

ROTAS TECNOLÓGICAS PARA METANAÇÃO DO CO₂: ALTERNATIVAS SUSTENTÁVEIS PARA CAPTURA DE CARBONO E USO DO HIDROGÊNIO

Autor: Ana Carolina Miranda Magalhães (Universidade Federal do Ceará - UFC)

Co-Autores: Bruno Rafael Moraes da Silva (Universidade Federal do Ceará - UFC);

Everton Bezerra Gadelha Filho (Universidade Federal do Ceará - UFC);

Hariel Abreu Pereira (Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - IFCE);

William Magalhães Barcellos (Universidade Federal do Ceará - UFC);

Responsável pela apresentação: Ana Carolina Miranda Magalhães

RESUMO

A Agência Internacional de Energias Renováveis estabeleceu a necessidade de reduzir 36,9 gigatoneladas de CO₂ até 2050 para cumprir os objetivos do Acordo de Paris, principalmente substituindo combustíveis fósseis por energias renováveis. No entanto, no Brasil, há desafios de acessibilidade a recursos energéticos em áreas rurais e falta de uma rede de distribuição de Gás Natural. O país possui potencial para produção de Biogás, o que poderia promover independência energética. Entretanto, o aproveitamento energético desses resíduos ainda é incipiente. Este trabalho visa caracterizar as rotas químicas de produção de Gás Natural Renovável, descrevendo os principais atores (Reatores e Catalisadores) analisando parâmetros como pressão, temperatura, eficiências e demanda de insumos. A Reação de Metanação é aqui explorada a partir do estudo desses dois componentes principais de uma planta industrial. A busca bibliográfica seguirá a estratégia PICO simplificada adaptada para Engenharias. Os resultados obtidos incluem quadros comparativos entre os reatores de metanação: Leito Fixo; Monólito; Microcanal; Membrana; Melhorados por Sorção; Leito Fluidizado, e os mecanismos de catálise: Termocatalíticos; Eletrocatalíticos; Biocatalíticos; Fotocatalíticos; e Plasmacatalíticos, considerando seus parâmetros operacionais. Pretende-se, então, estabelecer um rol de rotas tecnológicas de Metanação do CO₂ caracterizadas por parâmetros pertinentes, a exemplo do Nível de Maturidade Tecnológica e da relação Custo/Efetividade.

Palavras-Chave: Metano Sintético; Captura de Carbono; Hidrogênio Verde; Gás Natural Renovável.

ABSTRACT

The International Renewable Energy Agency has established the need to reduce 36.9 gigatons of CO₂ by 2050 to meet the goals of the Paris Agreement, primarily by replacing fossil fuels with renewable energy sources. However, in Brazil, there are challenges in accessing energy resources in rural areas and a lack of a natural gas distribution network. The country has potential for biogas production, which could promote energy independence. However, the energy utilization of these residues is still in its early stages. This work aims to characterize the chemical routes of renewable natural gas production, describing the main actors (reactors and catalysts) and analyzing parameters such as pressure, temperature, efficiencies, and input demands. Methanation reaction is explored here based on the study of these two main components of an industrial plant. The literature search will follow the simplified PICO strategy adapted for Engineering. The obtained results include comparative tables between methanation reactors: Fixed bed; Monolith; Microchannel; Membrane; Sorption-enhanced; Fluidized bed, and catalysis mechanisms: Thermocatalytic; Electrocatalytic; Biocatalytic; Photocatalytic; and Plasmacatalytic, considering their operational parameters. The aim is then to establish a range of CO₂ methanation technological routes characterized by relevant parameters, such as Technological Readiness Level and Cost Effectiveness ratio.

1. INTRODUÇÃO

Os impactos ambientais provocados pela alta concentração de Gases do Efeito Estufa (GEEs) na atmosfera, bem como pelos altos níveis de emissão diária, sobretudo nos países desenvolvidos, têm motivado o debate entre cientistas, Organizações Não-Governamentais (ONGs) e a Organização das Nações Unidas (ONU), tendo como enfoque o combate às alterações climáticas causadas pelo Aquecimento Global. Nesse contexto emerge o Acordo de Paris que estabeleceu, em 2015, uma abordagem para ação climática, cujas determinações incluem, no artigo 2º, inciso I:

[...]

b) Aumentar a habilidade para adaptação aos impactos adversos das mudanças climáticas, estimular a resiliência climática e o desenvolvimento

com baixas emissões de GEEs, de uma maneira que não ameace a produção de alimentos;

c) Tornar os fluxos monetários consistentes com um caminho direcionado à redução das emissões de GEEs e ao desenvolvimento resiliente do ponto de vista climático;

Dessa forma, a Agência Internacional de Energias Renováveis (IRENA, do inglês *International Renewable Energy Agency*) estabeleceu a quantidade de 36,9 gigatoneladas de Dióxido de Carbono (CO₂) equivalente (CO₂ eq) anuais que devem ser reduzidas até 2050 para cumprir os objetivos estabelecidos no Acordo de Paris. Essa perspectiva de redução de emissão dar-se-á, sobretudo, a partir da substituição dos combustíveis fósseis como fonte energética das atividades econômicas globais, projeto conhecido como Transição Energética.

Alinhado com esse movimento global, este artigo busca oferecer insights sobre abordagens alternativas para o desenvolvimento de projetos de plantas de metanação. Este foco ganha relevância em um contexto cada vez mais orientado para a adoção de recursos provenientes de energias renováveis, refletindo a visão de uma sociedade comprometida com a construção de uma matriz energética sustentável e resiliente.

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Fundamentalmente, o Gás Natural Renovável (GNR) é um combustível sintético que pode ser obtido a partir de duas principais tecnologias: a purificação do biogás derivado da digestão anaeróbica de matéria-orgânica que resulta no bio-metano (CH₄); e a hidrogenação catalítica de óxidos de carbono (CO_x), ou metanação, que obtém como principal produto o Metano Sintético, ou metano elétrico (e-CH₄).

A produção de GNRs, pela vertente da metanação, depende primordialmente da Captura de CO₂, que, em geral, é liberado na combustão de hidrocarbonetos e em processos bioquímicos como a digestão anaeróbia. Devido a isso, não cabe a produção deliberada de CO₂ com a finalidade de produzir Metano Sintético; tornando a captura parte essencial do processo para a caracterização da Metanação do CO₂ como Economia Circular.

No que se refere a isso, o CO₂ capturado pode ser utilizado como reagente em processos de catálise – homogêneos ou heterogêneos –, reações fotocatalíticas, conversões eletrocatalíticas e processos bioquímicos. Entre essas possibilidades, o processo de metanação, observado pela primeira vez por Paul Sabatier, em 1902, se baseia na reação entre

CO_x e hidrogênio (H₂) para fins de produção de gás metano (CH₄), tendo como subproduto a água, conforme as reações abaixo. [5]



Apesar ter sido observado no início do século XX, a produção de metano por via catalítica é um processo cujo desenvolvimento tecnológico se deu somente a partir da crise do petróleo, na década de 70, tendo como base a gaseificação do carvão vegetal a fim de substituir o gás natural (KOPYSCINSKI, 2010) e com o principal objetivo de obter GNR a partir da captura de monóxido de carbono (CO). Entretanto, foi somente a partir da década seguinte que o dióxido de carbono (CO₂) passou a ser utilizado como substrato para a metanação. Os principais estudos tiveram ênfase na produção de GNR a partir de gases residuais na produção de aço. Apesar disso, devido aos altos custos operacionais, a tecnologia só se tornou capaz de se mostrar eficiente em escala de bancada.

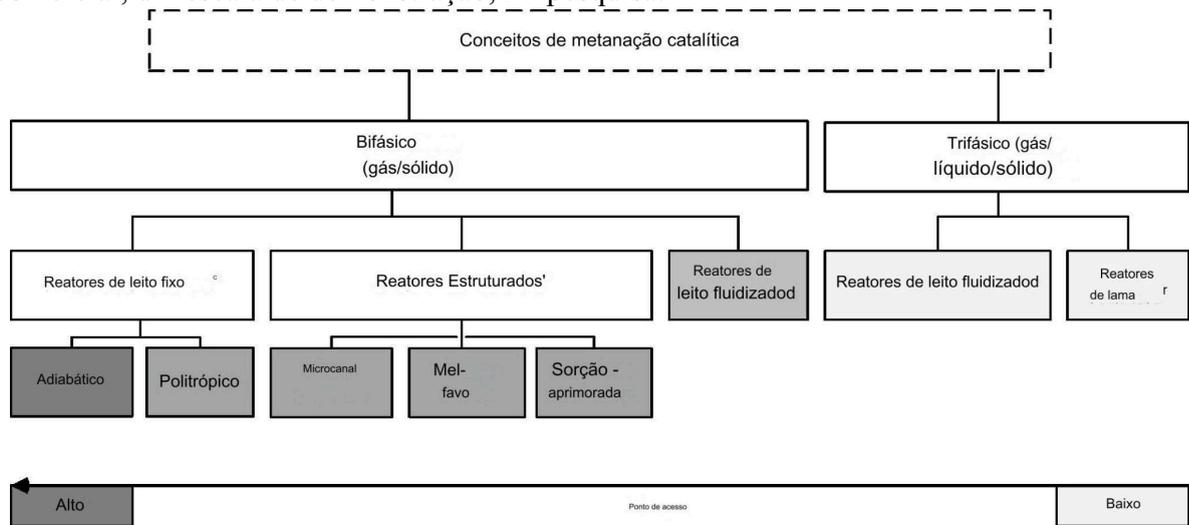
Alguns estudos após Sabatier (1902) exploraram a termodinâmica do processo de metanação. Diversos autores afirmam que a eficiência da conversão do CO₂ é prejudicada na presença de maiores concentrações de monóxido (CO) (MILLS, 1974; RÖNSCH, 2016; WEATHERBEE, 1982). Outros autores, como Rönsch *et al.* (2016) afirmam que no equilíbrio termodinâmico a produção de metano é favorecida pelo aumento de pressão mas limitada, por altas temperaturas.

2.1. Reatores

A metanação é uma reação que libera uma grande quantidade de energia, desta forma, a fabricação de reatores que elaborem um percurso de reação com condições favoráveis e resultados eficientes é um constante desafio visto que a energia produzida deve ser constantemente retirada para que não haja o aumento da temperatura, o qual desfavorece a reação termodinamicamente. Por outro lado, cineticamente, a reação é desacelerada com temperaturas muito baixas, igualmente inconveniente ao processo (GHAIB, 2018).

Nesse contexto, várias tentativas de contornar essas problemáticas foram propostas, tendo início pela primeira vez no Japão nas décadas de 1980-1990 (GÖTZ, 2016), gerando os tipos de reatores e suas variações, como poderá ser averiguado a seguir (Figura 1).

Figura 1: Visão geral dos diferentes conceitos de metanação; Estado de desenvolvimento: c – comercial, d – escala de demonstração, r – pesquisa.

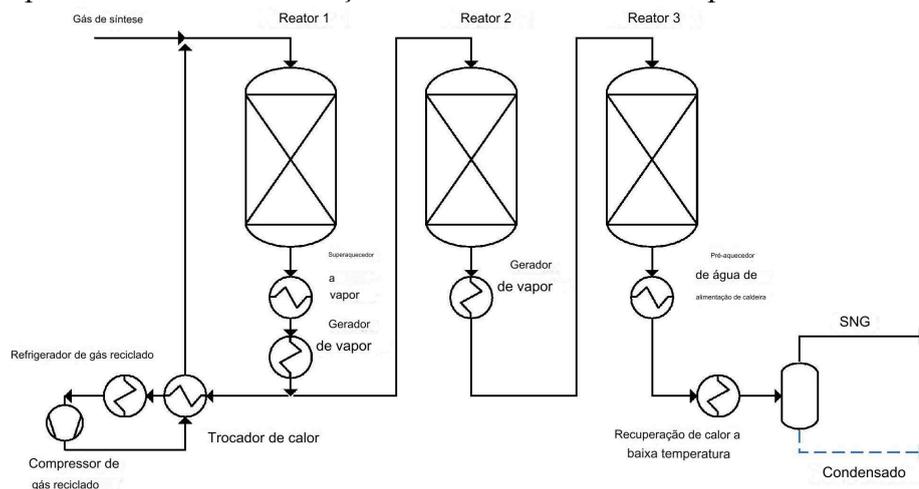


Fonte: RÖNSCH, 2016

2.1.1. Metanação em Leito Fixo

Os reatores de metanação que utilizam leito fixo são os mais usualmente encontrados pela sua simplicidade de processos. Caracterizam-se pelo contato das partículas de catalisador, embalados em leito fixo, com o gás, o qual é passado pelas camadas de leito, que tende a ser bastante uniforme, e são possíveis longos tempos de contato. Podem ser adiabáticos ou politrópicos (GHAIB, 2018).

Figura 2: Exemplo de Reator de Metanação em Leito Fixo chamado processo TREMP.



Fonte: (RÖNSCH, 2016)

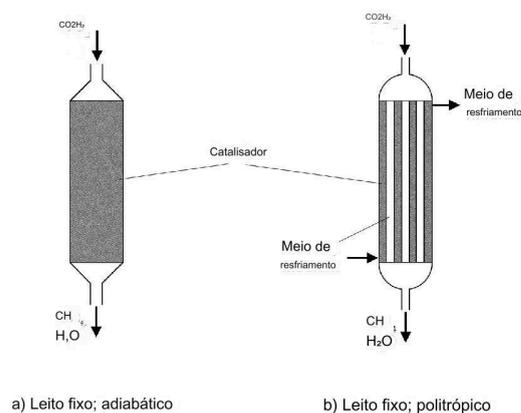
- *Adiabáticos:*

Processo sequencial de reatores adiabáticos relativamente simples e de baixo custo (GHAIB, 2018). Possui as desvantagens de ter pontos quentes de temperatura, altas quedas de pressão (RÖNSCH, 2016) e a pouca flexibilidade de carga (GHAIB, 2018).

- *Polipróticos:*

Processo que une uma infinidade de tubos de diâmetros relativamente pequenos colocados em paralelo. Comparativamente, os reatores politrópicos apresentam gradientes de temperatura mais baixos, portanto maior vida útil e um certo grau de flexibilidade. Contudo, os reatores politrópicos são mais caros e relativamente complexos (GHAIB, 2018).

Figura 3: Reator de Leito Fixo: (a) adiabático e (b) poliprótico



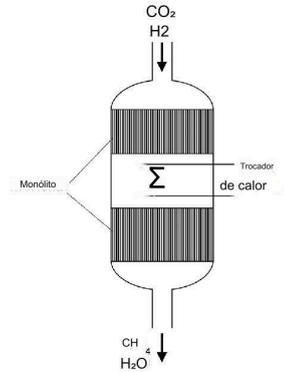
Fonte:(GHAIB, 2018)

2.1.2. *Reatores Monolíticos*

Os reatores do tipo monolíticos são vantajosos no que tange uma maior área superficial específica, a qual permanece em contato com o catalisador, menores quedas de pressão e um menor tempo de reação. No entanto, possuem menor eficiência ao passo que não distribui uniformemente os gases, além de não se adaptarem para atender as necessidades industriais. Estes reatores são geralmente cerâmicos ou metálicos, os quais ou não são apropriados para tensões mecânicas e impacto ou não possuem uma vida útil vantajosa (GHAIB, 2018). Ademais, os reatores estruturados de tipo monolito possuem uma grande dificuldade para substituir o catalisador quando desativado. Esses reatores foram desenvolvidos com avanços em relação aos adiabáticos de leito fixo pois distribuem melhor a

temperatura, devido ao transporte radial, e não possuem altas quedas de pressão (GÖTZ, 2016).

Figura 4: Reator Monolítico

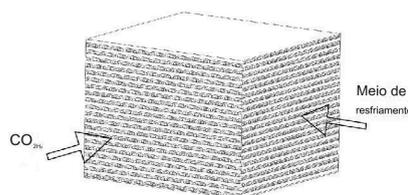


Fonte: (GHAIB, 2018)

2.1.3. *Reatores de Microcanais*

Como avanço das problemáticas dos reatores estruturados, foram desenvolvidos os reatores de microcanais, os quais apresentam uma grande superfície de contato para um pequeno volume de reator (RÖNSCH, 2016) e uma boa hidrodinâmica para preservar o catalisador. No entanto, são reatores de uso único, pois uma vez que o catalisador for desativado, todo o reator precisará ser trocado (GHAIB, 2018).

Figura 5: Reator de Microcanais

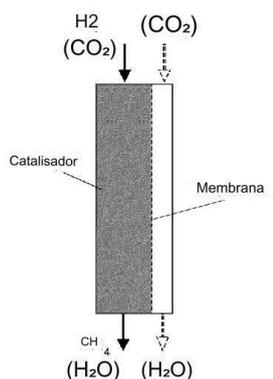


Fonte:(GHAIB, 2018)

2.1.4. *Reatores de Membrana*

Os reatores de membrana são caracterizados pelo uso de uma membrana seletiva, a qual pode ser usada para separar, tirando ou colocando componentes da reação, de modo a deslocar o equilíbrio em direção aos produtos, de acordo com o princípio de Le Chatelier, favorecendo a produção de CH₄. Além disso, é preciso significativamente menos esforço para produzir o gás natural sintético a partir do CH₄ (GHAIB, 2018).

Figura 6: Reator de Membrana

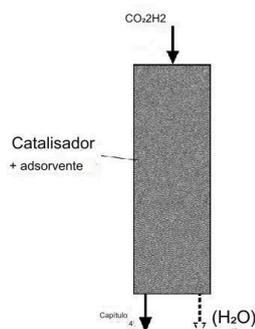


Fonte:(GHAIB, 2018)

2.1.5. Reator Aprimorado por Sorção

O reator aprimorado por sorção pode ser considerado um avanço do próprio reator estruturado de leito fixo (RÖNSCH, 2016), funcionando baseado no mesmo princípio de Le Chatelier (GHAIB, 2018), onde é adsorvido o H_2O da fase gasosa no transportador catalítico (GÖTZ, 2016). O adsorvente, usado juntamente com o catalisador, é frequentemente regenerado no próprio processo através dos princípios de adsorção por pressão ou oscilação térmica, para que possa ser reutilizado. Entretanto, esse tipo de reator é relativamente complexo, além de ciclos de regeneração encurtarem a vida útil (GHAIB, 2018).

Figura 7: Reator Aprimorado por Sorção



Fonte:(GHAIB, 2018)

2.1.6. Reator de Leito Fluidizado

Os reatores de leito fluidizado utilizam um sistema de resfriamento mais eficiente, fazendo com que não seja necessário a utilização de reatores em série com intercoolers de resfriamento, mas sim um único reator com seu próprio processo de remoção de calor (RÖNSCH, 2016). O funcionamento desse reator é caracterizado pela mistura de sólidos fluidizados responsáveis por uma operação próxima à isotérmica. Sua desvantagem está

relacionada ao atrito no catalisador decorrente da grande carga mecânica atrelada a fluidização, como resultado o catalisador é mais facilmente desativado. Somado a esse revés, temos a conversão incompleta de CO₂ decorrente do borbulhamento do leito (GÖTZ, 2016).

2.2. Catálise

2.2.1. Termocatálise

Devido ao alto estado de oxidação do CO₂, sua hidrogenação é uma reação de oxirredução com limitações significativas no que se refere à cinética química, sendo comumente necessário o uso de catalisadores para maior eficiência da reação, os quais devem apresentar alta eficiência e boa atividade em baixas temperaturas, além de se manterem estáveis sob a ação do calor da reação exotérmica (SU, 2016; XU, 2016).

A metanação catalítica por *via* metálica, ou termocatálise, é um método de processamento do CO₂ caracterizado por um alto rendimento espaço-temporal (STY, do inglês *space-time yield*) e altas temperaturas (200-550°C) na presença de metais. No que se refere a isso, diversos autores sugerem que os metais de transição se apresentam como excelentes candidatos a esse tipo de processo devido a sua alta atividade e estabilidade (FRONTERA, 2017; DEBEK, 2019). Dentre eles, o níquel (Ni) se mostra como o mais utilizado devido a seu baixo custo e boa atividade catalítica; o cobalto (Co) apresenta menor atividade catalítica que o Ni e maior custo; o ferro (Fe) é relativamente acessível mas apresenta baixa seletividade de CH₄ (RÖNSCH, 2016); o rutênio (Ru) apresenta alta atividade e estabilidade ao longo de longas faixas operacionais, apesar de apresentar custo mais elevado (BROOKS., 2007; TAN, 2022).

Além disso, a atividade e a estabilidade do catalisador dependem intimamente do seu suporte – isto é, a superfície na qual será anexado –, promotores, método de produção, e pré-tratamento (DEBEK, 2019). Diversos autores exploraram a influência do suporte no mecanismo da metanação catalítica sob as mesmas condições. Para a catálise com níquel, Takenaka *et al.* (2004) estudaram a influência de diferentes suportes de catalisadores (γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e ZrO₂) e relataram que a zircônia (ZrO₂) apresentou o melhor desempenho; apesar disso, o óxido de alumínio (Al₂O₃) é vastamente utilizado devido a sua habilidade de dispersar as espécies metálicas de forma mais eficiente (Li *et al.*, 2015). Outros autores, como Fukuhara *et al.* (2017), afirmam que a catálise metálica com Ni é prejudicado

com suportes de caráter alcalino; e Zhou *et al.* (2016) relataram melhor desempenho de catalisadores baseados em níquel associado à suporte de cério (Ce).

Apesar de se mostrar predominante, o Ni apresenta como desvantagem a ocorrência de sinterização – fenômeno caracterizado pela compactação e depósito de partículas de carbono no suporte catalítico, adquirindo resistência mecânica e interferindo na cinética da reação, sobretudo sob baixas temperaturas de operação (TAN, 2022). Como alternativa, alguns autores sugerem o Rutênio (Ru) como bom candidato à catálise metálica, mesmo apresentando desempenho sensível à escolha do suporte e à dispersão de suas partículas no suporte. Além disso, o Ru apresenta maior reatividade e menor temperatura de operação quando comparado ao Níquel (GARBARINO, 2015, 2016).

Apesar disso, a catálise metálica apresenta algumas desvantagens, como a exigência um alto grau de pureza do substrato devido a sensibilidade do suporte e do catalisador às variações de concentração (FRONTERA, 2017; NEUBERT, 2017; RÖNSCH, 2016); exigindo maior grau de controle e uma etapa de pré-tratamento e análise do reagente.

2.2.2. Biocatálise

Outra alternativa à produção do metano por via catalítica é a biocatálise, ou metanação biológica (BHM, do inglês *biological hydrogen methanation*), tecnologia que tem sido amplamente investigada para fins de enriquecimento do biogás resultante do processo de digestão anaeróbica da matéria orgânica (GÖTZ, 2016; RUSMANIS, 2019). A digestão anaeróbia (DA) é um método de tratamento da matéria orgânica para fins de produção de gás combustível (biogás), predominantemente constituído de CH₄ (50 - 75%) e CO₂ (25 - 50%), além de outros gases residuais (ANGELIDAKI; 2018). Por estar associada ao uso de microrganismos, os reatores de metanação que operam sob regime de BHM são caracterizados por operarem a baixas temperaturas (37 - 65°C), ao contrário de reatores de catálise metálica (THEMA, 2019).

Tipicamente, o processo de biodigestão ocorre em quatro etapas consecutivas e simultâneas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese; dentre as quais daremos destaque à metanogênese – etapa responsável pelo surgimento de gás metano na mistura gasosa. Essa etapa, em particular, envolve a ação de microrganismos metanogênicos capazes de converter os ácidos graxos voláteis (VFA, do inglês *volatile fatty acids*) oriundos da etapa anterior em CH₄ (GÖTZ, 2016). Em sistemas de BHM, a etapa de metanogênese é auxiliada

por arqueas, sobretudo do gênero *methanothermobacter*, responsáveis por reduzir o CO₂ residual constituinte do biogás em CH₄. De forma similar à catálise metálica, esse processo também ocorre conforme a reação de Sabatier (Equação 1), apesar de apresentar mecanismos distintos.

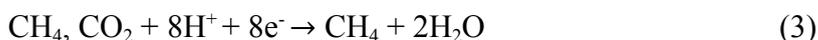
A BHM pode ser realizada tanto de forma simultânea à digestão, em um mesmo reator (*in-situ*), como também em um reator externo adjacente (*ex-situ*). Em reatores *in-situ*, o hidrogênio é introduzido no sistema por meio de difusão gasosa ou pré-mistura, a fim de maximizar a área de contato com as arqueas metanogênicas; já na metanação *ex-situ*, o processo ocorre em um reator externo, com suprimento controlado de nutrientes ao consórcio de microorganismos responsáveis pela catálise. Em ambos os casos, o sistema apresenta como principal vantagem da implementação a captura de CO₂ residual e o enriquecimento do biogás, atribuindo a ele maior valor energético (RUSMANIS, 2019).

Em contraposição, devido ao caráter microbiológico do processo, a BHM tende a apresentar flutuações no rendimento e no grau de impureza do produto gasoso (THEMA, 2019). Além disso, outra dificuldade da implementação desse tipo de tecnologia é a determinação de um método de solubilização do H₂ no substrato orgânico para ação efetiva das arqueas. Devido às dificuldades de dissolução, comumente é necessário o uso de equipamentos de potência – como compressores e sistemas de recirculação – que realizem o processo forçosamente (RUSMANIS, 2019). Alguns autores sugerem a agitação do sistema como método de solubilização, apesar de apresentar a desvantagem de um gasto substancial de energia para manutenção da planta (GERHARD, 1993; NISHIMURA, 1991). Além disso, outra desvantagem comumente associada a esse processo é o menor STY, o que exige reatores mais robustos para a produção de uma quantidade significativa de metano (GÖTZ, 2014; BAILEIRA, 2017).

2.2.3. Eletrocatalise

Outro método ainda utilizado é a eletrocatalise (CO₂RR, do inglês *Carbon Dioxide Reduction Reaction*), que envolve a produção de CH₄ por via eletroquímica. O processo é conduzido com a dissolução de CO₂ em meio aquoso, no qual a água é responsável pelo suprimento de H₂ por via eletrolítica, ocorrendo a eletrólise da água simultânea à redução do CO₂, de forma semelhante à reação de Sabatier (ZHAO, 2021); o processo também utiliza a

típica configuração de Eletrolisadores ou Células a Combustível de Hidrogênio baseadas em Membranas de Troca de Prótons (PEM, do inglês *Proton Exchange Membrane*).



Além de poderem ser reguladas em diferentes tensões a fim de produzir variados produtos, o processo apresenta diversas vantagens frente a outros tipos de metanação catalítica, como a possibilidade de ser conduzido sob condições amenas, não sendo necessário altas pressões e temperaturas; maior disponibilidade de matéria-prima (CO₂ e água); e ser caracterizado como um processo sustentável quando utilizada uma fonte renovável de energia (WU, 2017; ZHAO, 2021)

O processo foi realizado pela primeira por Royer (1870), que aferiu a redução do CO₂ em ácido fórmico (CH₂O₂) a partir de eletrodos de zinco (Zn); em seguida, a partir da década de 1970, outros autores sugeriram a eletrocatalise a partir de outros metais, como In, Cd, Sn, Zn e Pb para formação de CH₂O₂ (JITARU, 1997). Apesar disso, a formação de hidrocarbonetos simples de cadeia curta foi observada pela primeira vez por Hori *et al.* (1985), que obtiveram como principais produtos etileno (C₂H₄) e metano utilizando eletrodos de cobre (Cu) (WU, 2017).

Como principal desafio frente ao desenvolvimento da tecnologia, diversos estudos foram conduzidos a fim de estabelecer um método para aplicação otimizada da eletrocatalise, sobretudo na determinação dos catalisadores – eletrodos – a serem utilizados; dentre os quais se destacam os eletrodos metálicos (WU, 2017; ZHAO, 2021). Hori *et al.* (1980 e 1990) reportaram a produção de CO, CH₄, formiato e outros hidrocarbonetos da CO₂RR utilizando diversos eletrodos metálicos em solução de bicarbonato de potássio (KHCO₃). Dentre os metais explorados, o cobre (Cu) foi o que mostrou melhor desempenho na produção de produção de hidrocarbonetos de cadeia curta – sobretudo CH₄ e C₂H₄.

Dentre os metais investigados, o cobre foi o único que se mostrou capaz de reduzir o CO₂ além de CO e ácido fórmico (HCO₂H). Além disso, alguns autores identificaram a presença de 16 diferentes produtos na CO₂RR na superfície do eletrodo de cobre, dentre eles

aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres e outros (KUHL, 2012). A fim de melhorar a seletividade de CH_4 , alguns autores afirmam que a morfologia do Cu utilizado está intimamente relacionada à atividade catalítica do metal e à sua seletividade

Nesse sentido, a eletrocatalise mostra como principais desafios a determinação de novos materiais a serem utilizados como catalisadores a fim de aprimorar a seletividade e produção de CH_4 (WU, 2017). Apesar de apresentar diversas vantagens, o processo necessita de maior grau de maturidade tecnológica, sobretudo no que se refere ao conhecimento dos mecanismos de reação e principais intermediários. Apesar disso, devido a seu desempenho característico no que se refere à atividade catalítica e maior seletividade de CH_4 , os eletrodos de cobre têm se mostrado promissores na maturação da tecnologia de eletrocatalise (ZHAO, 2021).

3.METODOLOGIA

O trabalho de revisão para a formulação das rotas sugeridas neste trabalho, deu-se a partir de uma busca bibliográfica que usou de uma análise baseada na estratégia PICO, que significa respectivamente: População/Problema, Intervenção, Controle e Objetivo (desfecho). Com base na metodologia estabelecida, utilizamos da seguinte forma os conceitos correspondentes às questões da estratégia PICO. Problema: Metanação; Intervenção: reator, catalisador, gás metano; Controle: variáveis de processo (pressão, temperatura, composição dos gases, catalisadores, valores operacionais, etc); Objetivo: viabilidade econômica, maturidade tecnológica e vida útil.

Para fins de obtenção de dados e corpo de pesquisa, foram analisados 25 artigos no total, estes devidamente referenciados na seção correspondente, neste artigo. Seus dados e informações permeiam todo o corpo do embasamento teórico e do desenvolvimento das análises e dos resultados posteriormente explicados.

O passo seguinte à fundamentação bibliográfica, passa então, a ser um comparativo das tecnologias encontradas e uma classificação em ordem da mais praticável à menos, baseada nos quesitos referentes a cada tipo de componente analisado. Para os **reatores**, os quesitos são reciclagem de gás, estresse mecânico, estresse térmico, complexidade da configuração do processo, custos do reator, sua vida útil e seu nível de prontidão tecnológica.

Para os **catalisadores** os quesitos analisados são custo, atividade catalítica, estabilidade, seletividade de CH₄, grau de dispersão das partículas e morfologia.

Sendo assim, para fins de análise, convém construir um método de visualização comparativa entre essas tecnologias, nos possibilitando escolher a mais viável para um período de curto-médio prazo após a publicação deste artigo, período que tem maior probabilidade de dar uma rota viável e assertiva, sem contar com grandes mudanças no cenário tecnológico atual.

4.RESULTADOS

4.1. Relação dos tipos de reatores e suas especificações

Para se correlacionar os aspectos mais relevantes das bases de dados, foi elaborada a Tabela 1, a qual é visualmente objetiva para se analisar os dados encontrados. No entanto, as decisões sobre melhores rotas tecnológicas precisam de uma ordem de prioridade para um cenário específico.

Tabela 1: Comparativo das Tecnologias de Reatores

Conceito	L. Fixo adiabático	L. Fixo politrópico	Micro canais	Membrana	Sorção aprimorada	Leito fluidizado
Reciclagem de gás	Geralmente	Às vezes	Não	Não	Não	Às vezes
Estresse mecânico do cat.	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Alto
Estresse térmico do cat.	Alto	Moderado	Moderado	Baixo	Alto	Baixo
Complexidade do processo	Alto	Baixo	Baixo	Baixo	Alta	Baixo
Custos do reator	Médio	Alto	Muito alto	Alto	Média	Baixo
Vida útil	Médio	Alto	Muito curta	Curta	Curta	Curta
Nível de prontidão tecnológica	9	7	4-5	2-3	7	7

Fonte: Adaptada à partir da pesquisa de Rönsch (2016) e combinada a Ghaib (2018)

O contexto deste estudo é delineado por uma urgência de implementação, com espaço para desenvolvimento de protótipos de pesquisa simultânea, desde que viáveis para aplicação em menor escala a médio prazo; restrições significativas nos custos operacionais (OPEX) e elevados custos de aquisição (CAPEX); uma rigorosa exigência ambiental que demanda a máxima utilização do CO₂ disponível; e por último, a flexibilidade dos processos para se adaptarem às necessidades. Cada uma dessas características assume sua posição correspondente em termos de prioridade e importância.

4.2. Relação dos tipos de catalisadores

Segundo Götz (2016), a Metanação Biológica não é adequada para média e grandes escalas, limitando-se ao pequeno porte. Além do mais, possui custos ligeiramente mais elevados e menor eficiência, comparativamente. Atualmente esse processo existe apenas em estado de projeto piloto ou em pequena escala. No entanto, um grande atrativo que esse método traz é o de ser mais tolerante às impurezas.

A Termocatálise é a mais consolidada pois está presente nos reatores de leito fixo, leito fluidizado, de membrana e os demais já citados, já sendo comercializados e tendo plantas em funcionamento (DE OLIVEIRA, 2020).

Segundo Zhao (2021), a Eletrocatalise ainda precisa de muita pesquisa e desenvolvimento para atingir melhores patamares de maturidade tecnológica. Os resultados são promissores mas se mostram inviáveis industrialmente com o pouco que já foi descoberto, necessitando mais descobertas e aprimoramento de processos.

4.3. Rotas tecnológicas

De modo a apontar com assertividade as melhores rotas para o desenrolar de um projeto de metanação não apenas eficiente, mas também apontado na direção de projetos sustentáveis que são, agora, de grande necessidade, e que futuramente serão mandatórios, tendo sempre como base o contexto do projeto, pode-se apontar as prioridades no que tange aos critérios de escolha. Elas são, respectivamente: Maturidade Tecnológica; Custos Totais; Sustentabilidade; Simplicidade dos Processos.

É notório que, pela Tabela 1, ambos **Reatores de Leito Fixo** se destacam pela sua composição de vantagens que possuem de média a alta prontidão tecnológica, preservação mecânica do catalisador, sendo uma tecnologia desenvolvida a ponto de mercado, além de

uma carga de custos correspondentes ao orçamento, mas que se pagam em tempo de vida útil do equipamento, sendo assim os destaques da análise dos reatores. Uma opção para estudos a serem desenvolvidos em paralelo, é o uso de reatores a leito fluidizado e biorreatores, que poderão ser uma boa opção de investimento para desenvolver tecnologias com uma certa maturidade e boas possibilidades de retorno energético, mas que não são tão seguras em um primeiro momento. Quanto ao catalisador, o mais adequado para o uso, dado a necessidade de cumprir a meta econômica, deverá ser o Ni, com suporte de óxido de alumínio (Al_2O_3).

5. CONCLUSÃO

Em conclusão, este estudo objetivou à exploração sistemática, por meio de revisão bibliográfica, ao processo de produção de Gás Natural Renovável, tendo enfoque na reação de Metanação, marcada, sobretudo, pela conversão do CO_2 em CH_4 por meio da utilização do Hidrogênio no contexto de evolução tecnológica e estabelecimento das suas tecnologias.

Nesse sentido, este trabalho abordou as possíveis rotas de desenvolvimento tecnológico direcionadas pela perspectiva de Distribuição Universal, Potencialização da Produção e Emprego Industrial do Gás Natural Renovável, cuja execução de projetos pode possibilitar o desenvolvimento socioeconômico de regiões além da abrangência da rede de tubulações de gás no Brasil. Dessa maneira, foram encontradas alternativas capazes de aliar o já reconhecido potencial brasileiro, sobretudo na região do Ceará, na geração de energias renováveis e da incipiente recuperação energética de efluentes, que podem atuar como fonte de recursos hídricos para a produção de hidrogênio.

Portanto, as rotas tecnológicas com o maior potencial para efetivar a conversão do CO_2 , que também confere um aspecto de redução de emissões baseado em economia circular, em CH_4 utilizando Hidrogênio são relacionadas, primordialmente, ao mecanismo de catálise empregado na quebra da estabilidade da molécula de dióxido de carbono.

A análise conclusiva dos resultados sugere que a configuração mais promissora consiste em um reator de Leito Fixo, destacando-se pelo elevado grau de maturidade tecnológica (TRL) e pela relação custo/efetividade favorável. Associado a isso, o uso de um catalisador à base de níquel demonstrou apresentar elevada atividade e seletividade. Essa combinação tende a proporcionar um desempenho de alta eficiência, emergindo como uma das alternativas mais vantajosas no contexto de implantação de uma unidade de metanação a nível de mercado.

Por fim, a revisão abrangeu diversos estudos que enfatizaram, inicialmente, a necessidade de ampliar a pesquisa em áreas que alcançaram um estágio avançado de maturidade tecnológica, porém ainda não são economicamente viáveis em escala de mercado, dessa forma duas áreas mostram-se promissoras, Biocatálise e Metanação no Reator de Leito Fluidizado, e deverão ser estudadas de forma concomitante, desde que hajam recursos para tal. Isso amplia as possibilidades e as rotas tecnológicas disponíveis. Além disso, destacaram a relevância da metanação no contexto da Transição Energética Global, especialmente quando integrada às Energias Renováveis e impulsionada pelo Hidrogênio Verde, o que minimiza significativamente a pegada de carbono. Este processo direciona ações para uma economia mais sustentável e resiliente, contribuindo para alcançar as metas de redução de emissões estabelecidas nos acordos internacionais.

REFERÊNCIAS

- ANGELIDAKI, Irini et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology advances*, v. 36, n. 2, p. 452-466, 2018.
- BAILERA, Manuel et al. Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO₂. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 69, p. 292-312, 2017.
- BROOKS, Kriston P. et al. Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 4, p. 1161-1170, 2007.
- DĘBEK, Radosław et al. A review on plasma-catalytic methanation of carbon dioxide—Looking for an efficient catalyst. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 116, p. 109427, 2020.
- DE OLIVEIRA, Ricardo Almeida Barbosa. Estudo da viabilidade técnica e económica na produção de gás natural sintético por metanação catalítica. 2020.019.
- FRONTERA, Patrizia et al. Supported catalysts for CO₂ methanation: a review. *Catalysts*, v. 7, n. 2, p. 59, 2017.
- FUKUHARA, Choji et al. A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Applied Catalysis A: General*, v. 532, p. 12-18, 2017.
- GARBARINO, Gabriella et al. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: catalytic activity and infrared study. *Catalysis Today*, v. 277, p. 21-28, 2016.
- GARBARINO, Gabriella et al. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: catalysts activation, behavior and stability. *International journal of hydrogen energy*, v. 40, n. 30, p. 9171-9182, 2015.
- GHAIB, Karim; BEN-FARES, Fatima-Zahrae. Power-to-Methane: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 81, p. 433-446, 2018.
- GÖTZ, Manuel et al. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable energy*, v. 85, p. 1371-1390, 2016.

HORI, Yoshio; KIKUCHI, Katsuhei; SUZUKI, Shin. Production of CO and CH₄ in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution. *Chemistry letters*, v. 14, n. 11, p. 1695-1698, 1985.

IRENA (2023), IRENA's energy transition support to strengthen climate action: Insight to impact 2023, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.

JITARU, M. et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide on flat metallic cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 27, p. 875-889, 1997.

KOPYSCINSKI, Jan; SCHILDHAUER, Tilman J.; BIOLLAZ, Serge MA. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*, v. 89, n. 8, p. 1763-1783, 2010.

LI, Yakun et al. Ni-A Ni₂O₃/Ni-foam catalyst with enhanced heat transfer for hydrogenation of CO₂ to methane. *AIChE Journal*, v. 61, n. 12, p. 4323-4331, 2015.

MILLS, G. Alex; STEFFGEN, Fred W. Catalytic methanation. *Catalysis Reviews*, v. 8, n. 1, p. 159-210, 1974.

NEUBERT, M. et al. Influence of hydrocarbons and thiophene on catalytic fixed bed methanation. *Fuel*, v. 207, p. 253-261, 2017.

NISHIMURA, Norihiro et al. Growth of thermophilic methanogen KN-15 on H₂-CO₂ under batch and continuous conditions. *Journal of fermentation and bioengineering*, v. 72, n. 4, p. 280-284, 1991.

RÖNSCH, Stefan et al. Review on methanation—From fundamentals to current projects. *Fuel*, v. 166, p. 276-296, 2016.

RUSMANIS, Davis et al. Biological hydrogen methanation systems—an overview of design and efficiency. *Bioengineered*, v. 10, n. 1, p. 604-634, 2019.

SU, Xiong et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies. *Journal of energy chemistry*, v. 25, n. 4, p. 553-565, 2016.

TAN, Chung Hong et al. Current Developments in Catalytic Methanation of Carbon Dioxide—A Review. *Frontiers in Energy Research*, v. 9, p. 795423, 2022.

THEMA, Martin et al. Biological CO₂-methanation: an approach to standardization. *Energies*, v. 12, n. 9, p. 1670, 2019.

WEATHERBEE, Gordon D.; BARTHOLOMEW, Calvin H. Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*, v. 77, n. 2, p. 460-472, 1982.

XU, Jinghua et al. CO₂ methanation over TiO₂-Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts. *Chinese journal of chemical engineering*, v. 24, n. 1, p. 140-145, 2016.

ZHAO, Runbo et al. Recent progress in electrocatalytic methanation of CO₂ at ambient conditions. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 13, p. 2009449, 2021.