O CC utilizado foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), fluorescência de raios X (FRX), análise das propriedades texturais (BET/DFT) e difração de raios X (DRX). Na segunda etapa, catalisadores de Ni suportados em alumina ativada ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram sintetizados por meio da técnica de *magnetron sputtering*. Foram utilizadas diferentes potências e tempos de deposição e diferentes granulometrias do suporte do catalisador ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para a síntese dos catalisadores. Os catalisadores sintetizados (CS) alcançaram diferentes concentrações de Ni e foram avaliados para conversão de metano na reação de decomposição de metano. Os catalisadores sintetizados (CS) foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), fluorescência de raios X (FRX), análise das propriedades texturais (BET/DFT) e difração de raios X (DRX). Os experimentos evidenciaram que os melhores resultados dos catalisadores sintetizados (CS) e dos catalisadores comerciais (CC) utilizados nesta pesquisa são equivalentes na ordem de aproximadamente 80% para a conversão de metano. No entanto, a composição dos catalisadores sintetizados (CS) apresenta concentrações de níquel inferiores na ordem de 50%, sugerindo maior eficiência do metal ativo.

Palavras-chave: catalisador de níquel, decomposição de metano, conversão de metano, hidrogênio, *magnetron sputtering*.

ABSTRACT

Methane decomposition for hydrogen production is classified as blue turquoise, an intermediate between green and blue hydrogen. It does not generate greenhouse gas (GHG) emissions and does not require installation of carbon capture, utilization, and storage (CCUS) processes, becoming environmentally competitive among technologies, as the byproduct are solid carbon and hydrogen. In this regard, this research related to the topic was defined in two stages. The first stage was related to developing a methodology for evaluating a commercial catalyst (CC) for methane conversion in the methane decomposition reaction. The second one is related to the synthesis of catalysts by the magnetron sputtering technique, and the evaluation of the synthesized catalysts (CS) for methane conversion in its decomposition reaction. The first stage of the research contributes to optimizing temperature and space velocity parameters in methane conversion, adopting the concept of experimental design to collect data and identify significant factors through a complete 3^2 factorial design. Highest methane conversion, considering thermodynamic equilibrium limit of reaction, was obtained at 900 K and 6000 mL.h⁻¹.g⁻¹. The CC used was characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray fluorescence (XRF), textural analyses (BET/DFT), and X-ray diffraction (XRD). In the second stage, Ni catalysts supported on alumina (γ -Al₂O₃) were synthesized via the magnetron sputtering technique. Different deposition powers, deposition durations, and γ -Al₂O₃ particle sizes were used for the synthesis of the catalysts. The synthesized catalysts (CS) achieved different Ni contents and were evaluated for methane conversion in the methane decomposition reaction. The synthesized catalysts (CS) were characterized by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray fluorescence (XRF), textural analyses (BET/DFT), and X-ray diffraction (XRD). The experiments demonstrated that the best results of the synthesized catalysts (CS) and the commercial catalysts (CC) used in this research are equivalent, approximately 80% methane conversion. However, nickel content of the synthesized catalysts (CS) is approximately 50% lower, suggesting a higher efficiency of the active metal.

Keywords: Ni catalyst, methane decomposition, methane conversion, hydrogen, magnetron sputtering.