



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CAMPUS ALTO PARAPEBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO
CATALISADORES NA REFORMA DO METANO PROVENIENTE
DE ATERROS SANITÁRIOS**

FLÁVIA APARECIDA DE PAULA ARAÚJO

OURO BRANCO - MG

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS SIDERÚRGICOS COMO
CATALISADORES NA REFORMA DO METANO PROVENIENTE
DE ATERROS SANITÁRIOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de São João Del Rei como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo da Silva Batista

OURO BRANCO-MG

2018

Dedico este trabalho à minha família, em especial aos meus pais que sempre me apoiaram e acreditaram em mim.

AGRADECIMENTO

A Deus por ser meu alicerce nos momentos de dúvida e fraqueza e iluminar meus passos.

À minha família pela confiança, motivação e compreensão pela ausência involuntária e, acima de tudo, pelo amor que tem por mim.

Ao meu orientador, Professor Dr. Marcelo da Silva Batista, por todo apoio e ensinamentos.

Ao Arthur por ser meu porto seguro e sempre me incentivar na busca dos meus objetivos.

Aos meus amigos e colegas, pela força e vibração com o meu sucesso em relação a esta jornada.

Às alunas Ana Carolina Trevisani e Jordana Alves pela ajuda nas análises no LEQ/UFSJ.

Aos técnicos do LEQ/UFSJ por todo suporte, em especial ao José Luiz de Souza.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

À FAPEMIG pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que, com boa intenção, colaboraram para a realização e finalização deste trabalho.

RESUMO

O biogás gerado em aterros sanitários é composto majoritariamente por metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água, podendo ser convertido em gás de síntese que é muito usado na indústria petroquímica. Neste trabalho foi estudado o aproveitamento dos resíduos siderúrgicos de aciaria, laminação, têmpera e pó de alto-forno como catalisadores na produção de gás de síntese através da Reforma Seca do Metano (RSM) e da Bi-Reforma do Metano. Esses resíduos foram caracterizados por Difractometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Redução com H_2 à Temperatura Programada (RTP- H_2), Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (DTP- CO_2) e a quantificação de carbono através da Oxidação à Temperatura Programada (OTP). Os testes catalíticos de RSM foram realizados a $750\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando 150 mg de catalisador (resíduo) e $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de mistura equimolar de CH_4 e CO_2 durante 5 h . Os testes de Bi-Reforma foram realizados sobre os resíduos de têmpera e laminação a $750\text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de mistura gasosa na proporção molar de $3\text{CH}_4:2\text{H}_2\text{O}:1\text{CO}_2$. Os resultados de DRX mostraram picos de hematita, magnetita, óxido de cobre, óxido de cromo III, silicato de cálcio e óxido de manganês em todos os resíduos. Óxido de zinco foi identificado no resíduo de aciaria, enquanto o franklinite (ZnFe_2O_4) foi identificado no pó de alto-forno. Os resultados qualitativos da FRX mostram que os elementos químicos Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn e Cu estão presentes em todas as amostras. Os resultados quantitativos da FRX mostram composição majoritária de óxido de ferro em todos os resíduos. No entanto, as quantidades de óxido de ferro de aciaria ($69,0\%$) e alto-forno em pó ($61,6\%$) foram menores quando comparados com laminação ($91,1\%$) e resíduos de têmpera ($93,8\%$). Na RTP- H_2 se observa um pico de redução entre $250\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$ em todos os resíduos que corresponde a outros compostos como óxido de cobre. A redução do óxido de ferro se iniciou em $500\text{ }^\circ\text{C}$ nas amostras de aciaria, têmpera e laminação. Na amostra de pó de alto-forno o início da redução foi deslocado para temperatura de $615\text{ }^\circ\text{C}$. As análises de DTP- CO_2 revelaram bandas a altas temperaturas ($> 650\text{ }^\circ\text{C}$) nos resíduos de aciaria e pó de alto-forno, evidenciando que ambos possuem sítios básicos de quimissorção de CO_2 , enquanto os resíduos de laminação e têmpera não apresentaram pico de dessorção. Os resultados dos testes catalíticos mostraram que todos os resíduos apresentaram atividade catalítica, sendo têmpera $>$ laminação $>$ aciaria \approx pó de alto-forno. Não houve diminuição das conversões de CH_4 e CO_2 durante as reações de RSM e bi-reforma, não sendo observada a deposição significativa de coque e consequente desativação dos catalisadores. Ambos os testes, RSM e bi-reforma, apresentaram valores próximos para conversões de CH_4 e CO_2 , inferindo que a bi-reforma é a rota mais interessante para transformação de biogás utilizando resíduos siderúrgicos como catalisadores.

Palavras-chave: Biogás, Resíduos Siderúrgicos, Reforma Seca do Metano, Bi-Reforma do Metano, Gases de Aterro Sanitário, Gás de Síntese.

ABSTRACT

The biogas generated in landfills consists mainly of methane (CH_4), carbon dioxide (CO_2) and water vapor, and can be converted into synthesis gas that is widely used in the petrochemical industry. This work has studied the use of steel mill residues, lamination, quenching and blast furnace powder as catalysts in the production of synthesis gas through the Dry Reforming of Methane (DRM) and the Bi-Reforming of Methane. These residues were characterized by X-Ray Diffractometry (XRD), X-Ray Fluorescence (FRX), Temperature Programmed Reduction with H_2 (TPR- H_2), Temperature Programmed Desorption of CO_2 (TPD- CO_2) and quantification of carbon through of Temperature Programmed Oxidation (TPO). The DRM catalytic tests were run at $750\text{ }^\circ\text{C}$ using 150 mg of catalyst (residue) and $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of equimolar mixture of CH_4 and CO_2 for 5 h . The Bi-Reforming of methane tests were performed on the annealing and rolling residues at $750\text{ }^\circ\text{C}$, under flow of $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ of gas mixture in the molar ratio of $3\text{ CH}_4: 2\text{ H}_2\text{O}: 1\text{ CO}_2$. The XRD results showed hematite, magnetite, copper oxide, chromium III, calcium silicate and manganese oxide peaks at all residues. Zinc oxide was identified in the steel mill residue, while franklinite (ZnFe_2O_4) was identified in the blast furnace powder. The qualitative results of FRX show that the chemical elements Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn and Cu are present in all samples. The quantitative results of XRF show the major composition of iron oxide in all residues. However, iron oxide in the steel mill residue (69.0%) and blast furnace powder (61.6%) were lower when compared to lamination (91.1%) and quenching (93.8%). In TPR- H_2 a reduction peak is observed between $250\text{-}280\text{ }^\circ\text{C}$ in all residues corresponding to compounds such as copper oxide. The reduction of iron oxide started at $500\text{ }^\circ\text{C}$ in steel samples, tempering and rolling. In the blast furnace powder sample, the start of the reduction was shifted to a temperature of $615\text{ }^\circ\text{C}$. The TPD- CO_2 analysis revealed bands at high temperatures ($> 650\text{ }^\circ\text{C}$) in the steel mill residue and blast furnace powder, evidencing that both have strong sites of CO_2 chemisorption, while the lamination and quenching residues did not show desorption peak. The results of the catalytic tests showed that all the residues presented catalytic activity, being quenching $>$ lamination $>$ steel mill residue \approx blast furnace powder. There was no decrease in the conversions of CH_4 and CO_2 during the DRM and bi-reforming of methane reactions, with no significant coke deposition and consequent deactivation of the catalysts. Both tests, DRM and bi-reforming of methane, presented close values for conversion of CH_4 and CO_2 , inferring that bi-reform is the most interesting route for transformation of biogas using steel waste as catalysts.

Keywords: Biogas, Iron and Steel Waste, Dry Reforming of Methane, Bi Reforming of Methane, Landfill Gas, Synthesis Gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Visão geral de um aterro sanitário e seus componentes.	6
Figura 2 - Fluxograma do processo de decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos.....	7
Figura 3 - Fluxograma do processo siderúrgico típicos de usinas integradas	16
Figura 4 - Difratomogramas de raios X dos resíduos de aciaria, laminação, têmpera e pó de alto-forno.	24
Figura 5 - Perfis de RTP-H ₂ dos resíduos siderúrgicos de aciaria, laminação, pó de alto-forno e laminação	28
Figura 6 - Perfis de DTP-CO ₂ dos resíduos de aciaria e têmpera	30
Figura 7 - Perfis de DTP-CO ₂ dos resíduos de laminação e pó de alto-forno.....	30
Figura 8 - Conversão do CH ₄ sobre os resíduos siderúrgicos na RSM a 750 °C	32
Figura 9 - Conversão do CO ₂ sobre os resíduos siderúrgicos na RSM a 750 °C.....	32
Figura 10 - Razão molar H ₂ /CO em função do tempo durante a reforma seca do metano.	35
Figura 11 - Conversão do CH ₄ sobre os resíduos siderúrgicos avaliados na bi-reforma a 750 °C.....	37
Figura 12 - Conversão do CO ₂ sobre os resíduos siderúrgicos avaliados na bi-reforma a 750 °C.....	37
Figura 13 - Razão molar H ₂ /CO em função do tempo durante a bi-reforma do metano....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição do gás de aterro sanitário.....	8
Tabela 2- Dados de produção de aço bruto no Brasil e no Mundo, entre 2013 e 2015, e geração de resíduos e coprodutos	17
Tabela 3- Diâmetro médio da partícula dos resíduos siderúrgicos.....	25
Tabela 4 - Composição dos resíduos siderúrgicos.....	26
Tabela 5 – Análise quantitativa dos resíduos siderúrgicos	26
Tabela 6 - Dados do consumo de hidrogênio e da razão mol de hidrogênio por mol de Fe ₂ O ₃	29
Tabela 7- Resultados das conversões de CH ₄ e CO ₂ nos testes de RSM e bi-reforma do metano.	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
2.1. Objetivo Geral.....	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Biogás	4
3.2. Aterros Sanitários	5
3.3. Degradação dos Resíduos Sólidos	6
3.4. Processos de Conversão do biogás em gás de síntese	9
3.5. Catalisadores para reforma do metano.....	13
3.6. Resíduos Siderúrgicos.....	15
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Caracterização dos Resíduos Siderúrgicos	18
4.1.1. Difractometria de Raios X - DRX	18
4.1.2. Fluorescência de Raios X - FRX	19
4.1.3. Redução com H ₂ à Temperatura Programada -RTP-H ₂	19
4.1.4. Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada - DTP-CO ₂	20
4.2. Preparação dos Resíduos como Catalisadores	21
4.2.1. Secagem	21
4.2.2. Pulverização	21
4.3. Teste Catalítico – Reforma Seca do Metano (RSM)	21
4.4. Teste Catalítico – Bi-Reforma do Metano	22
4.5. Quantificação do Coque - Oxidação à Temperatura Programada (OTP)	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
5.1. Caracterização dos Resíduos Siderúrgicos	24
5.1.1. Difractometria de Raios X (DRX).....	24
5.1.2. Fluorescência de Raios X (FRX)	26
5.1.3. Redução com H ₂ à Temperatura Programada (RTP-H ₂)	27
5.1.4. Dessorção de CO ₂ à Temperatura Programada (DTP-CO ₂)	29

5.2. Teste Catalítico – Reforma Seca do Metano (RSM)	31
5.3. Teste Catalítico – Bi-Reforma do Metano	36
6. CONCLUSÕES	40
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	402
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	433

1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases em decorrência das atividades humanas tem sido uma das principais causas do aumento do efeito estufa. Entre essas fontes antropogênicas estão os aterros sanitários e lixões que contribuem com a emissão de gases poluentes na atmosfera e o conseqüente agravamento do efeito estufa (ALBUQUERQUE, 2011).

Os resíduos produzidos pela população são armazenados, ou deveriam, em locais próprios. Após deposição desses materiais em aterros ou lixões, os resíduos passam por um processo de decomposição biológica. Essa decomposição começa de maneira aeróbia, utilizando o gás oxigênio presente no meio. Após consumo de todo oxigênio, dá-se, então a decomposição anaeróbia que passa a liberar líquidos (o chamado chorume) e gases poluentes para o meio ambiente (FILHO, 2005). O chorume pode acarretar vários problemas no solo ou em fontes hídricas se não tratado de forma adequada.

O metano, dióxido de carbono, vapor de água, sulfeto de hidrogênio e alguns outros compostos em quantidade mínima, apenas traços, compõem os gases gerados pela decomposição dos resíduos sólidos, também conhecido como biogás. O metano é um gás de efeito estufa e possui um potencial de aquecimento global, em inglês *Global Warning Potencial - GWP*, muito elevado, cerca de 21 vezes maior que o potencial do CO₂. Além disso, o metano é responsável por 25% do aquecimento do planeta, trazendo conseqüências climáticas desastrosas (FILHO, 2005).

Apesar de ser um poluente, os gases provenientes dos aterros sanitários possuem um alto valor energético e vêm sendo usados como uma alternativa para geração de energia elétrica. Além de sua recuperação trazer benefícios ao setor elétrico, também ajuda a reduzir as emissões de gases na atmosfera. No Brasil, estudos sobre a reutilização desses gases estão sendo cada vez mais difundidos (PIEROBON, 2007).

A necessidade de fontes alternativas de energia aliada à necessidade de um destino final adequado ao biogás gerado em aterros sanitários possibilitou o desenvolvimento de tecnologias voltadas para esse cenário. A reforma do biogás tem sido uma alternativa viável para o seu aproveitamento, uma vez que sua composição já engloba todos os gases envolvidos no processo: metano, vapor de água e dióxido de carbono.

A reforma catalítica a vapor é o principal processo de conversão do biogás em gás de síntese, mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Essa reação tem como reagentes o metano e o vapor de água, estando ambos presentes no biogás gerado nos aterros. Outra reação de reforma muito utilizada na produção do gás de síntese é a reforma a seco do metano, que tem como reagentes o metano e o dióxido de carbono, também presentes em altos teores no biogás em questão (PIEROBON, 2007). Com o intuito de reaproveitar a composição do gás gerado em aterro, um dos focos deste trabalho é analisar a conversão do biogás em gás de síntese por meio da reforma seca do metano e da bi-reforma do metano.

O gás de síntese é importante na produção de metanol e amônia, além de ser muito usado em processos de tratamento e craqueamento com H_2 . A obtenção de hidrogênio tem sido de grande importância nas indústrias de petróleo e gás, sendo utilizado na síntese de produtos da indústria petroquímica e na geração de energia térmica ou elétrica e não apresenta potencial poluente (SILVA, 2004).

Outro foco deste trabalho, ainda envolvendo questões ambientais, é o aproveitamento de resíduos gerados na indústria siderúrgica. O reaproveitamento desses resíduos siderúrgicos tem despertado grande interesse e várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com esse intuito. Isso se deve ao fato de que o volume de resíduos gerados sem valor agregado direto é muito elevado, além de apresentarem altas concentrações de óxido de ferro e carbono (STUMM, 1992).

Na indústria siderúrgica são gerados diversos tipos de resíduos sólidos, tais como lamas, sucatas, escória, carepa e particulados finos. Vários deles, principalmente escória e sucatas, já têm destinação e reuso adequados, seja retornando ao processo ou como matéria-prima em outros ramos industriais, tais como produção de cimento e de fertilizantes. Porém, ainda existe um volume grande sem destinação final que agregue valor (CARVALHO, MESQUITA e ARAÚJO, 2015). Os resíduos usados nesse trabalho como catalisadores das reformas seca e a vapor do metano são carepas dos processos de laminação, de aciaria e de têmpera e os finos do pó de alto-forno.

Neste trabalho será investigada a possibilidade do reaproveitamento desses resíduos como catalisadores para a reforma do metano gerado nos aterros sanitários, agregando, assim, valor a esses resíduos que, se não tratados e não destinados de forma adequada, podem causar sérios danos ao meio ambiente.

2. OBJETIVO

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal desse trabalho é analisar a atividade catalítica de resíduos siderúrgicos para a transformação da composição gasosa de CH_4 , CO_2 e H_2O em gás de síntese através da reforma seca do metano (RSM) e da bi-reforma do metano, usando como reagentes os componentes desse biogás: metano, dióxido de carbono e vapor de água.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar os resíduos siderúrgicos de aciaria, laminação, pó de alto-forno e têmpera por Difractometria de Raios X (DRX), Fluorescência de Raios X (FRX), Redução com Hidrogênio a Temperatura Programada (RTP- H_2) e Dessorção com CO_2 a Temperatura Programada (DTP- CO_2).
- Avaliar o desempenho e a estabilidade dos resíduos siderúrgicos como catalisadores nas reações de reforma seca do metano e bi-reforma do metano;
- Avaliar e comparar os resultados obtidos com a RSM e a bi-reforma afim de se identificar a melhor rota catalítica para os reagentes e catalisadores em estudo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Biogás

O biogás é uma fonte de energia química obtida de sua queima simples. Ele é formado a partir da degradação de matéria orgânica, organismos vivos ou excreções, que ocorre em ambiente sem oxigênio pela ação de microrganismos decompositores.

De forma geral, o biogás é composto por quantidades majoritárias de metano, dióxido de carbono e vapor de água, e porções menores de gás sulfídrico e outros componentes (AZEVEDO, 2000). Assim, pode-se considerar o biogás como uma mistura de CH₄, CO₂ e vapor de água.

Segundo estudos de Nogueira (1992), o biogás foi identificado ainda em 1682 por Robert Boyle e desde então foi tema de inúmeros experimentos ao longo da história. Vários trabalhos explorando o seu uso como fonte energia foram realizados no início do século XX, porém como as fontes de energia convencionais já eram bem constituídas, a exploração do biogás foi se reduzindo, limitando-se apenas a utilização em pequenos casos.

No entanto, nos anos 40 com a crise energética advinda com a Segunda Guerra Mundial, o biogás passou a ser usado como alternativa no aquecimento doméstico e alimentação de motores de combustão interna. Passada a guerra e com a abundância das fontes tradicionais de energia, novamente o uso do biogás foi reduzido nas décadas de 50 e 60. Porém, ocorreu nova crise energética nos anos 70 e conseqüentemente a produção de biogás voltou a ser encorajada. Nas últimas décadas, devido às questões ambientais e energéticas, o biogás vem sendo uma fonte muito importante na geração de energia sustentável e limpa (PIEROBON, 2007).

O biogás apresenta alto potencial energético, podendo ser utilizado como fonte de energia térmica em aquecedores para geração de calor ou caldeiras. Ele ainda pode ser empregado na produção de eletricidade e, passando por processo de purificação, ser usado como biometano (ALVES et al, 2013). Os processos de reforma do biogás vêm sendo amplamente discutidos. Através desses processos são gerados produtos de maior valor

agregado, o gás de síntese que é um composto de hidrogênio e monóxido de carbono, utilizado na indústria petroquímica e produção de metanol.

Várias são as fontes que podem gerar o biogás, desde biodigestores de excrementos bovinos e suínos, até compostagem de material orgânico, porém, o foco deste trabalho é a produção do biogás em aterros sanitários, onde ocorre a produção do biogás por meio da fermentação anaeróbica do resíduo sólido depositado em áreas urbana.

3.2. Aterros Sanitários

Define-se por aterro sanitário uma área onde são depositados resíduos sólidos urbanos e que seja adequada para a recepção de resíduos de origem doméstica e comercial, bem como de varrição de vias públicas (ALBUQUERQUE, 2011). De acordo com a NBR 8.419/1992, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos, consistem na técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública e à segurança, minimizando os impactos ambientais, método este que utiliza os princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho ou a intervalos menores se for necessário.

Os aterros que abrigam resíduos domésticos devem obedecer a normas legais e critérios ambientais, que visam combater a poluição do solo e da água. Técnicas de engenharia devem ser aplicadas para evitar danos à saúde pública e ao meio ambiente. A impermeabilização total do local que receberá os resíduos sólidos é fundamental na sua concepção, além de redes para coleta e tratamento do chorume (termo usado para definir o líquido percolado) que devem ser instaladas em toda a extensão da área. Há necessidade de implantação de um sistema de captação e tratamento para os gases gerados pela decomposição desses. Todas as partes do aterro devem ser monitoradas constantemente para evitar vazamentos, que podem causar contaminação do solo, das águas superficiais, dos lençóis freáticos, e da atmosfera (ALBUQUERQUE, 2011). Segundo a NBR 8.419/1992 da ABNT, o aterro sanitário deve ser instalado a pelo menos 200 m de cursos d'água, respeitando a distância de 1,5 m entre a superfície de destinação e a camada de lençol freático e estar em área livre de inundações. A Figura 1 demonstra um esquema básico para implantação de um aterro sanitário, ilustrando os componentes necessários para

manter o meio ambiente livre de contaminações advindas da decomposição dos resíduos sólidos.

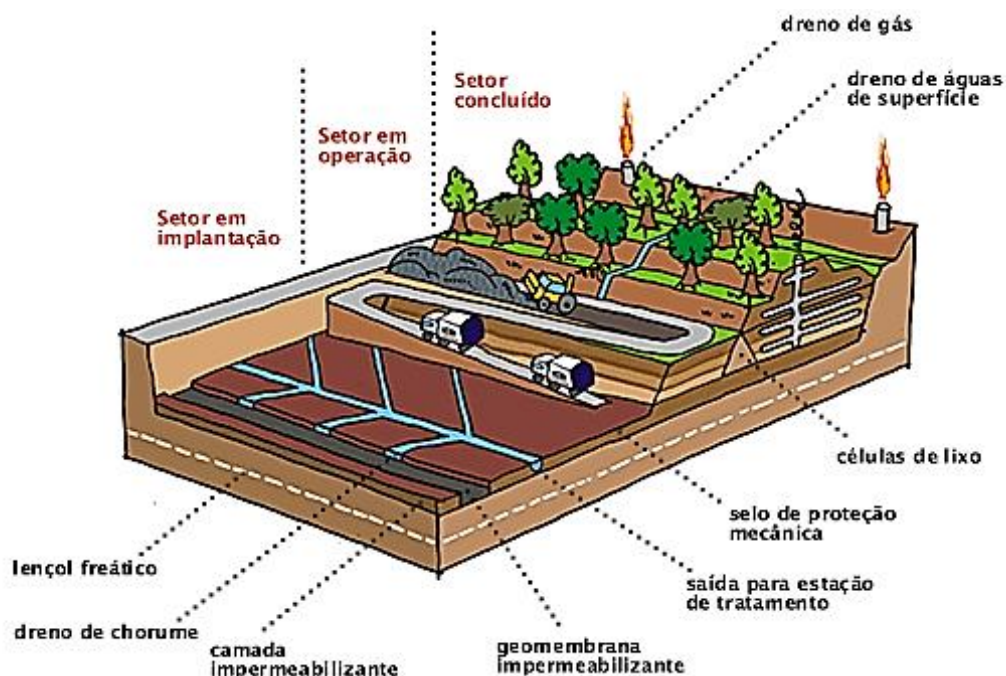


Figura 1 - Visão geral de um aterro sanitário e seus componentes (SEMARH-AL).

3.3. Degradação dos Resíduos Sólidos

A decomposição biológica dos resíduos sólidos se inicia logo após sua deposição no aterro sanitário. Primeiramente, a degradação ocorre de modo aeróbio e após o consumo do oxigênio presente no meio, continua a ocorrer num ambiente anaeróbio, liberando gases e líquidos poluentes. Dentre os gases gerados estão o metano, dióxido de carbono, vapor de água, sulfeto de hidrogênio e outros compostos em quantidades mínimas detectados apenas como traços.

Como a decomposição aeróbia se dá perante o consumo de oxigênio existente no meio, essa etapa dura em média um mês, sendo relativamente curta. A matéria orgânica, submetida à ação de enzimas extracelulares específicas, secretadas por microrganismos, reage com o oxigênio, gerando gás carbônico, água e energia (CASTILHOS JÚNIOR, MEDEIROS, FIRTA, LUPATINI, SILVA, 2003).

Durante o processo de decomposição anaeróbia, ocorre a primeira fase ácida, onde as reações de hidrólise reduzem a matéria orgânica sólida a compostos solúveis menores através de enzimas extracelulares. Os microrganismos que atuam nessa etapa conseguem desprender muito mais energia do que conseguem ganhar. Mesmo assim há um aumento disponível de energia no meio, o que leva à segunda fase, que se resume a um processo bioquímico (acidogênese), produzindo quantidades consideráveis de compostos orgânicos simples de alta solubilidade, principalmente ácidos graxos voláteis.

Na terceira fase, os ácidos se misturam com o líquido que desprende da massa de resíduo sólido, fazendo com que seu pH caia, favorecendo o aparecimento de maus odores e formando os compostos orgânicos simples, principalmente ácido acético. Na quarta fase, os compostos orgânicos simples formados na terceira fase são consumidos por bactérias anaeróbias, denominadas de bactérias metanogênicas, que darão origem ao metano (CH_4) e ao gás carbônico (CO_2) (FILHO, 2005). O fluxograma apresentado na Figura 2 mostra como essas fases estão interligadas e quais os produtos de cada reação.

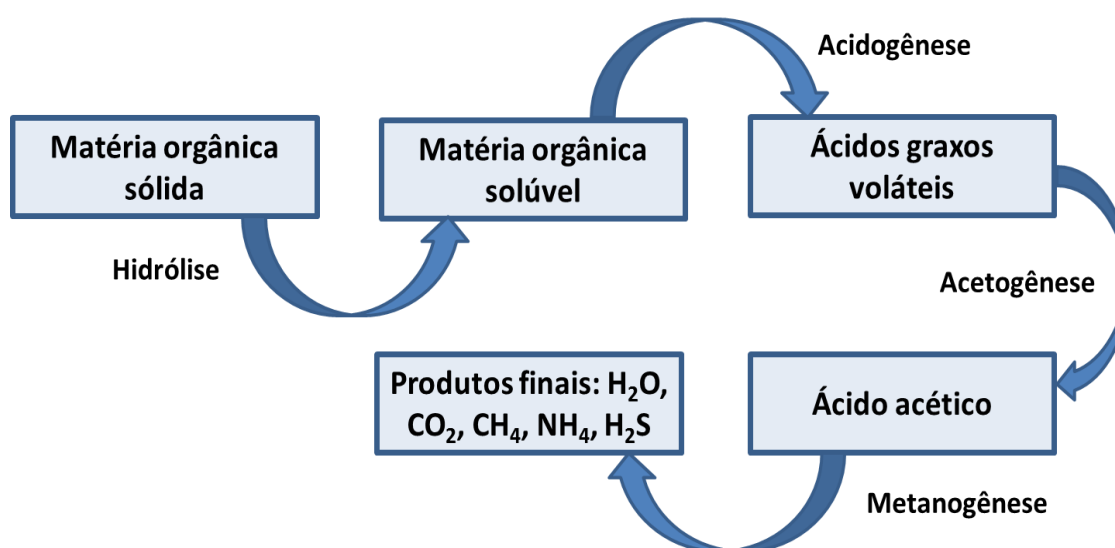


Figura 2 - Fluxograma do processo de decomposição anaeróbia dos resíduos sólidos (CASTILHO JR, 2003)

O metano e o dióxido de carbono são os principais gases procedentes da decomposição anaeróbia dos componentes biodegradáveis dos resíduos orgânicos, sendo ambos gases de efeito estufa. Na Tabela 1 são apresentadas as distribuições percentuais típicas dos gases que se encontra em um aterro de resíduos sólidos urbanos, em base seca, desprezando-se o teor de vapor de água.

Tabela 1- Composição do gás de aterro sanitário (FILHO, 2005).

Composição	% V/V
Metano (CH ₄)	62
Dióxido de Carbono (CO ₂)	36,5
Outros componentes	1,5

In natura, o biogás é completamente saturado de vapor de água e, além do metano e do dióxido de carbono, possui sulfeto de hidrogênio em teores não desprezíveis e outras substâncias em quantidades mínimas. Muitas dessas substâncias são consideradas impurezas, dependendo da destinação final do biogás, e devem ser retiradas por processos de purificação (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

O vapor de água contido do biogás ao se combinar com o sulfeto de hidrogênio gera ácido sulfúrico que pode causar corrosão nos motores utilizados na geração de energia elétrica ou térmica a partir do biogás, assim como em dutos e tubulações usados no processo. Quando se trata de reforma do biogás, o H₂S pode provocar o envenenamento dos catalisadores, principalmente os suportados em níquel. Em decorrência disso, catalisadores imunes à ação do H₂S estão sendo pesquisados (SAHA, *et al.* 2014). Entretanto, sua remoção pode ser facilmente realizada através de absorção com soluções químicas, remoção biológica ou adição de óxidos de ferro no biodigestor ou até mesmo na torre de coleta quando se trata de biogás de aterro sanitário (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Dependendo do emprego do biogás, outros de seus componentes devem ser removidos, tais como dióxido de carbono, vapor de água, amônia e outros hidrocarbonetos. O vapor de água, geralmente, é removido por meio de refrigeração, onde o vapor é condensado. Processos de adsorção e absorção também podem ser utilizados. A amônia pode ser removida por adsorção em carvão ativado, assim como compostos halogenados. O dióxido de carbono pode sofrer remoção por meio de processos de separação por membranas, adsorção e absorção (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

O metano é um gás de efeito estufa com um potencial de aquecimento global 21 vezes maior que o dióxido de carbono, como também responsável por 25% do aquecimento terrestre. O metano, por ser um dos constituintes do biogás e aparecer em maior quantidade, além da sua contribuição para o aumento do desequilíbrio ambiental e

trazer consequências para mudanças climáticas, também traz perigo de incêndios e explosões quando encontrado nos seus limites de explosividade (FILHO, 2005).

A qualidade e a quantidade do gás de aterro podem variar de acordo com a quantidade e a composição dos resíduos, tipos de resíduos, com a decomposição biológica, condições ambientais e operação de aterros.

No Brasil estudos sobre gases em aterros vêm se tornando mais frequentes, devido ao gás ter seu valor energético como sendo uma alternativa em geração energia térmica, pois sua recuperação pode trazer enorme benefício ao setor elétrico, como também ajudar a reduzir as emissões de metano para a atmosfera contribuindo com o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). A alternativa de aproveitamento energético do gás e a redução de emissões, associadas à venda de créditos de carbono contribuem para atingir as metas estabelecidas pelo Protocolo de Quioto (FILHO, 2005).

Uma alternativa de aproveitamento do biogás que vem sendo desenvolvida nos últimos anos é a conversão do biogás em gás de síntese através de processos de reforma. Esses processos podem ser aplicados ao biogás devido à sua composição, que tem todos os reagentes necessários para as reações de reforma seca do metano e reforma a vapor do metano (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

3.4. Processos de Conversão do biogás em gás de síntese

A conversão do biogás em outras substâncias de maior interesse industrial apresenta uma cinética de reação complexa, devido à excepcional estabilidade termodinâmica das moléculas de metano, contudo, as moléculas de CH_4 podem ser ativadas por reações com oxigênio (Oxidação Parcial do Metano), dióxido de carbono (Reforma Seca do Metano) ou vapor de água (Reforma a Vapor do Metano) em altas temperaturas ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$), resultando em dois tipos de processos: a conversão direta para hidrocarbonetos e/ou compostos oxigenados e a indireta, que ocorre via produção intermediária de gás de síntese (uma mistura de CO e H_2) e, subsequente, conversão deste gás em produtos de maior valor agregado, tais como: metanol, gasolina, diesel, H_2 , entre outros (SILVA, 2004).

O gás de síntese consiste de uma mistura de CO e H₂ e sua produção requer razões entre CO e H₂ adequadas para os diferentes fins que sejam requeridos nas próximas etapas industriais, como a síntese de Fischer-Tropsch (produção de hidrocarbonetos líquidos, tais como a gasolina, querosene, gasóleo e lubrificantes), a produção de metanol, etc. O gás de síntese e as diferentes razões de H₂/CO podem ser obtidos a partir de três principais processos, são eles: reforma a vapor do metano, reforma seca do metano e oxidação parcial do metano.

a) Reforma a vapor do metano (RVM):



O método comercial mais comumente empregado pela indústria para a produção de gás de síntese é a reforma a vapor do metano (RVM), na qual o processo de conversão do gás natural em gás de síntese é realizado a altas temperaturas, entre 700- 950 °C, em reatores de leito fixo. No entanto, esse processo produz uma relação H₂/CO (H₂/CO = 3) alta para os processos de produção de metanol e síntese de Fischer-Tropsch (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

Este processo consiste na reação entre vapor de água e gás metano, como mostrado na Reação 1. Junto a essa reação, ocorre paralelamente a reação inversa de deslocamento gás-água, descrita pela Reação 2.



A estequiometria da reação sugere que é necessário somente um mol de H₂O por mol de CH₄. Contudo, um excesso de vapor deve ser usado para evitar a formação e deposição de carbono sobre o catalisador, usando-se geralmente a razão H₂O/ CH₄ entre 2,5 e 3,0 (DANTAS, 2011).

A principal desvantagem desse processo é que apresenta grandes despesas com energia, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico, necessitando de altas temperaturas e pressões para se obter altos rendimentos na conversão do metano. Outro

fator é a desativação do catalisador pela sinterização em decorrência dessas condições severas, o que leva a uma queda da atividade catalítica devido à perda de área específica ativa.

b) Reforma seca do metano (RSM):



A reforma do metano com dióxido de carbono para formar gás de síntese é um dos processos alternativos à RVM e tem atraído muita atenção nos últimos anos. Esse processo é atrativo por obter baixas proporções estequiométricas de H₂/CO (H₂/CO = 1), a qual é desejável para processos subsequentes do tipo Fischer-Tropsch, já que altas razões H₂/CO favorecem a metanação suprimindo o crescimento das cadeias, e por apresentar benefícios ambientais por ambos os gases serem de impacto sobre o agravamento do efeito estufa mundial (BELLIDO, 2008).

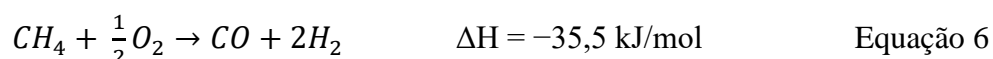
Porém, apesar de possuir vários benefícios ambientais, a reforma seca do metano não é utilizada em escala industrial devida, principalmente, à alta formação de carbono no leito catalítico durante o processo, levando à desativação do catalisador. A deposição do carbono é induzida pela decomposição do metano (Reação 4) e pelo desproporcionamento do CO ou reação de Boudouard (Reação 5) (SILVA, 2004; BELLIDO, 2008; ASENCIOS e ASSAF, 2013).



O estudo do mecanismo da RSM pode ajudar e nortear várias pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores resistentes à deposição de coque. Segundo Dantas (2011), o CH₄ se decompõe a carbono quimissorvido (C*) através da abstração sequencial de H, que se torna mais rápida quando os átomos de H são sequencialmente abstraídos das moléculas de CH₄ reagentes. Esse processo em cascata leva a um baixo recobrimento da superfície com espécies CH_x* e o C* como o mais abundante intermediário reativo

contendo carbono. Este carbono quimissorvido é removido usando o CO₂ ou H₂O como correagentes. Estes passos elementares também explicam a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (Reação 2) que normalmente é tratada como um processo cinético independente durante a reação de reforma do CH₄.

c) Oxidação parcial do metano (OPM)



Tanto a reforma a vapor do metano (Reação 1) quanto à oxidação parcial do metano (Reação 6) são tecnologias bem estabelecidas e suas principais vantagens são: o processo apresenta altas taxas de conversão, alta seletividade e tempo de residência muito curto (USMAN, WAN DAUD, ABBAS, 2015). No entanto, a reação exotérmica ocorrida na OPM leva a pontos quentes no catalisador que pode causar problemas para o reator como a sinterização do catalisador. Uma vez que é muito difícil de remover o calor do reator a uma taxa eficaz durante a reação, o processo torna-se perigoso e de difícil controle (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

Em relação à deposição de coque na superfície dos catalisadores, a razão entre as concentrações de reagentes e produtos é o que determina a taxa de crescimento de coque. O tamanho do cristalito do metal suportado também está relacionado a esse crescimento de carbono, onde quanto maior for o cristalito, maior será a tendência à deposição de coque.

As três principais formas de produção de gás de síntese apresentadas, RVM, RSM e OPM sofrem com a deposição de coque nas superfícies dos catalisadores utilizados. Sendo assim, a busca por novos materiais que apresentem resistência à formação de coque e sejam efetivos nas reações de síntese vem ganhando destaque nas pesquisas da área de catálise.

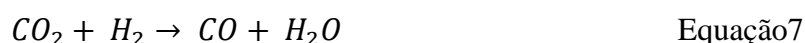
Os catalisadores suportados em metais nobres (Ru, Re, Rh, Pd, Pt, Ir) apresentam atividade catalítica mais elevada e maior resistência à deposição de coque. Mas possuem como desvantagem o alto custo e disponibilidade limitada. Em contra partida, os catalisadores de metais não nobres (Ni, Co e Fe) podem apresentar resultados semelhantes

aos catalisadores de metais nobres por um menor custo. Porém, eles são mais suscetíveis à deposição de coque em sua superfície durante a reação e à sua consequente desativação (ASENCIOS e ASSAF, 2013).

Pode-se fazer a junção da RSM e RVM em um mesmo reator, obtendo-se, assim, a chamada bi-reforma do metano. Para que essa reação possa ocorrer de forma eficiente, deve-se usar a proporção correta entre os componentes, CH₄, CO₂ e H₂O. De acordo com Santos (2015), a razão sugerida é de 3/1/2, respectivamente. Embora as tecnologias de RSM e RVM sejam usadas há muitos anos em reatores separados na indústria, o uso das duas em conjunto ainda se apresenta em fase inicial, não havendo muitos trabalhos relacionados a esta técnica (GANGADHARAN *et al.*, 2012).

Por meio da bi-reforma o biogás pode ser utilizado em seu estado *in natura*, não necessitando passar por um processo anterior de purificação. Outra vantagem é a minimização de depósito de coque sobre a superfície do catalisador, comum na RSM (OLAH *et al.*, 2012).

A bi-reforma pode ser representada pelas Equações 1 e 3, decorrentes da RSM e da RVM respectivamente. As duas são endotérmicas e necessitam do fornecimento de alta quantidade de calor no reator (SANTOS *et al.*, 2015). Outra reação ativa durante a bi-reforma é a de deslocamento de gás e água demonstrada pela Equação 7 (inverso da Equação 2). Assim, as três Equações (1, 2 e 3) formam um conjunto com duas Equações independentes e uma dependente.



3.5. Catalisadores para reforma do metano

De acordo com Moulijin, Makke e Van Diepen (2001) os catalisadores empregados na reforma catalítica do metano são heterogêneos, destacando-se como vantagens a facilidade na separação do catalisador, custos associados menores e flexibilidade na sua regeneração.

Os catalisadores mais utilizados nos processos de reforma do metano possuem como fase ativa metais de transição tais como Ni, Co e Fe. Eles apresentam atividade suficiente para aplicação comercial e possuem um custo inferior a catalisadores de metais mais nobres. Dentre esses metais o Fe possui menor custo (DRY, 2002).

Os catalisadores a base de Fe são muito versáteis, podendo ser altamente seletivos para alcenos e hidrocarbonetos ramificados. Eles possuem um alto teor desse metal devido ao seu baixo custo. São preparados principalmente por co-precipitação com outros metais. Eles reagem facilmente com suportes, formando compostos não interessantes, além de ser difícil de reduzir quando bem dispersos em óxidos refratários (ZHANG *et al.*, 2006).

Para os processos de reforma do metano, os catalisadores à base de níquel são os mais utilizados devido à sua alta disponibilidade e baixo custo, porém eles são suscetíveis à desativação por deposição de carbono e sinterização (ASHOK e KAWI, 2013). A fim de melhorar o desempenho e a estabilidade desses catalisadores, algumas pesquisas estão sendo desenvolvidas em relação à adição de promotores, síntese de catalisadores bimetalicos e mudanças na natureza do suporte (THEOFANIDIS, GALVITA E POELMAN, 2015).

O suporte desempenha um papel crucial na atividade e estabilidade do catalisador, sendo necessárias algumas características que são: resistência a altas temperaturas, capacidade de manter a dispersão de metais ativos durante as condições de reação e capacidade de armazenamento de oxigênio (GUO *et al.*, 2004). A adição de Fe ao catalisador de Ni promove sua funcionalidade redox, dando-lhe a capacidade de restringir acumulação de carbono em sua superfície (THEOFANIDIS *et al.*, 2016). De acordo com pesquisas de Kim *et al.* (2017) a alta atividade e estabilidade de catalisadores de Ni-Fe, se dá pela capacidade do Fe para ser oxidado sob condições de reforma para FeO_x , que reage por meio de um mecanismo redox com os depósitos de carbono, evitando assim a desativação do catalisador (KIM *et al.*, 2017).

De acordo com Djaidja *et al.* (2015) a redutibilidade do Ni é melhorada pela adição de Fe em relação a catalisadores sintetizados de Ni-Fe/MgO e (Ni-Fe-Mg)₂Al. Os resultados da atividade mostraram alto desempenho e boa resistência contra a formação de carbono. Buelens *et al.* (2016) usaram Fe_2O_3 suportado em $MgAl_2O_4$ como material transportador de oxigênio sólido para o processo de reforma seca, onde três moléculas de

CO₂ são consumidos por um CH₄, resultando em um aumento de produção de CO. Por outro lado, More *et al.* (2016) usaram uma liga de Ni-Fe como transportadora de oxigênio em processos de reforma seca, uma vez que os múltiplos estados de oxidação de Fe permitem ajuste de seletividades do produto quando o CH₄ é usado como combustível. Apesar de anos de pesquisa, os catalisadores de Ni-Fe ainda não fornecem a estabilidade necessária. Um dos principais motivos é a reestruturação das ligas, induzida por mudanças no ambiente de fase gasosa. Durante reforma do metano, o Fe segrega da liga devido a interação com o gás oxidante em fase gasosa (CO₂ ou H₂O) (KIM *et al.*, 2017). Este processo de segregação de Fe bloqueia os sítios de Ni, levando a desativação do catalisador.

3.6. Resíduos Siderúrgicos

O termo metalurgia pode ser definido como uma sequência de processos que visam obter um metal a partir de um minério correspondente. A siderurgia é um ramo da metalurgia especializada na fabricação e tratamento de ferros fundidos e aço a partir de minério de ferro.

A indústria siderúrgica é importante fornecedora de aço para produtos de diversas indústrias e para a construção civil (IBS, 2016). A produção mundial de aço utiliza unidades integradas que leva à produção de bobinas laminadas a quente, a frio ou galvanizadas, para aplicação em produtos na indústria automotiva, de bens de capital, naval, de linha branca, entre outras. Destaca-se também produção de laminados longos (vergalhão), que são muito usados nos setores de habitação e infraestrutura, e a produção de tubos de aço, que podem ser com costura ou sem costura (CARVALHO, 2015).

No processo siderúrgico o minério de ferro é convertido a ferro-gusa, a partir da redução de óxidos de ferro em Altos-Fornos. Posteriormente, segue-se para a etapa de refino, onde o ferro-gusa é refinado para formar aço na Aciaria, adquirindo propriedades de resistência ao desgaste, ao impacto e à corrosão. Nessa etapa são adicionados outros materiais, ligas de ferro por exemplo, que conferem características próprias a cada tipo de aço que se deseja. O aço é então disposto em lingotes e na etapa de laminação é deformado mecanicamente e transformado em chapas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras (IAB, 2017), conforme demonstrado pela Figura 3.

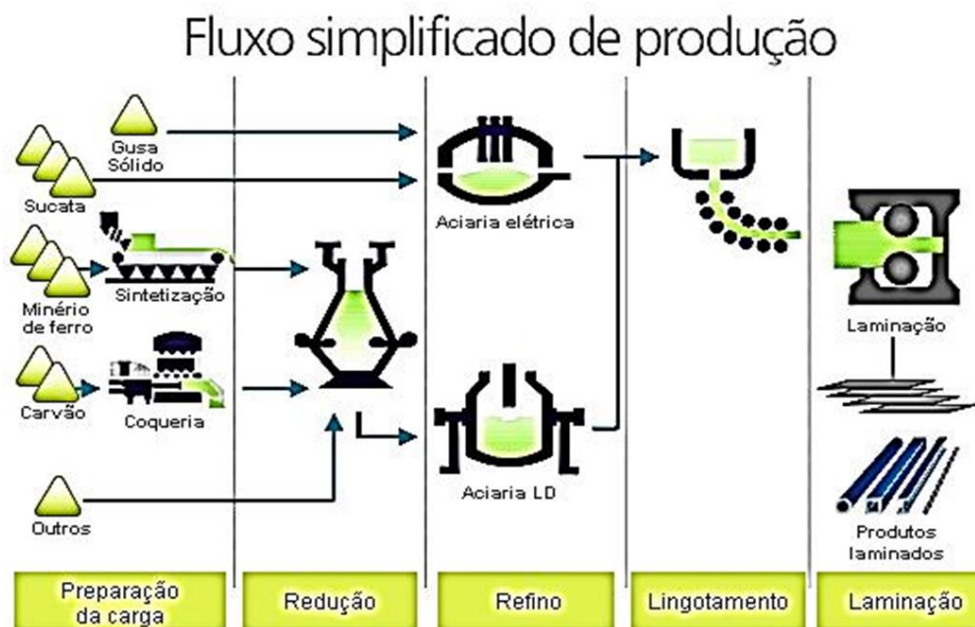


Figura 3 - Fluxograma do processo siderúrgico típicos de usinas integradas (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2017).

Durante o processo produtivo do aço há a geração de grande quantidade de resíduos, de diferentes composições: escória do alto forno (resultante da fusão dos minérios de ferro para a obtenção de ferro gusa), escória de aciaria (gerada durante o refino do aço em conversor Linz-Donawitz (LD) e no forno a arco elétrico (EAF)), pó de aciaria (gerado no forno elétrico), pó do alto forno, lama do alto forno e aciaria, carepa (camada de óxido retirada durante os processos de lingotamento e laminação) e resíduos de varrição da fábrica (MARTINS, 2006).

As indústrias de aço geram em média 30 milhões de toneladas de resíduo por ano no mundo. No Brasil a produção de resíduo é de cerca de 1,2 milhões de toneladas ao ano, sendo que os principais resíduos siderúrgicos são os pós e as lamas de alto forno, as lamas de laminação, as lamas de aciaria, as poeiras da sinterização, as carepas de lingotamento contínuo, as carepas de escarfaagem e os finos de coque (CARVALHO, 2015).

Segundo dados do Instituto Aço Brasil - IAB, para cada tonelada de aço bruto produzido, são gerados mais de 600 kg de coprodutos e resíduos. Na Tabela 2, são relatados dados de produção de aço bruto no Brasil e no mundo, entre 2013 e 2015, e as respectivas quantidades de resíduo geradas no Brasil.

Tabela 2- Dados de produção de aço bruto no Brasil e no Mundo, entre 2013 e 2015, e geração de resíduos e coprodutos (INSTITUTO AÇO BRASIL).

Ano	Produção de Aço Bruto (10 ⁶ t)		Geração de Resíduos no
	Brasil	Mundo	Brasil (10 ⁶ t)
2013	32,3	1.253,7	13,9
2014	33,9	1.419,1	17,2
2015	33,3	1.512,2	19,2

Parte desses resíduos é utilizada como: agregado para pavimentação, agregado para construção de leito para estrada de ferro, estabilização de solos, fertilizantes, produção de cimento (SAKAR, MAZUMDER, 2015), catalisador no tratamento de águas residuais (ALI, 2013; SILVA, 2004), etc. Porém, esses resíduos siderúrgicos têm despertado grande interesse para aplicações alternativas, devido às elevadas quantidades geradas ainda sem reaproveitamento direto, além de apresentar em sua composição elevadas concentrações de óxido de ferro e carbono (STUMM, 1992).

Através do conhecimento preciso sobre a composição química e estrutural dos resíduos pode-se pensar em formas alternativas de utilização mais nobres como catalisadores nas reações de produção de gás de síntese, tratamento de efluentes gasosos, silvicultura, produtos cerâmicos, etc.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização dos Resíduos Siderúrgicos

Os resíduos foram fornecidos por uma empresa do ramo siderúrgico da região próxima ao Campus Alto Paraopeba. Foram estudadas quatro amostras de setores distintos dentro do processo produtivo da empresa, obtidas nas etapas de aciaria (alto-forno), laminação, têmpera (resfriamento rápido) e pó de alto-forno (pó de topo do alto-forno).

Esses resíduos foram caracterizados por DRX, FRX, RTP-H₂, DTP-CO₂ e OTP.

4.1.1. Difratomia de Raios X - DRX

A técnica de difração de raios X pode ser aplicada para a determinação dos materiais e identificação de fases em amostras de material desconhecido. Pode ser usado, ainda, como método quantitativo de fases, de determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade do material em estudo (SCHMAL, 2011).

Um dos principais usos da DRX é a determinação qualitativa das fases presentes em uma amostra. Cada material tem seu difratograma característico pelo qual é feita sua identificação. O conjunto de planos atômicos do material cristalino gera um pico de difração que permite observar o perfil de difração do material, podendo assim identificá-lo (SCHMAL, 2011).

As amostras dos resíduos foram submetidas à difratometria de raios X pelo método do pó em um difratômetro Rigaku (Miniflex 600), operando com radiação CuK α , tensão de 40 KV e corrente de 15 mA. A velocidade de varredura do goniômetro foi de 2° (2 θ) min⁻¹ com variação do ângulo na faixa de 5° a 80°(2 θ). Usando o banco de dados do X'Pert HighScore, os difratogramas resultantes foram comparados e as estruturas foram identificadas. A partir dos dados obtidos, calculou-se o tamanho médio dos cristais usando a equação de Scherrer (Equação 07), usando o pico em 2 θ = 42,2°.

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{(\beta)\cos\theta} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

D_{hkl} - diâmetro médio das partículas;

K - constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94);

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética (0,154 nm);

θ - ângulo de difração (rad);

β (2θ) - largura na metade da altura do pico de difração.

4.1.2. Fluorescência de Raios X - FRX

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra (SCHMAL, 2011).

A fluorescência de raios X tem como princípio físico a indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, utilizando radiações eletromagnéticas de energia e resultando na emissão de radiações X de energia. A energia característica de cada elemento permite a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a análise quantitativa. Assim, a energia de radiação permite a identificação do elemento e a intensidade permite a medida da concentração na amostra.

A composição química dos resíduos foi analisada por fluorescência de raios X, utilizando um Espectrômetro Shimadzu modelo EDX 720/800HS pelo método de energia dispersiva. Para realização das análises foram utilizados 200 mg de amostra e fluxo de 200 mL.min⁻¹ de He de alta pureza.

4.1.3. Redução com H₂ à Temperatura Programada -RTP-H₂

A redução com H₂ é um método bastante utilizado na caracterização de catalisadores, onde um gás redutor, geralmente H₂ diluído em outro gás inerte, passa pelo catalisador com aumento de temperatura programada. A composição do gás é medida continuamente na saída do reator, fornecendo a taxa de redução do catalisador de acordo com a temperatura. O consumo de hidrogênio a cada temperatura é representado por picos, e dependendo do catalisador e da facilidade de redução dos seus componentes, podem aparecer mais de um. Por meio desses picos, é realizada a interpretação dos perfis de redução, onde podem ser obtidas informações sobre o estado de oxidação do catalisador,

bem como as interações entre o suporte e o metal e indicar a formação de ligas e parâmetros cinéticos (SCHMAL, 2011).

Nesse trabalho, as análises de RTP-H₂ dos resíduos foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab Equipamentos Ltda.). Para cada material, foram utilizados 50 mg de amostra, que foram depositados sobre uma pequena porção de lã de quartzo dentro de um reator de quartzo tipo “U”. A amostra foi submetida a um fluxo de 30 mL.min⁻¹ da mistura gasosa composta por 2% H₂/Ar (v/v), com o aumento linear da temperatura (10 °C.min⁻¹) da temperatura ambiente até 1000 °C. O acompanhamento do consumo de hidrogênio foi realizado por um detector de condutividade térmica acoplado ao equipamento.

4.1.4. Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada - DTP-CO₂

A dessorção com temperatura programada é uma técnica de caracterização superficial dos catalisadores. Através dela é possível determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas adsorvidas sobre a amostra de superfície porosa ou não, podendo ser até mesmo sobre cristais e modelos cristalinos. Com esses resultados, são caracterizados e quantificados os sítios básicos do catalisador após ser ativado (SCHMAL, 2011).

As análises de DTP-CO₂ foram realizadas usando 200 mg de catalisador que submetido a um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ com aumento linear de temperatura (10 °C.min⁻¹) desde temperatura ambiente até 750 °C, mantida por 1 h. Após esse período a amostra foi tratada com gás Hélio, sob fluxo de 50 mL.min⁻¹ durante 30 min na temperatura de 750 °C. Prosseguiu-se, então, para o resfriamento da amostra sob fluxo constante de 20 mL.min⁻¹ de CO₂, até temperatura ambiente. Posteriormente foi realizada a limpeza do excesso de gás carbônico com mais 50 mL.min⁻¹ de He durante 1 h. Procedeu-se a seguir com a análise da dessorção, continuando com o fluxo de He, com aumento da temperatura com taxa de 10 °C.min⁻¹ até 900 °C. Os registros foram feitos por um espectrômetro de massas do tipo quádruplo da Balzers Omnistar acoplado a um computador.

4.2. Preparação dos Resíduos como Catalisadores

Como informado anteriormente, as amostras estudadas, são resíduos brutos oriundos de uma siderúrgica. Para que eles fossem testados como possíveis catalisadores, foi necessária aplicação de processos de preparação dessas amostras: secagem e pulverização.

4.2.1. Secagem

A fim de eliminar a umidade superficial, todas as amostras foram secas em estufa durante 1 h à temperatura de 110 °C. Essa etapa é importante para que não haja interferência na pesagem da amostra e durante o teste catalítico.

4.2.2. Pulverização

Após passarem pelo processo de secagem, as amostras foram moídas em um almofariz de porcelana até ficarem finamente pulverizadas com granulometria abaixo de 200 mesh. Isso garante as mesmas condições de análise para todos os materiais que quanto mais finos forem, maior é a área específica da amostra que entra em contato com as correntes de gases do teste catalítico.

4.3. Teste Catalítico – Reforma Seca do Metano (RSM)

Os testes catalíticos pela Reforma Seca do Metano (RSM) foram realizados com 150 mg de amostra preparada conforme item anterior em um equipamento de Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) da Termolab. Os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 750 °C. A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T).

Em um primeiro momento, foi realizada a redução do resíduo à forma metálica, submetendo a amostra a um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ e com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até a temperatura de 750 °C, que foi mantida por mais 1 h. Após redução, o teste catalítico foi realizado com alimentação contínua de 50 mL.min⁻¹ de CO₂:CH₄, na proporção de 1:1, ou seja, 25 mL.min⁻¹ de CO₂ e 25 mL.min⁻¹ de CH₄, mantendo a temperatura constante em 750 °C, durante 5 h. O fluxo

de todos os gases utilizados durante as análises foram controlados por um controlador de fluxo modelo 0254, marca Brooks® Instrument, acoplado à entrada do SAMP3.

A atividade catalítica dos resíduos pela Reforma Seca do Metano foi avaliada em função da conversão dos reagentes que é definida pelas Equações 8 e 9 para metano e gás carbônico, respectivamente.

$$X_{CH_4}(\%) = \left(\frac{F_{entrada} - F_{saida}}{F_{entrada}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 8}$$

$$X_{CO_2}(\%) = \left(\frac{F_{entrada} - F_{saida}}{F_{entrada}} \right) \cdot 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde F é a vazão volumétrica e X a conversão dos reagentes.

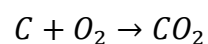
4.4. Teste Catalítico – Bi-Reforma do Metano

Os testes catalíticos de Bi-Reforma do Metano foram realizados com 150 mg de amostra em um equipamento de Sistema Analítico Multipropósito (SAMP3) da Termolab. Os ensaios foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 750 °C. A saída do reator foi acoplada em linha a um espectrômetro de massas da Pfeiffer (modelo ThermoStar GSD 320 T), conforme teste de RSM. Primeiramente, a amostra foi reduzida à forma metálica, sendo submetida a um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de H₂ e com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ da temperatura ambiente até a temperatura de 750 °C, que foi mantida por mais 1 h. Após redução, o teste catalítico foi realizado com alimentação contínua com um fluxo de 50 mL.min⁻¹ de mistura gasosa na proporção molar de 3CH₄:2H₂O:1CO₂, mantendo a temperatura constante em 750 °C, durante 5 h. O fluxo de todos os gases utilizados durante as análises foi controlado por um controlador de fluxo modelo 0254, marca Brooks® Instrument, acoplado à entrada do SAMP3. A atividade catalítica foi avaliada da mesma forma da RSM.

4.5. Quantificação do Coque - Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

O ensaio catalítico pode acarretar deposição de coque na superfície do catalisador que é indesejável, pois pode causar sua desativação. Para verificar se houve esse tipo de deposição, após o teste catalítico, realizou-se a quantificação do carbono formado através do método de Oxidação com ar sintético à Temperatura Programada (OTP).

Após o teste catalítico o reator contendo a amostra foi resfriado até temperatura ambiente. Em seguida, o reator foi aquecido com rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ com fluxo contínuo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético (21% de oxigênio e 79% de nitrogênio) no mesmo equipamento (Sistema Analítico Multipropósito – SAMP3). O consumo de O_2 e a formação de CO_2 foram acompanhados pelo espectrômetro de massas acoplado à saída do SAMP3. O CO_2 formado foi convertido em valores mensuráveis de coque produzido durante a reação. A equação 10 descreve como o coque é oxidado a dióxido de carbono.



Equação 10

Como os resíduos de aciaria e pó de alto-forno são oriundos de processos de transformação de ferro-gusa em aço, as presenças de hematita e magnetita já eram esperadas. Os demais processos, têmpera e laminação, envolvem aquecimento e resfriamento abrupto do metal e acabamento superficial, respectivamente. Seus resíduos possuem composição próxima a do aço e, por isso, a presença do ferro é justificada. Cobre, cromo e manganês são elementos adicionados ao aço para melhorar suas propriedades físicas (KIM et al, 2008), justificando, assim, a presença desses elementos nos resíduos.

O óxido de silício (Xpert N° 01-0649) foi identificado nos resíduos de laminação e pó de alto-forno com pico característico a $2\theta = 26,60^\circ$, confirmando a presença de alfa-quartzo. Martins (2006) relata a presença desse elemento nesses mesmos resíduos (laminação e pó de alto-forno), assim como outros autores, Grillo, Tenório & Oliveira (2013) e Lima, Reis & Borges (2013) que relatam a presença de quartzo em suas análises de resíduos de aço.

Picos correspondentes ao óxido de zinco (Xpert N° 03-0888) foram encontrados nos resíduos de aciaria e pó de alto-forno, identificados também no trabalho de Martins, Neto & Cunha (2008). Já os picos atribuídos ao óxido de zircônio (Xpert N° 05-0543) foram observados apenas na amostra de aciaria.

Os diâmetros médios de partícula de cada resíduo são apresentados na Tabela 3, que foram calculados através da equação de Scherrer, e são referentes aos compostos de Fe.

Tabela 3- Diâmetro médio da partícula dos resíduos siderúrgicos

Resíduo	Diâmetro médio (nm)
Aciaria	24,0
Laminação	18,5
Pó de Alto-Forno	18,6
Têmpera	32,1

A ordem crescente do tamanho das partículas dos resíduos foi: laminação < pó de alto-forno < aciaria < têmpera e apresentaram diâmetro médio entre 18 e 32 nm.

5.1.2. Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de FRX forneceram resultados qualitativos e quantitativos dos elementos químicos que compõem os resíduos de aciaria, laminação, têmpera e pó de alto-forno. Na Tabela 4 são apresentados os resultados qualitativos das amostras.

Tabela 4 - Composição dos resíduos siderúrgicos

Resíduo	Substâncias presentes
Aciaria	Si, Ca, P, S, Rh, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Sr, Zr
Laminação	Si, P, S, Rh, Ca, Fe, Cr, Mn, Cu, Mo
Pó de Alto Forno	Si, Ca, S, Rh, K, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Pb, Sr
Têmpera	Si, S, Rh, Ca, Fe, Cr, Mn, Cu

Os resultados qualitativos mostram que os elementos químicos Si, Ca, S, Rh, Fe, Cr, Mn e Cu estão presentes em todas as amostras. A presença adicional de P e Mo podem ser observadas na amostra de laminação, enquanto P, Zn, Sr e Zr são identificados na amostra aciaria. Pb e K são detectados na amostra de pó de alto-forno.

A Tabela 5 mostra os resultados quantitativos de FRX dos resíduos, em porcentagem.

Tabela 5 – Análise quantitativa dos resíduos siderúrgicos

Substância	Aciaria	Laminação	Têmpera	Pó de Alto Forno
CaO	9,35	0,18	0,11	12,14
Cr₂O₃	0,43	0,44	0,77	0,50
CuO	0,04	0,07	0,05	0,05
Fe₂O₃	68,96	91,09	93,80	61,56
K₂O	-	-	-	0,97
MnO	1,86	0,89	0,98	4,43
MoO₃	-	0,03	-	-
P₂O₅	0,57	1,84	-	-
SiO₂	16,53	3,50	2,83	3,31
SO₃	1,95	1,95	1,46	2,09
SrO	0,04	-	-	0,04
ZnO	0,10	-	-	14,91
ZrO₂	0,17	-	-	-

O elemento majoritário em todos os resíduos é o ferro, apresentando valores acima de 90 % nas amostras da laminação (91,1 %) e têmpera (93,8 %) e valores bem menores na aciaria (68,9 %) e no pó de alto-forno (61,5 %). Esses valores estão de acordo com o processo de produção do aço, sendo que na aciaria o resíduo geralmente é misturado com escória e o pó de alto-forno é o material mais pobre em ferro.

Os elementos Pb e Rh aparecem somente em resultados qualitativos, provavelmente devido ao seu baixo teor nas amostras, abaixo do limite de detecção do equipamento (0,01 %). O alto teor de óxido de cálcio e óxido de silício na composição do resíduo de aciaria, comprova a mistura do resíduo à escória (MOURÃO et al, 2007). A volatilidade do zinco e sua condensação em uma região mais fria do forno poderia explicar o alto teor de óxido de zinco no resíduo de pó de alto-forno. Outros metais tais como o manganês, o cromo, o cobre, o ródio e outros também estão presentes nos resíduos em quantidades menores.

5.1.3. Redução com H₂ à Temperatura Programada (RTP-H₂)

Os perfis de consumo de hidrogênio em função da temperatura para os resíduos de aciaria, laminação, têmpera e pó de alto-forno estão apresentados na Figura 5. Através deles, é possível analisar a região em que ocorre a redução dos metais. O perfil de RTP-H₂ é formado por um pico ou uma série de picos, onde cada pico representa um processo de redução, caracterizado por um composto particular presente no sólido. Esses perfis são obtidos ao se registrar a variação da concentração do gás redutor na mistura de gases em função da temperatura do sistema, que aumenta linearmente. Portanto, a quantidade de espécies redutíveis no catalisador e o seu grau de redução podem ser obtidos a partir da análise do consumo de hidrogênio (BESSELMANN et al., 2001).

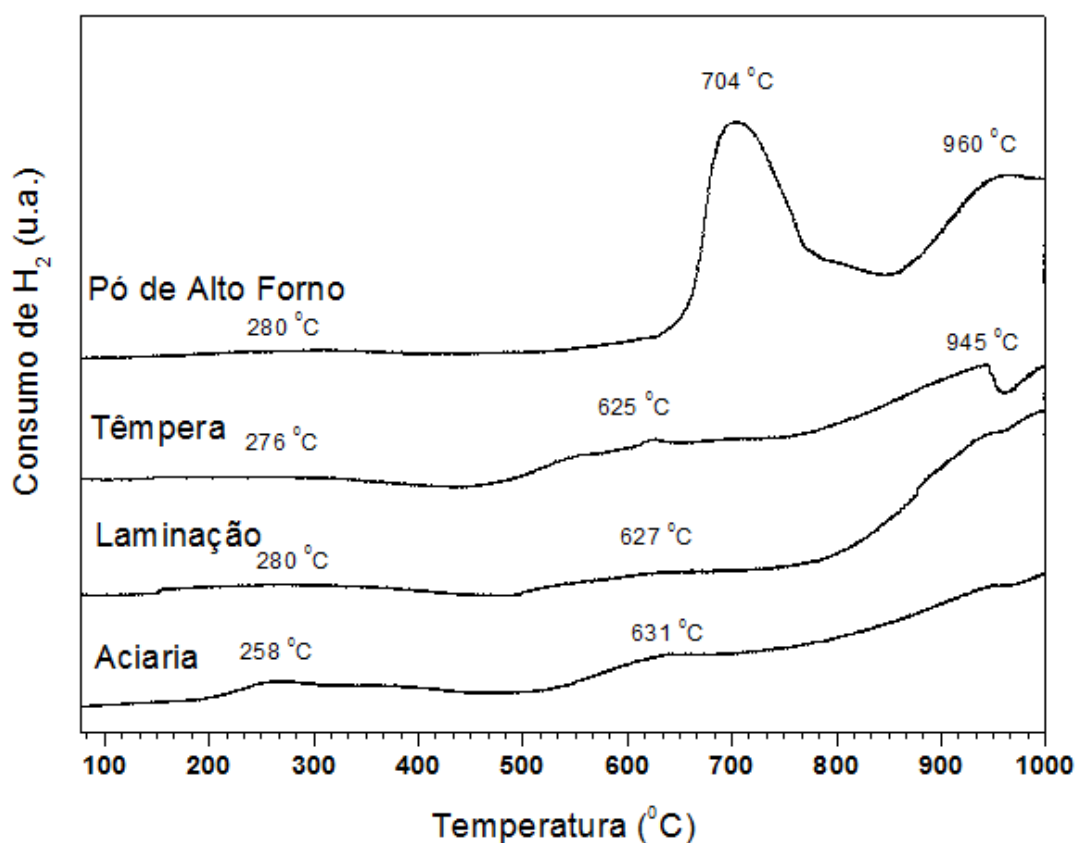


Figura 5 - Perfis de RTP-H₂ dos resíduos siderúrgicos de aciaria, laminação, pó de alto-forno e laminação

Pelas curvas de cada resíduo, observa-se um pico de redução entre 250-280 °C em todas as amostras. A área deste pico apresentou a seguinte ordem: aciaria > laminação > têmpera > pó de alto-forno. Sabe-se que o Fe₂O₃ começa a se reduzir em torno de 500 °C (OLIVEIRA, 2013). Logo, a redução que ocorre antes dessa temperatura não corresponde à redução do óxido de ferro, mas sim de outro composto minoritário. Observa-se que a redução do óxido de ferro iniciou-se em 500 °C nas amostras de aciaria, têmpera e laminação. Na amostra de pó de alto-forno o início da redução foi deslocado para temperatura de 615 °C. Esse deslocamento na temperatura de início da redução deve-se a interferência de outros compostos (provavelmente K₂O, SrO e ZnO) presentes nessa amostra.

Observando a Figura 5, percebe-se que provavelmente o Fe³⁺ se reduziu à Fe²⁺ e, em seguida, Fe²⁺ → Fe⁰. Como na reação de redução do Fe₂O₃ a estequiometria é de 3 mols de H₂ para um mol de Fe₂O₃, a razão entre a quantidade de hidrogênio consumida e a quantidade de Fe₂O₃ reduzida seria igual a 3, caso a redução fosse completa. O cálculo da

razão mol de hidrogênio consumido por mol de Fe_2O_3 mostra valores menores do que o esperado, indicando a redução parcial do óxido de ferro nos resíduos de aciaria, laminação e têmpera, de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Dados do consumo de hidrogênio e da razão mol de hidrogênio por mol de Fe_2O_3

Resíduo	Consumo H_2 (mols)	$\frac{mols\ de\ H_2}{mols\ de\ Fe_2O_3}$ (Esperado)	$\frac{mols\ de\ H_2}{mols\ de\ Fe_2O_3}$ (Encontrado)
Aciaria (AC)	$1,4 \times 10^{-4}$	3	2,09
Laminação (LA)	$1,4 \times 10^{-4}$	3	1,45
Têmpera (TE)	$1,2 \times 10^{-4}$	3	1,34
Alto Forno (AF)	$1,9 \times 10^{-4}$	3	2,91

Esse resultado mostra que outros compostos presentes nos resíduos podem interferir na redução do óxido de ferro. No resíduo de alto-forno essa razão é próxima de três, indicando a redução total do ferro.

5.1.4. Dessorção de CO_2 à Temperatura Programada (DTP- CO_2)

A DTP- CO_2 permite verificar a existência de sítios ativos básicos nas amostras. A forma como as moléculas de CO_2 se ancoram no material determina a força básica dos sítios básicos nos catalisadores (DI COSIMO *et al*, 1998). A atividade de um catalisador pode ser correlacionada com o número e força dos sítios básicos. Porém, essa técnica fornece uma medida comparativa comum da basicidade entre vários catalisadores, ou seja, comparativos de vários catalisadores são necessários, pois o valor da dessorção do CO_2 não reflete uma basicidade quantitativa real do catalisador. Assim, é uma medida relativa para se obter uma comparação da basicidade entre os catalisadores.

Nas Figuras 6 e 7 estão apresentados os resultados de dessorção de CO_2 dos resíduos siderúrgicos. Essas figuras mostram picos de dessorção de CO_2 à medida que ocorre um aumento gradativo da temperatura, da temperatura ambiente até $900\ ^\circ C$, com rampa de aquecimento de $10\ ^\circ C \cdot min^{-1}$ e pressão atmosférica.

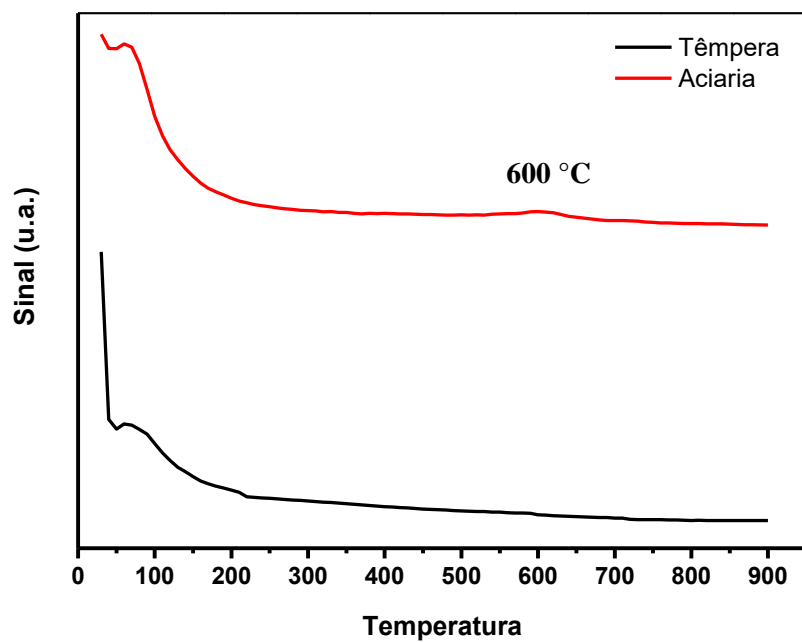


Figura 6 - Perfis de DTP-CO₂ dos resíduos de aciaria e têmpera.

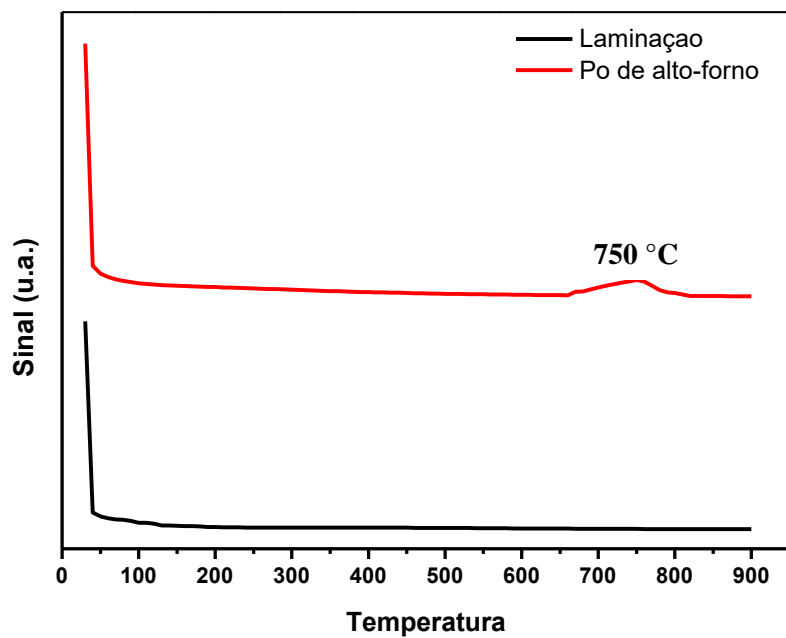


Figura 7- Perfis de DTP-CO₂ dos resíduos de laminação e pó de alto-forno.

Após o tratamento dos dados, percebe-se que o único resíduo que apresentou pico acentuado de dessorção foi o do pó de alto-forno. Isso pode ser justificado pelo alto teor de óxido de zinco que pode apresentar caráter básico de acordo com o meio em que está inserido (óxido anfótero), fazendo com que esse material apresente sítio ativo básico (SOUZA, 2017) e presença de óxido de cálcio, metal alcalino de caráter básico. Como ele aparece em uma região de alta temperatura, 750 °C, o sítio básico é de alta intensidade, uma vez que os picos de dessorção são divididos em três grupos: sítios fracos, com dessorção até 200 °C, sítios médios, com dessorção entre 200 °C e 400 °C, e fortes, com dessorção acima de 400 °C (VERZIU, 2008). A intensidade dos picos está relacionada com a quantidade de CO₂ dessorvida, logo quanto maior a área do pico, maior é a quantidade de sítios básicos.

Outro resíduo que apresentou pico de dessorção de CO₂ foi o resíduo de aciaria. Pela análise de FRX, esse material apresentou um teor elevado de óxido de cálcio, o que corroborou com a teoria de que havia escória misturada a esse resíduo. Como a escória é um material de caráter básico, isso pode ter sido o fator que ocasionou esse pequeno pico de dessorção de CO₂ no resíduo de aciaria. Além disso, o CaO é um óxido de metal alcalino terroso, os materiais dessa família possuem caráter básico, tornando os catalisadores a que são adicionados de natureza básica. A adição dos cátions alcalinos terrosos origina a formação de picos de dessorção de CO₂ o que indica o aumento do caráter básico, com a presença destes cátions (ZHANG et al.,2013).

Os demais materiais, resíduos de laminação e têmpera, não apresentaram elevação na curva de dessorção de CO₂. Isso pode ser justificado pelo caráter ácido desses resíduos, sendo que esses dois processos já não envolvem mais alterações químicas e somente transformações físicas. Conseqüentemente, os resíduos possuem características bem próximas às do aço, assim como possuir caráter ácido.

5.2. Teste Catalítico – Reforma Seca do Metano (RSM)

As conversões de metano e dióxido de carbono sobre os resíduos siderúrgicos através da RSM estão apresentadas nas Figuras 8 e 9, respectivamente. Os testes foram realizados em pressão atmosférica e temperatura de 750 °C durante 5 h.

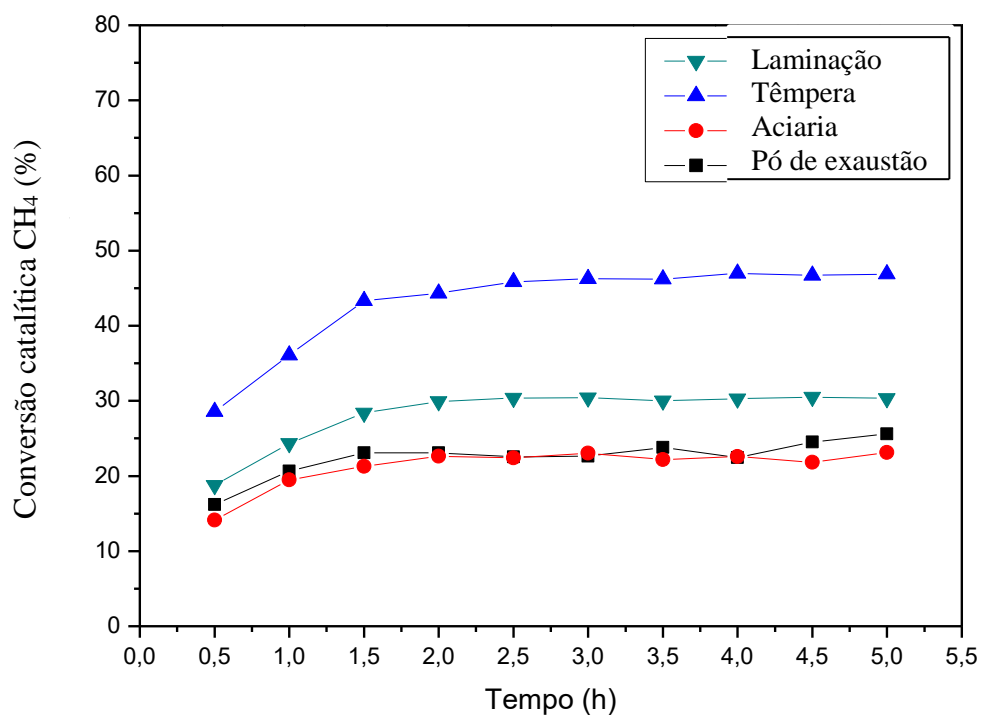


Figura 8- Conversão do CH_4 sobre os resíduos siderúrgicos avaliados na RSM a $750\text{ }^\circ\text{C}$

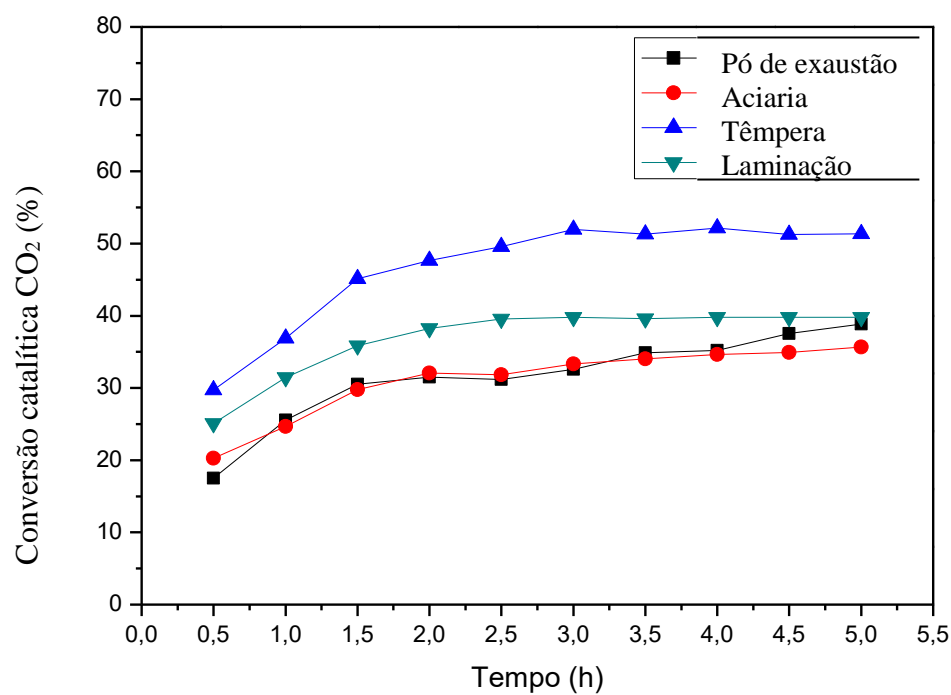


Figura 9 - Conversão do CO_2 sobre os resíduos siderúrgicos avaliados pela RSM a $750\text{ }^\circ\text{C}$

Tanto o gráfico de conversão do metano quanto o de conversão do dióxido de carbono apresentam aumento na atividade catalítica para todos resíduos no início da reação até chegar a um ponto em que se tornam estáveis. Nenhum dos catalisadores em potencial apresentou diminuição na atividade catalítica, excluindo a possibilidade de ter acontecido desativação durante as reações.

Esses resultados mostraram que todos os resíduos siderúrgicos apresentaram atividade catalítica estável na RSM a 750 °C. Em todos os resíduos ocorre o aumento da conversão com o tempo de reação até que em algumas horas o estado estacionário seja atingido. Esse aumento pode ser justificado por dois fatores. Em um primeiro momento, pode-se considerar que os sítios metálicos não foram totalmente reduzidos e, conseqüentemente, ativados durante a etapa de redução com hidrogênio. O tempo pode não ter sido suficiente para reduzir todas as espécies metálicas, ocasionando, assim, a continuação da redução durante a etapa de reação do teste catalítico, utilizando o hidrogênio formado pela reação do metano com dióxido de carbono como agente redutor. Os resultados obtidos durante a RTP-H₂ reforçam a hipótese de ativação durante o teste catalítico, já que se pôde observar que os perfis de redução obtidos para os resíduos siderúrgicos foram todos com início em temperaturas acima de 600 °C e sem um fim de pico definido, onde a curva continuou crescente até o fim da RTP-H₂, indicando que para uma completa ativação do metal ativo presente no catalisador se fazia necessário à utilização de temperatura de redução mais elevada e/ou a utilização de uma rampa de aquecimento mais constante. Outro fator que pode ser considerado para esse aumento da atividade catalítica em função do tempo, é o fato de que alguns sítios metálicos já ativados pela etapa de redução podem ter sido oxidados no início da reação, sendo eles reduzidos novamente pelo hidrogênio formado na reação do metano com dióxido de carbono, proporcionando o aumento das conversões do CH₄ e CO₂.

Dentre os resíduos testados, o que apresentou uma maior atividade catalítica foi o resíduo de têmpera. De acordo com a análise de FRX, essa amostra é a que possui maior teor de Fe (93,8 %) e, conseqüentemente, a menor proporção dos demais elementos. Em relação à conversão de CH₄, foi atingida uma conversão de 47 % e em relação à conversão de CO₂, a conversão atingida foi de 52 %. O resíduo de laminação veio logo atrás, apresentando conversão de CH₄ de 30,5 % e conversão de CO₂ de 40 %. Em relação à sua

composição química, o resíduo de laminação também tem um teor elevado de Fe (91,1 %), porém apresentou teores de P_2O_5 e MoO_3 não apresentados no resíduo de têmpera.

Nota-se que o teor de Fe, apesar de ser próximo em ambos os resíduos, não foi o suficiente para garantir conversões de valores equivalentes entre os resíduos de têmpera e de laminação. Esse fato pode ser atribuído a um possível envenenamento dos sítios ativos no resíduo de laminação. Pode ocorrer uma forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios ativos do catalisador, ocasionando a formação de outros compostos ou a mudança na superfície do metal. Alguns compostos podem atuar como venenos em algumas reações e em outras não, dependendo da competitividade das espécies nos sítios catalíticos (TWIGG, 1997). Portanto, pode-se inferir que os compostos de P_2O_5 e/ou MoO_3 , presentes no resíduo de têmpera, tenham agido como dopantes durante a reação catalítica.

Os resultados dos resíduos de aciaria e pó de alto-forno se entrelaçaram, praticamente, durante todo o tempo de reação. O resíduo de aciaria atingiu conversão de CH_4 de 25,5 % e conversão de CO_2 de 39 %, enquanto que o resíduo de pó de alto-forno atingiu conversão de CH_4 de 23 % e de CO_2 de 35,5 %. Pelas análises, o que torna esses dois resíduos parecidos em questão de composição química é o menor teor de ferro (aciaria - 68,9 % e pó de alto-forno - 61,6 %). Além disso, ambos os resíduos apresentam teores elevados de óxido de cálcio (aciaria - 9,4 % e pó de alto-forno - 12,14%). Pela análise de DTP- CO_2 , esses foram os únicos resíduos que apresentaram perfis de dessorção de CO_2 , demonstrando que possuem sítios ativos básicos, provavelmente em função da presença maior de CaO, sendo que esse fato não interferiu favoravelmente nas suas atividades catalíticas. A presença do CaO pode ter agido como um inibidor do catalisador, reduzindo, assim, as conversões de CO_2 e CH_4 em relação às conversões apresentadas nos resíduos livres de óxido de cálcio. Como quanto maior o teor de CaO, menor o teor de Fe, pode-se inferir que as conversões obtidas durante os testes estão diretamente proporcionais a quantidade de Fe de cada resíduo siderúrgico.

A partir dos dados obtidos, nota-se que as conversões do dióxido de carbono foram maiores do que as conversões de metano em todos os resíduos, mantendo resultados proporcionais entre conversão de CH_4 e de CO_2 ao longo de toda reação, porém em menores valores para as conversões de CH_4 . Pode ter ocorrido alguma reação paralela à

reação de reforma. Um exemplo é a reação reversa de deslocamento de água e gás ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$), que pode ocorrer na temperatura em que se promoveu a reforma seca do metano. Essa reação também consome CO_2 , o que acarreta em razões de H_2/CO sempre menores que 1,0.

A Figura 10 apresenta a razão molar H_2/CO para os resíduos siderúrgicos durante a reação de reforma seca do metano. Nota-se que ao longo da reação, a razão H_2/CO torna-se menor do que 1, indicando que o H_2 pode estar sendo consumido no decorrer da reação catalítica, como resultado da ocorrência simultânea da reação reversa de deslocamento de gás-água, conforme já relatado anteriormente.

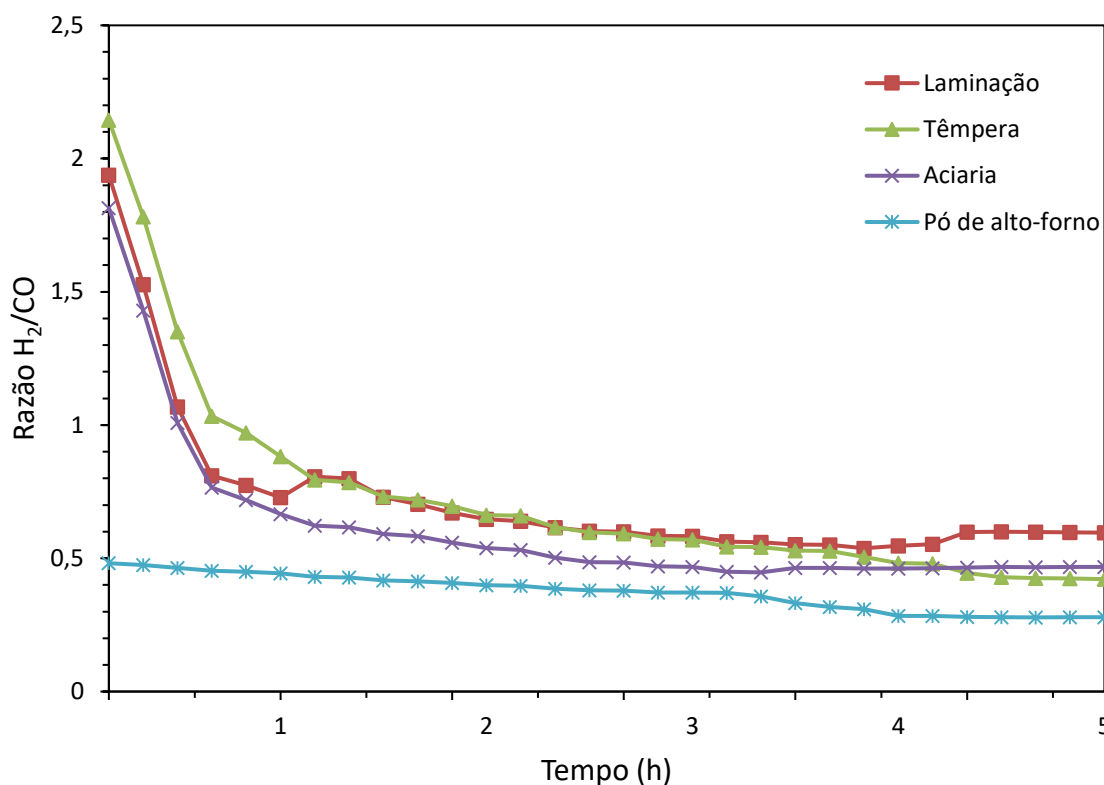


Figura 10 - Razão molar H_2/CO em função do tempo durante a reforma seca do metano.

De acordo com a Figura 10, o resíduo de pó de alto-forno apresentou a menor relação H_2/CO desde o início do teste catalítico, seguido pelo resíduo de aciaria. Isso pode ser atribuído ao fato de que eles apresentaram conversões muito baixas, ou seja, quase não houve geração de H_2 durante o processo. Já os demais resíduos, de têmpera e laminação, apresentaram resultados semelhantes ao longo da reação. No início, percebe-se valores

elevados para as razões H_2/CO , o que pode ser acarretado por excesso de H_2 na linha de gás, decorrente das etapas de redução dos materiais. Como nenhum dos resíduos apresentou uma conversão muito elevada, não ultrapassando os 52% de conversão de CO_2 (resíduo de têmpera), a razão H_2/CO ficou abaixo da relação estequiométrica da reação de reforma seca do metano, que seria 1:1.

Apesar de nenhum dos resíduos ter apresentado um desempenho elevado, nenhum deles sofreu diminuição na atividade catalítica durante o período de reação. Pode-se dizer, então, que os catalisadores não sofreram desativação. Para comprovar essa teoria, foi realizada análise de quantificação de coque no resíduo de têmpera e, como esperado, o resultado não apresentou formação de coque durante o teste catalítico.

Realizando a integração dos dados obtidos pelo teste, obteve-se a área da curva gerada e com esse valor se verificou que o coque produzido durante a reação catalítica para o resíduo de têmpera foi de $5,5 \times 10^{-5}$ g de CO_2 por grama de catalisador por hora. Ou seja, uma quantidade mínima que pode ser desprezada. Esse resultado se apresentou de acordo com a estabilidade do resíduo analisado durante o teste catalítico, já que não ocorreu decaimento na sua atividade catalítica ao longo da RSM.

Após análises dos dados obtidos nos testes catalíticos de RSM, nota-se que os resíduos apresentam potencial para serem usados como catalisadores, chegando até conversões de 50%, utilizando-se o resíduo de têmpera e pelo processo de reforma seca do metano. Diante dos resultados, nota-se que, dentre os resíduos estudados, a ordem para os resíduos com maior atividade catalítica na RSM é: têmpera > laminação > aciaria > pó de alto-forno.

5.3. Teste Catalítico – Bi-Reforma do Metano

As conversões de CH_4 e CO_2 sobre os resíduos siderúrgicos na reação de bi-reforma do metano estão apresentadas nas Figuras 11 e 12, respectivamente. Os testes foram realizados em pressão atmosférica e temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 h. Eles foram realizados somente nos resíduos de têmpera e laminação, por estes terem apresentado os melhores resultados durante os testes de RSM. Como os resíduos de pó de alto-forno e aciaria tiveram baixas conversões, não se verificou a necessidade de os avaliar na bi-reforma.

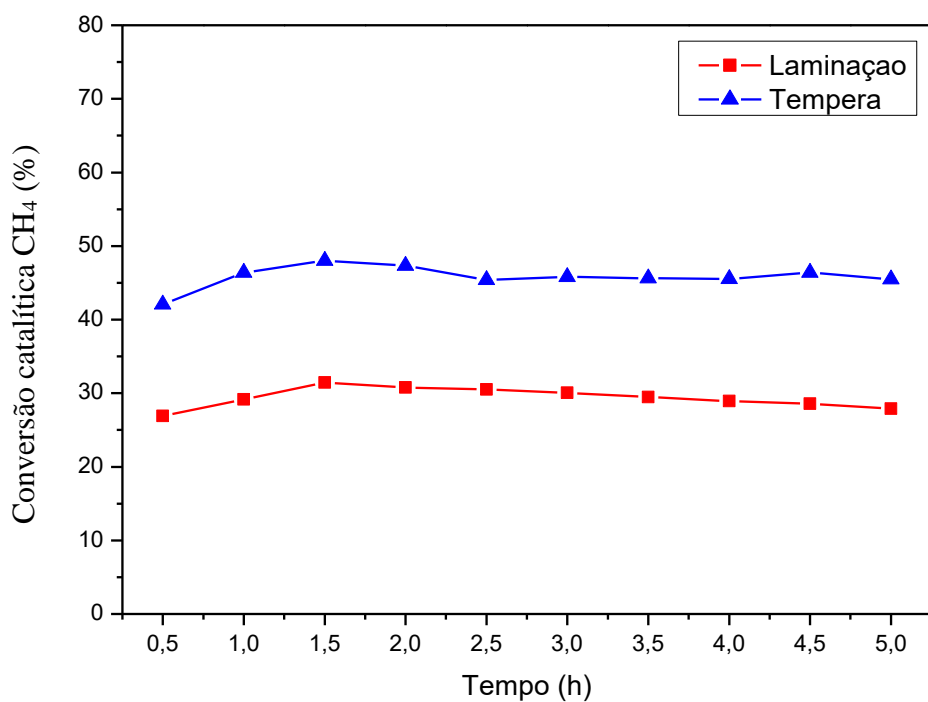


Figura 11 - Conversão do CH_4 sobre os resíduos siderúrgicos avaliados na bi-reforma a $750\text{ }^\circ\text{C}$

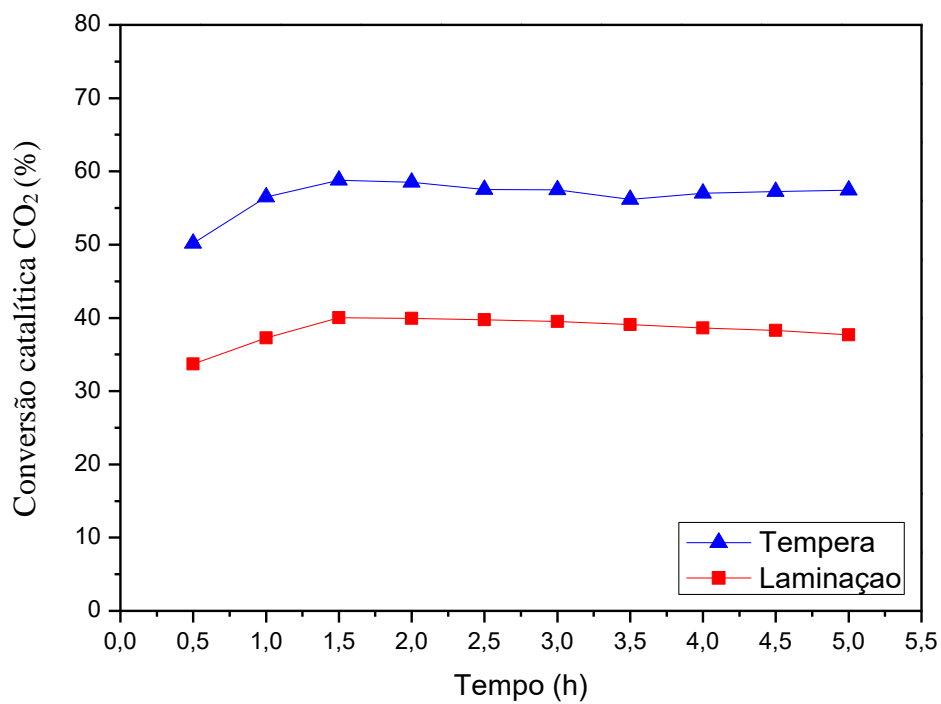


Figura 12 - Conversão do CO_2 sobre os resíduos siderúrgicos avaliados na bi-reforma a $750\text{ }^\circ\text{C}$

Através dos gráficos das conversões de CH₄ e CO₂, nota-se que tanto o resíduo de têmpera quanto o resíduo de laminação apresentaram bons desempenhos durante os testes catalíticos, usando-se a composição do biogás (metano, dióxido de carbono e vapor de água). Eles apresentaram aumento na atividade catalítica logo no início da reação e se mantiveram estáveis ao longo dos testes, descartando, assim, a possibilidade de rápida desativação durante o processo catalítico.

Ambos os resíduos testados no processo catalítico de bi-reforma apresentaram resultados bem próximos aos dos testes de RSM. A Tabela 7, mostra o comparativo entre os resultados obtidos para os resíduos de têmpera e de laminação em relação às conversões de CH₄ e CO₂ durante os testes de RSM e bi-reforma do metano.

Tabela 7- Resultados das conversões de CH₄ e CO₂ nos testes de RSM e bi-reforma do metano.

Resíduo	Conversão de CH ₄		Conversão de CO ₂	
	RSM	Bi-reforma	RSM	Bi-reforma
Têmpera	47,0	48,0	52,0	58,8
Laminação	30,5	31,5	40,0	40,0

Como demonstrado na Tabela 7, o único resíduo que apresentou variação nos resultados de RSM e bi-reforma foi o de têmpera na conversão de CO₂. Nesse caso pode ter ocorrido uma maior formação de CO₂ devido à ocorrência da reação paralela de deslocamento água e gás. As condições fornecidas aliadas ao tipo de resíduo podem ter sido mais propícias a essa reação do que nos demais resíduos.

Exceto o caso citado acima, os demais resultados foram praticamente os mesmos nos dois processos catalíticos. Pode-se inferir que os resíduos testados como catalisadores atingiram sua máxima atividade catalítica sob as condições utilizadas (750 °C e pressão atmosférica) durante os testes. Sendo assim, a RSM e a bi-reforma se mostraram equivalentes para a conversão do biogás em gás de síntese. Destaca-se o uso da bi-reforma por ela usar como reagentes a composição total do biogás, não necessitando retirar o vapor de água contido na mistura.

A Figura 13 apresenta a razão molar H₂/CO para os resíduos siderúrgicos de têmpera e laminação durante a reação de bi-reforma do metano.

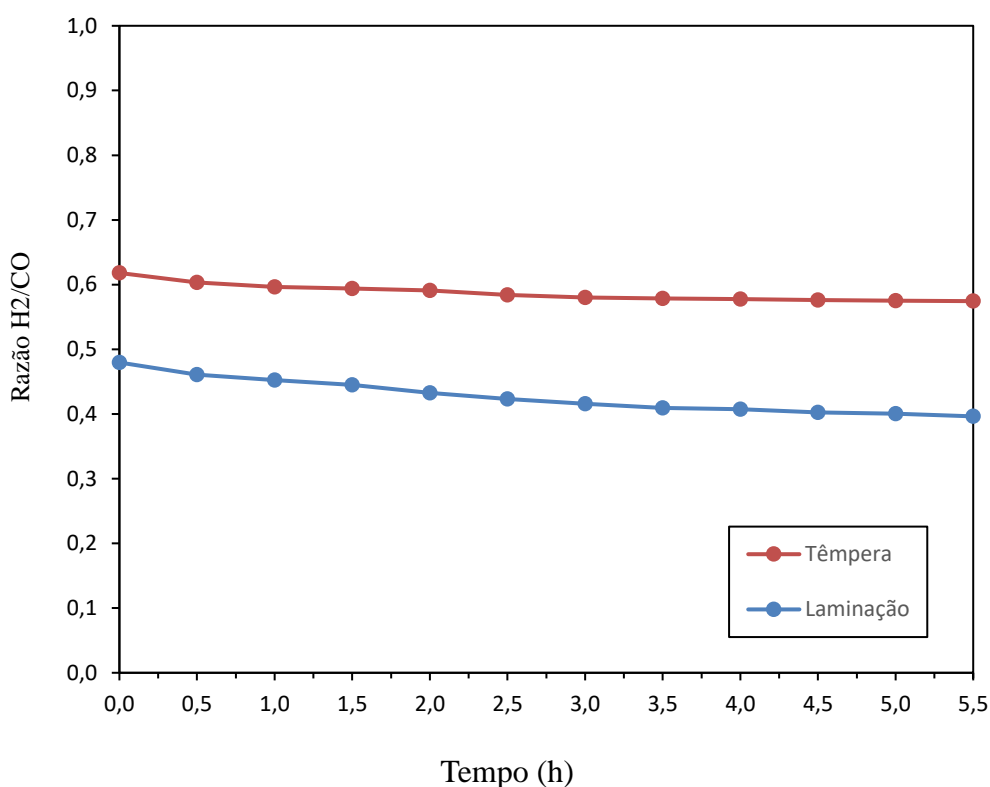


Figura 13 - Razão molar H₂/CO em função do tempo durante a bi-reforma do metano.

De acordo com os resultados observados na Figura 13, a razão de H₂/CO ficou em torno de 0,6 e 0,45 para os resíduos de têmpera e laminação respectivamente. Esse resultado pode ser justificado pela ocorrência da reação paralela de deslocamento de água e gás, consumindo assim, H₂ produzido durante a reforma do metano.

Como visto nos gráficos de conversão, e assim como na RSM, não houve queda na atividade catalítica de nenhum dos dois resíduos analisados. Para se certificar de que não ocorreu deposição de coque na superfície do catalisador, após reação de bi-reforma do metano, o resíduo de têmpera passou por uma análise OTP para quantificação do coque. Como esperado, o resultado não apresentou formação de coque durante o teste catalítico. Realizando o tratamento dos dados obtidos, encontrou-se um valor de $1,3 \times 10^{-6}$ g de CO₂ por grama de catalisador por hora, um valor muito baixo e que pode ser desprezado.

6. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o valor do teor de ferro presente nos resíduos siderúrgicos desempenha um papel importante na atividade catalítica desses resíduos. O Fe pode interferir na estrutura e características do material, afetando assim sua atividade catalítica na reforma do metano.

As análises de caracterização dos resíduos de aciaria, laminação, pó de alto-forno e têmpera mostraram que todos apresentaram teor majoritário de Fe, que chega a compor mais de 90% dos resíduos de laminação e têmpera. Conseqüentemente, esses dois resíduos foram os que obtiveram melhor desempenho de atividade catalítica, chegando próximos a 50% de conversão de CH₄ e CO₂. Além do elemento Fe, os elementos Si, Ca, S, Rh, Cr, Mn e Cu também foram detectados em todos os resíduos, porém o Rh não apareceu na análise quantitativa, provavelmente por estar em teor abaixo do limite de detecção do equipamento de FRX. O Rh tem extensa aplicação como catalisador, mas com teores tão baixos nos resíduos, não se pode atribuir a ele os resultados da RSM.

As análises de RTP-H₂ mostraram um pico de redução entre 250-280°C característicos dos óxidos de ródio e cobre em todos os resíduos. Outro pico recorrente em todas as amostras foi o associado à redução parcial do óxido de ferro que se iniciou em 500°C nos resíduos de laminação, aciaria e têmpera. No resíduo de pó de alto-forno, esse pico foi deslocado para os 615 °C, provavelmente decorrente de interferências de outros compostos presentes na amostra.

O DTP-CO₂ não apresentou picos de dessorção em dois resíduos, têmpera e laminação, indicando a ausências de sítios básicos nessas amostras. O resíduo de aciaria apresentou um leve pico, enquanto o pó de alto-forno apresentou pico um pouco mais acentuado. Ambos em temperaturas acima de 600 °C, o que indica sítios básicos fortes.

Os resultados obtidos na reforma seca do metano e nas condições experimentais empregadas mostraram que os resíduos do processo siderúrgico apresentaram atividade catalítica moderada, obedecendo a ordem decrescente têmpera > laminação > aciaria ≈ pó de alto-forno. Foi observado que a atividade catalítica está diretamente ligada ao teor de Fe dos resíduos, quanto maior o teor de Fe no material, maior a conversão de CH₄ e CO₂.

Durante todo o período dos testes catalíticos, não houve diminuição das conversões de CH_4 e CO_2 , indicando que a deposição de coque e, conseqüente, desativação dos catalisadores não foi significativa. Isso foi corroborado pela insignificante deposição de coque no resíduo de têmpera mostrado na quantificação de carbono, realizado na amostra após o teste catalítico.

A razão de H_2/CO se iniciou acima de 1 nos resíduos de aciaria, laminação e têmpera, provavelmente em decorrência de gás H_2 usado na redução dos metais ainda presente na linha. Com o decorrer do tempo essa razão diminuiu, mostrando que não houve geração de H_2 esperada pela estequiometria da reação que seria de 1:1. Concluiu-se que pode ter ocorrido a reação paralela de deslocamento de gás-água. Outro indício desse fato é que a conversão de CO_2 foi superior à conversão de CH_4 durante todos os testes catalíticos.

Os testes de bi-reforma apresentaram resultados semelhantes aos obtidos pela RSM, exceto no que se refere à conversão de CO_2 do resíduo de têmpera. Durante essa reação específica pode ter ocorrido uma maior concorrência da reação paralela de deslocamento água e gás, aumentando a formação de CO_2 . Os demais resultados foram bem próximos nas duas rotas, concluindo que os resíduos atingiram sua máxima atividade catalítica em ambas nas condições fornecidas de temperatura e pressão.

Como as duas rotas apresentaram resultados bons e semelhantes, pode-se dizer que o ideal para a conversão do biogás proveniente de aterros sanitários nesse caso é a bi-reforma, já que ela compreende como reagentes o metano, o carbono e o vapor de água, componentes desse tipo de biogás. Como a RSM é realizada utilizando CO_2 e CH_4 , é necessário a retirada do vapor de água do biogás, o que não seria um processo interessante.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a esse trabalho, são sugeridos os seguintes estudos:

- Utilizar outras técnicas para caracterização dos resíduos em estudo. Os resultados de ensaios complementares como a Espectroscopia RAMAN podem fornecer informações adicionais que ajudem na compreensão fenômenos ligados ao desempenho dos catalisadores;
- Realizar testes catalíticos em outras condições de temperatura, tempo e pressão para que se possa verificar o comportamento dos resíduos e determinar as melhores variáveis para a reação de reforma;
- Realizar caracterizações, como DRX e MEV, nos resíduos siderúrgicos após serem submetidos aos testes catalíticos, com o intuito de verificar se houve alteração na estrutura do material.
- Investigar a relação da área específica dos resíduos com os resultados das suas respectivas atividades catalíticas, aplicando análise de fisissorção de N₂ (BET).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8.419: apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- ALBUQUERQUE, J. B. Torres de. **Resíduos sólidos**. Leme: Independente, 2011.
- ALI, M. E. M., GAD-ALLAH, T. A., BADAWEY, M. I., **Heterogeneous Fenton process using steel industry wastes for methyl orange degradation**. In: Applied Water Science, v. 3, p. 263-270, 2013.
- ALVES, C. A. **Efeito da Adição de ZnO em catalisadores Ni-Al₂O₃, Ni-CeO₂, Ni-MgO e Ni-ZrO₂ para a Reação de Reforma Seca do Metano**. Tese de Doutorado em Ciências-Físico-Química – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2014.
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R. ; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. **Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells**. International Journal of Hydrogen Energy, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- ASENCIOS, Y. J. O.; ASSAF, E. M. **Combination of dry reforming and partial oxidation of methane on NiO-MgO-ZrO₂ catalyst: Effect of nickel content**. Fuel Processing Technology, v.106, p. 247–252, 2013.
- ASHOK, J.; KAWI, S. **Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO–Al₂O₃ catalytic systems**. Int. J. Hydrogen Energy, v. 32, p. 13938–13949, 2013
- AZEVEDO, M. H. **Características, Produção e Utilização do Biogás a Partir de Resíduos Orgânicos**. Dissertação de Mestrado – PROMEC, Porto Alegre, 2000.

- BELLIDO, J. D. A. *Estudo de catalisadores de níquel suportados em ZrO_2 modificados aplicados em reações de reforma*. Tese de Doutorado em Ciências-Físico-Química – Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.
- BESSELMANN, S.; FREITAG, C.; HINRICHSEN, O.; MUHLER, M. *Temperature programmed reduction and oxidation experiments with V_2O_5/TiO_2 catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 3, n. 21, 2001.
- BUELENS, L. C.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; DETAVERNIER, C.; MARIN, G. B. *Super-dry reforming of methane intensifies CO_2 utilization via Le Chatelier's principle*. Science, v. 354, p. 449–452, 2016.
- CARVALHO, P. S. L., MESQUITA, P. P. D., ARAÚJO, E. D. G., *Sustainability of the Brazilian steel industry: energy efficiency, emissions and competitiveness*. BNDES, v. 41, p. 181-236, 2015.
- CASTILHOS JÚNIOR, A.B., MEDEIROS, P.A., FIRTA, I. N., LUPATINI, G., SILVA, J.D., *Principais Processos de Degradação de Resíduos Sólidos Urbanos*. In: Alternativa de Disposição de Resíduos Sólidos Urbanos para Pequenas Comunidades, Santa Catarina, PROSABE, 2003.
- DANTAS, S. C., *Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base CeO_2 e $CeZrO_2$* . Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, 2011.
- DI COSIMO, J. I.; DIEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUIA, C. R. *Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides*, Journal of Catalysis, v. 178, p. 499–510, 1998.
- DJAIDJA, A.; MESSAOUDI, H.; KADDECHE, D.; BARAMA, A. *Study of Ni-M/MgO and Ni-M-Mg/Al (M = Fe or Cu) catalysts in the CH_4-CO_2 and CH_4-H_2O reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 40, p. 4989–4995, 2015.
- DJINOVIĆ, P.; OSOJINK, G.; BATISTA, J.; LEVEC, J.; PINTAR, A. *Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru- Al_2O_3 and*

- Rh-CeO₂ catalysts*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 50, p. 1054–1062, 2011.
- DRY, M. E. *The Fischer-Tropsch process: 1950-2000*. Catalysis Today, v. 71, 9. 227-241, 2002.
- FILHO, L. F. B., *Estudo de Gases em Aterros de Resíduos Sólidos Urbanos*. Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Ciências em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro, 2005.
- GRILLO, F. F., TENÓRIO, J. A. S., OLIVEIRA, J. R. *Caracterização e adição de poeira de aciaria elétrica em ferro-gusa*. Revista da Escola de Minas, v. 66, p. 301-307, 2013.
- GANGADHARAN, P., KANCHI, K.C., LOU, H.H, *Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane*. Chemical Engenner Res Des, v. 90, p. 1956-1968, 2012.
- GUO, J.; LOU, H.; ZHAO, H.; CHAI, D.; ZHENG, X. *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels*. Applied Catalysis, v. 273, p. 75–82, 2004.
- HOU, Z.; CHEN, P.; FANG, H.; ZHENG, X.; YASHIMA, T. *Production of synthesis gas via methane reforming with CO on noble metals and small amount of noble - (Rh) promoted Nicatalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 555–561, 2006.
- IAB. INSTITUTO AÇO BRASIL E COMPANHIA NACIONAL DA INDÚSTRIA. *A indústria do aço no Brasil - Encontro da indústria para a sustentabilidade*. Brasília, 2017. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/index.a.sp>>. Acesso em: 11 de junho de 2017.
- IBS - INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA. Disponível em: <<http://www.ibs.org.br>>. Acesso em 11 de junho de 2017.

- JESUS, S.A. *Síntese de Catalisadores de NiO Suportados em MgO-Beta utilizados na Reforma Seca do Metano*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São João Del Rei, Ouro Branco, 2016.
- KIM, Y. J.; SHIN, H.; PARK, H.; LIM, J. D. *Investigation into mechanical properties of austempered ductile iron (ADI) in accordance with austempering temperature*. Materials Letters, v. 62, n. 3, p. 359-360, 2008.
- KIM, S. M.; ABDALA, P. M.; MARGOSSIAN, T.; HOSSEINI, D.; FOPPA, L.; ARMUTLULU, A.; VAN BEEK, W.; COMAS-VIVES, A.; COPERET, C.; MÚLLER, C. *Cooperativity and Dynamics Increase the Performance of NiFe Dry Reforming Catalysts*. Journal of the American Chemical Society, v. 139, p. 1937–1949, 2017.
- LI, E.; RUDOLPH, V. *Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO Functionalized Mesoporous Catalysts*. Energy & Fuels, v. 22, p. 145-9, 2008.
- LIMA, L. H. M., REIS, S. C., BORGES, L. R. *Aproveitamento de resíduo siderúrgico em blocos cerâmicos argilosos*. Revista E-xacta, v. 6, p. 69-78, 2013
- LUNSFORD, J.H. *Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century*. Catalysis Today, v. 63, p. 165–174, 2000.
- MARTINS, F. M., *Caracterização Química e Mineralógica de Resíduos Sólidos Industriais Mineraiis do Estado do Paraná*. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, 2006.
- MARTINS, F. M., NETO, J. M. R., CUNHA, C. J. *Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust*. Journal of Hazardous Materials, v. 154, n. 3, p.417-425, 2008.
- MORE, A.; BHAVSAR, S.; VESER, G. *Iron–Nickel Alloys for Carbon Dioxide Activation by Chemical Looping Dry Reforming of Methane*. Energy Technology, v. 4, p. 1147–1157, 2016.

- MOULIJN, J. A., MAKKEE, M., VAN DIEPEN, A. E. *Chemical Process Technology*. John Wiler & Sons, Chichester, Reino Unido, 2ª ed., 2012.
- MOURÃO, M. B., YOKOJI, A., SILVA, C. A., BOLOTA, J. B., FACO, R. J., and GENTILE, E. F. *Introduction to Steel*. Brazilian Association of Metallurgy and Materials, 2007.
- NOGUEIRA, L. A. H., *Biodigestão: a Alternativa Energética*. Nobel, São Paulo, 1992.
- OLAH G.A., inventor; University of Southern California, cessionário. **Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using Bi-Reforming of Methane or Natural Gas**. United States patent US US20120115965 A1. Mai 10, 2012.
- OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. *Iron oxides and their applications in catalytic processes: a review*. New Chemical, v. 36, p. 123-130, 2013.
- PIEROBON, L. R. P. *Sistema de geração de energia de baixo custo utilizando biogás proveniente de aterro sanitário*. Dissertação de Mestrado pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia, Porto Alegre, 2007.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. *Techniques for transformation of biogas to biomethane*. Biomass and Bioenergy, Oxford, v. 35, p. 1633-1645, 2011.
- SAHA, B.; KHAN, A.; IBRAHIM, H.; IDEM, R. *Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfurtolerance during the dry reforming of biogas*. Fuel, Oxon, v. 120, p. 202-217, 2014.
- SANTOS, B. A. V., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., RODRIGUES, A. E. E CUNHA, A. F. *Methanol production by bi-reforming*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 93, n. 3, p. 510-526, 2015.
- SARKAR, S., MAZUMDER, D., *Solid Waste Management in Steel Industry: Challenges and Opportunities*. International Journal of Social, Behavioral, Educational, Economic and Management Engineering, v. 9, p. 972-975, 2015.

- SCHMAL, M. *Catálise Heterogênea*. Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2011.
- SEMARH-AL, SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS DE ALAGOAS, *Sistema de Gestão dos Resíduos Sólidos de Alagoas*. Alagoas, 2015.
- SILVA, A. O. *Síntese e caracterização de catalisadores de ferro e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos*. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.
- SOUZA, Líria Alves de. *Classificação dos óxidos*. Brasil Escola. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/classificacao-dos-oxidoss.htm>>. Acesso em 02 de novembro de 2017.
- STUMM, W., *Chemistry of the Solid-Water Interface*. New York: Wiley-Interscience, 1992.
- THEOFANIDIS, S. A.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. *Enhanced Carbon-Resistant Dry Reforming Fe-Ni Catalyst: Role of Fe*. ACS Catalysis, v. 5, p. 3028–3039, 2015.
- THEOFANIDIS, S. A.; BATCHU, R.; GALVITA, V. V.; POELMAN, H.; MARIN, G. B. *Carbon gasification from Fe–Ni catalysts after methane dry reforming*. Applied Catalysis, v. 185, p. 42–55, 2016.
- TWIGG, M.V., *Catalyst Handbook, London*: Manson Publishing, 2nd ed, 1997.
- USMAN, M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. *Dry reforming of methane: Influence of process parameters - A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 45, p.710-744, 2015.
- VERZIU, M. *Sunflower and Rapeseed oil Transesterification to Biodiesel over Different Nanocrystalline MgO Catalysts*. Green Chemistry, v. 10, p. 373-381, 2008.

ZHANG, C. H., WAN, H. J., YANG, Y., XIANG, H. W., LI, Y. W. *Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst.* Catalysis Communications, v. 7, p. 733-738, 2006.

ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; LI, H.; GAO, C.; ZHAO, Y. *Heterogeneous CaO-ZrO₂ acid-base bifunctional catalysts for vapor-phase selective dehydration of 1,4-butanediol to 3-buten-1-ol.* Applied Catalysis A: General, v. 466, p. 233–239, 2013.