

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LORENNA MAGALHÃES DRUMMOND

**EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR NA  
DECOMPOSIÇÃO DO METANO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÃO CARLOS – SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LORENNA MAGALHÃES DRUMMOND

**EFEITO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DO CATALISADOR NA  
DECOMPOSIÇÃO DO METANO**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

**Orientador:**

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

SÃO CARLOS – SP

2021



---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Lorena Magalhães Drummond, realizada em 28/04/2021.

**Comissão Julgadora:**

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

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo José Chimentão (UDEC)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

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

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por ter me dado forças e saúde para concluir mais uma etapa da minha vida;

Ao meu orientador Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos que não mediu esforços para me ensinar ao longo do desenvolvimento do trabalho. Agradeço por todo respeito, paciência e disponibilidade;

À minha família, pelo suporte, apoio e por sempre estarem presentes na minha vida. Em especial aos meus pais, Shirley e Ercílio, meus irmãos, Bruno e Matheus, minha querida sobrinha Maya e minha amada avó Beatriz. Com vocês ao meu lado tudo fica mais leve e feliz. Amo vocês!

Ao Daniel, sempre muito amigo, compreensivo e presente, me apoiando, incentivando e nunca me deixando desistir. Apesar da distância e saudade você foi fundamental nessa etapa da minha vida;

Aos meus amigos de longa data, da minha cidade natal, e aos amigos do vale do aço, feitos na época da graduação. Tenho um carinho muito grande por cada um e sempre os levarei comigo. Por fim, aos amigos de São Carlos, Ana Carolina, Bruna, Ana Luíza, Letícia e Maria Carolina. E em especial, a Raíssa e Gabriel, que se tornaram uma família, nossos almoços de domingo davam forças para começar e vencer mais uma semana. Obrigada pelos bons momentos compartilhados.

À Mylena, minha roommate, que trouxe paz e leveza para dentro de casa, fazendo com que a convivência fosse muito agradável e proveitosa;

À Juliana que além de colega foi uma grande parceira na pesquisa. Agradeço pelo ensinamento, auxílio e caronas ao longo desse mestrado;

À Adriana Maria da Silva do INPE, pela disponibilidade em realizar as análises de espectroscopia Raman;

À CAPES, pelo apoio financeiro (Processo 88887.340861/2019-00);

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para realização desse trabalho.

## RESUMO

A reação de decomposição catalítica do metano é uma alternativa para a produção de hidrogênio e nanomateriais de carbono, sendo considerada uma rota livre de  $\text{CO}_x$ . Os metais de transição Ni, Fe e Co são os mais utilizados como catalisadores, puro ou suportados, nessa reação. O tipo de carbono formado na reação depende das condições experimentais e do tipo de catalisador. Portanto, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência do método de preparação do catalisador na produção de hidrogênio e nanomateriais de carbono via decomposição do metano. Catalisadores de Ni suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , contendo 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100% de Ni, foram preparados pelos métodos de coprecipitação e fusão. Os catalisadores e os nanomateriais de carbono foram caracterizados por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia Raman, adsorção de nitrogênio, redução a temperatura programada e análise termogravimétrica. A reação catalítica foi realizada num reator de leito fixo, nas temperaturas entre 500 e 700°C, pressão atmosférica, vazões de 50 e 200 mL/min com 40% de  $\text{CH}_4$  por 1 ou 3 horas. Os resultados das caracterizações sugerem que materiais preparados pelo método de coprecipitação apresentam menores tamanhos de partícula e conseqüentemente maior área superficial. Os dois métodos de preparação foram eficientes na formação de nanomateriais de carbono e o catalisador 80Ni-Cop foi o que apresentou a maior quantidade de carbono formado, 8,67  $\text{gC/g}_{\text{cat}}$ , a 600 °C com uma vazão de 200 mL/min. Considerando os catalisadores testados com vazão de 50 mL/min, o 80Ni-Fus foi o que apresentou a maior quantidade de carbono formado, 7,45  $\text{gC/g}_{\text{cat}}$ , a 600 °C. Os catalisadores produzidos nesse trabalho e testados na DCM, possibilitaram a formação de nanofibras de carbono que foram posteriormente purificadas com  $\text{HNO}_3$ . A purificação foi eficiente na remoção das partículas metálicas de Ni que se encontravam na ponta dos nanomateriais de carbono (CNMs).

## ABSTRACT

The catalytic decomposition of methane reaction as is an alternative for the production of hydrogen and carbon nanomaterials, being considered a CO<sub>x</sub> free route. The transition metals Ni, Fe, and Co are the most used as catalysts, pure or supported, in this reaction. The type of carbon formed in the reaction depends on the experimental conditions and the type of catalyst. Therefore, the objective of this work was to verify the influence of the catalyst preparation method on the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition. Ni catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, containing 10, 20, 30, 40, 60, 80 and 100% Ni, were prepared by coprecipitation and fusion methods. The catalysts and carbon nanomaterials were characterized by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, nitrogen adsorption, reduction in the programmed temperature and thermogravimetric analysis. The catalytic reaction was carried out in a fixed bed reactor, at temperatures between 500 and 700 °C, atmospheric pressure, flow rates of 50 and 200 mL/min with 40% CH<sub>4</sub> for 1 or 3 hours. The results of the characterizations suggest that materials prepared by the coprecipitation method have smaller particle sizes and, consequently, greater surface area. Both methods of preparation were efficient in the formation of carbon nanomaterials and the catalyst 80Ni-Cop had the highest amount of formed carbon, 8,67 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub>, at 600 °C with a flow rate of 200 mL/min. Considering the catalysts tested with a flow rate of 50 mL/min, 80Ni-Fus was the one with the highest formed carbon, 7,45 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub>, at 600 °C. The catalysts produced in this work and tested at DCM enabled the formation of carbon nanofibers that were later purified with HNO<sub>3</sub>. The purification was efficient in removing the Ni metal particles that were at the tip of the carbon nanomaterials (CNMs).

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	12
2. OBJETIVOS .....	17
2.1 Objetivo geral .....	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	18
3.1 Materiais a base de carbono .....	18
3.1.1 Nanotubos de carbono .....	19
3.2 Métodos de preparação de catalisadores .....	21
3.2.1 Impregnação .....	21
3.3 Decomposição do metano .....	24
3.3.1 Catalisadores de Níquel .....	27
3.3.2 Catalisadores de Ferro .....	31
3.3.3 Catalisadores de Cobalto .....	34
3.3.4 Mecanismo de formação do carbono em catalisadores de Ni .....	34
3.4 Purificação .....	36
3.5 Aplicações .....	39
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	42
4.1 Preparação dos catalisadores .....	42
4.2 Caracterização dos catalisadores .....	42
4.2.1 Difração de raios-x .....	42
4.2.2 Redução a temperatura programada .....	43
4.2.3 Adsorção de N <sub>2</sub> .....	43
4.2.4 Análise termogravimétrica .....	43
4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura .....	44
4.2.6 Espectroscopia Raman .....	44
4.2.7 Fluorescência de raios-X .....	44
4.3 Decomposição do metano .....	44
4.3.1 Reator leito fixo com CG acoplado .....	45
4.4 Purificação dos CNMs .....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	47
5.1 Caracterização dos Catalisadores .....	47
5.1.1 Catalisadores de Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> antes da DCM .....	47
5.1.2 Decomposição do metano .....	53
5.1.3 Reações acompanhadas com CG .....	63
6. Purificação dos CNMs .....	67

<b>7. CONCLUSÃO .....</b>	<b>70</b>
<b>7.1 Sugestão de trabalhos futuros .....</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>72</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda global de hidrogênio, EJ (COUNCIL, 2017).....	12
Figura 2: Atividade catalítica do catalisador de Ni usado na DCM a 500 e 550 °C (a) rota I e (b) rota II (LUA; WANG, 2013). .....	14
Figura 3: Conversão de CH <sub>4</sub> em função do tempo para catalisadores de Ni suportados em diferentes materiais: reação realizada a 773 K com vazão de 60 mL min <sup>-1</sup> (Adaptado de TAKENAKA et al., 2001).....	15
Figura 4: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno, d) nanotubo de carbono de parede simples, e) nanotubo de carbono de parede múltipla, f) grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).....	18
Figura 5: Estruturas atômicas de CNTs (a) zig-zag, (b) armchair e (c) quiral (CHARLIER; BLASE; ROCHE, 2007). .....	20
Figura 6: Estrutura esquemática das (a) nanofibras de carbono e (b) nanotubos de carbono (Adaptado de MELECHKO et al., 2005).....	21
Figura 7: Imagens de MET das nanofibras de carbono (a) tipo espinha de peixe e (b) tipo bambu (Adaptado de MELECHKO et al., 2005). .....	21
Figura 8: Correlação entre a conversão inicial de metano e a temperatura de reação (Adaptado de RASTEGARPANAH et al., 2019).....	22
Figura 9: Efeito da temperatura de calcinação sobre a evolução de hidrogênio. (a) Catalisador Ni-Mg e (b) Catalisador Ni-Cu-Mg (Adaptado de MOLINER et al., 2008). .....	23
Figura 10: H <sub>2</sub> produzido na DCM a 700 °C com catalisadores NiAl preparados por coprecipitação (▲), fusão (■) e impregnação (◇) (Adaptado de SUELVES et al., 2006).....	24
Figura 11: Conversão de metano para diferentes cargas de ferro dos catalisadores Fe/MgO, Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Fe/TiO <sub>2</sub> a 700 °C (Adaptado de IBRAHIM et al., 2015). .....	26
Figura 12: HRTEM de MWCNTs sobre (a) 50% Fe/MgO, (b) 50% Ni/MgO, e (c) catalisadores 50% Co/MgO (AWADALLAH et al., 2015).....	27
Figura 13: Decomposição do metano sobre os catalisadores de Ni/SiO <sub>2</sub> e Ni/Fe/SiO <sub>2</sub> ((a): 700 °C, m <sub>catalisador</sub> =50 mg, v <sub>(CH<sub>4</sub>)</sub> =15 mL/min; (b): 600 °C, m <sub>catalisador</sub> =30 mg, v <sub>(CH<sub>4</sub>)</sub> =15 mL / min)) (Adaptado de WANG et al., 2012). .....	28
Figura 14: Rendimento de carbono sobre o catalisador n-Ni/SiO <sub>2</sub> após 90 min no fluxo em diferentes temperaturas de reação e pressões parciais de metano (Adaptado de ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2017).....	29

Figura 15: Imagens SEM dos CNTs produzidos com catalisadores de Ni suportado em espuma de Ni revestida por SiO <sub>2</sub> após 2 h de reação a 650 °C com diferentes cargas de Ni: (a) 10% em peso; (b) 20% em peso; (c) 35% em peso; (d) 50% em peso (XIONG et al., 2012).....	30
Figura 16: Taxa de decomposição do metano em relação ao tempo de reação sobre o catalisador n-Ni/SiO <sub>2</sub> em diferentes pressões parciais (0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 atm) nas temperaturas de: a) 650, b) 600 e c) 550 °C (ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2017)..	31
Figura 17: Atividade inicial sobre as amostras preparadas a 750 °C, (a) amostras fundidas e (b) amostras impregnadas (ZHOU et al., 2017).....	32
Figura 18: Sequência de imagens HRTEM de uma nanofibra de carbono em crescimento. As imagens a–h ilustram o processo de alongamento/contração. Condições reacionais: 1CH <sub>4</sub> :1H <sub>2</sub> , pressão total de 2,1 mbar, temperatura de 536 °C. Escala de 5 nm. Desenhos são incluídos para auxiliar na localização das bordas C–Ni (Adaptado de HELVEG et al., 2004). .....	36
Figura 19: Imagens de TEM dos CNTs produzidos a partir do catalisador 7Ni:3Cu:5Al após DCM a 700 °C (a) Antes da purificação, (b) Após purificação pelo primeiro método e (c) Após purificação pelo segundo método (Adaptado de ZHAO et al., 2006). .....	38
Figura 20: Micrografia de MET do material SWNTs HiPco (a) bruto e (b) após purificação por 4 h (Adaptado de WANG et al., 2007). .....	39
Figura 21: Comparação da capacidade de adsorção de CO <sub>2</sub> entre SWNTs purificados e carvão ativado (Adaptado de CINKE et al., 2003).....	40
Figura 22: Sistema reacional esquemático. ....	45
Figura 23: Difratogramas de raios-x das amostras preparadas pelo método de coprecipitação calcinadas a 700 °C por 4 h. ....	48
Figura 24: Difratogramas de raios-x das amostras preparadas pelo método de fusão e calcinadas a 700 °C por 4 h. ....	48
Figura 25: Perfil de TPR dos materiais preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700 °C por 4 h. ....	51
Figura 26: Perfil de TPR dos materiais preparados pelo método de fusão, calcinados a 700 °C por 4 h. ....	51
Figura 27: Mapeamento da partícula metálica do catalisador 40Ni-Cop virgem calcinado a 700 °C. ....	52
Figura 28: Análise de TG do catalisador 40Ni-Cop não calcinado. ....	53

Figura 29: Difratoogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 550 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH <sub>4</sub> .....	56
Figura 30: Difratoogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 600 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH <sub>4</sub> .....	57
Figura 31: Difratoogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 650 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH <sub>4</sub> .....	57
Figura 32: Difratoogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 700 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH <sub>4</sub> .....	58
Figura 33: Micrografias de MET do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C (a e b) escala 5 nm (c) escala 50 nm e (d) escala 500 nm.....	60
Figura 34: Micrografia de MEV do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C.	61
Figura 35: Análise de TG dos catalisadores testados na DCM a 600 °C preparados pelos métodos de (a) coprecipitação e (b) fusão.....	62
Figura 36: Espectroscopia Raman dos catalisadores testados na DCM a 600 °C preparados pelos métodos de (a) coprecipitação e (b) fusão. ....	63
Figura 37: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 550 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus. ....	66
Figura 38: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 600 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus. ....	66
Figura 39: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 650 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus. ....	67
Figura 40: Difratoogramas de raios-x do catalisador 40Ni-Cop usados na DCM a 600 °C antes e pós purificação com HNO <sub>3</sub> . Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH <sub>4</sub> . Condições da purificação: HNO <sub>3</sub> 65%, 110 °C por 5, 8 e 12 horas. ....	68
Figura 41: Micrografias de MET do catalisador 40Ni-Cop (a) após DCM a 600 °C, (b) e (c) após purificação com HNO <sub>3</sub> por 5 horas. ....	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação entre o tamanho da partícula e a taxa de desativação para os catalisadores Ni/CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ni/HT70 e Ni/HT30 (Adaptado de (CHEN et al., 2005a). .....	14
Tabela 2: Relação I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> dos catalisadores Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni-Fe-SiO <sub>2</sub> antes e após purificação por 24 e 48 h (Adaptado de WANG et al., 2018). .....	38
Tabela 3: Área específica (BET) dos catalisadores calcinados a 700 °C por 4 h.....	47
Tabela 4: Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores preparados pelos métodos de coprecipitação e de fusão e calcinados a 700 °C por 4 h. ....	49
Tabela 5: Quantidade de carbono acumulado durante a DCM com catalisadores de diferentes teores de níquel preparados pelo método de coprecipitação. ....	54
Tabela 6: Quantidade de carbono acumulado na DCM com catalisadores de diferentes teores de níquel preparados pelo método de fusão.....	55
Tabela 7: Tamanho médio dos cristalitos de Ni para os catalisadores, preparados pelo método de coprecipitação, usados na DCM. ....	59
Tabela 8: Tamanho médio dos cristalitos de Ni para os catalisadores, preparados pelo método de fusão, usados na DCM. ....	59
Tabela 9: Razão entre a área da banda D e a área da banda G para os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação e de fusão. ....	63
Tabela 10: Quantidade de carbono acumulado na DCM com catalisadores 40Ni-Cop, 80Ni-Cop, 40Ni-Fus e 80Ni-Fus. ....	64

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por utilização de fontes renováveis é uma crescente devido aos impactos ambientais gerados pelo uso de combustíveis fósseis, diminuição das reservas e demanda mundial de energia cada vez mais alta. O hidrogênio ( $H_2$ ) surge como uma alternativa eficaz, sendo considerado um combustível limpo e promissor. Segundo a Agência Internacional de Energia (2019) o fornecimento de  $H_2$  a usuários industriais já é um grande negócio em todo mundo e até 2050 a previsão é que a demanda de  $H_2$  aumentará cerca de 10 vezes – 8 EJ (exajoule ou  $10^{18}$  Joules) em 2015 para 80 EJ em 2050 (Figura 1).

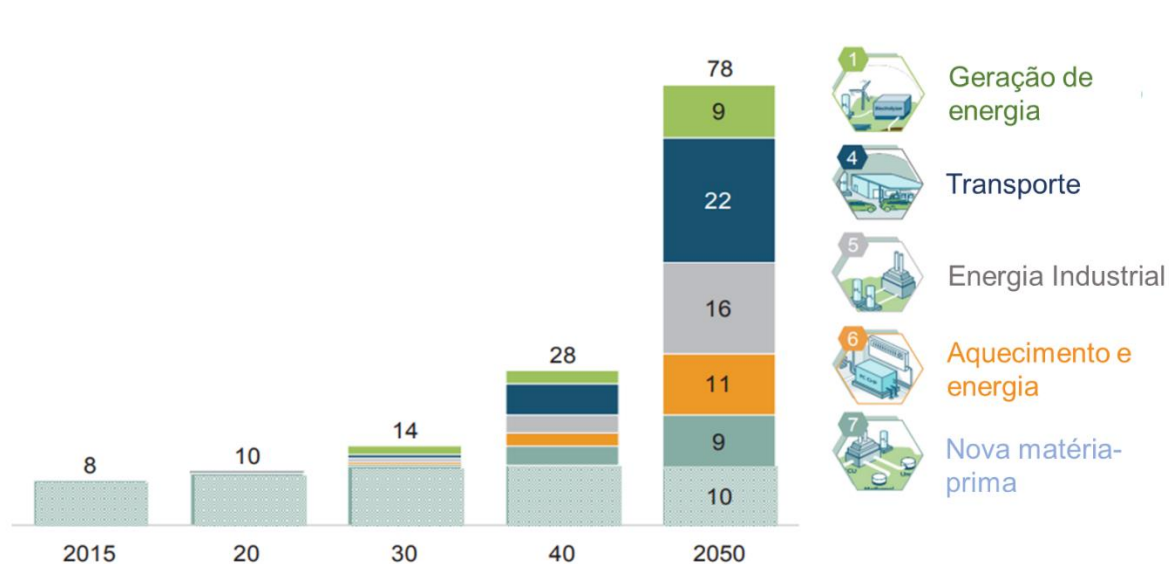


Figura 1: Demanda global de hidrogênio, EJ (COUNCIL, 2017).

Atualmente a maior produção de  $H_2$  é destinada para a indústria, sendo utilizada em processos como refino do petróleo, produção de amônia e metanol, produção de aço e em células a combustíveis, porém não é uma fonte de energia primária. O  $H_2$  pode ser produzido por diversos processos industriais, sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial do gás natural os mais utilizados. No entanto, esses processos geram grandes quantidade de  $CO_x$ , que além de ser um gás que contribui para o efeito estufa, pode envenenar os catalisadores utilizados nas células a combustíveis e ainda requerem reações e etapas de separação do produto formado (AWADALLAH et al., 2019).

A decomposição do metano surge como uma alternativa a esses métodos tradicionais de produção de H<sub>2</sub> (GAO et al., 2019). Além da produção de H<sub>2</sub> a decomposição do metano produz nanomateriais de carbono que recebem grande destaque devido à excelentes propriedades mecânicas e elétricas (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017).

Os nanomateriais de carbono são adequados para diversas aplicações, como reforço nos polímeros ou materiais inovadores para armazenamento de energia, eletrônicos e catálise. Em 2018, o mercado de nanotubos de carbono foi de 4,55 bilhões de dólares, a estimativa é que em 2023 o mercado estenda para 9,84 bilhões de dólares (ZARBIN; ORTH, 2019).

Para ocorrer a dissociação das ligações C-H (440 kJ/mol), da molécula de CH<sub>4</sub>, é necessário temperaturas acima de 1300 °C. Para viabilizar o processo e permitir que a decomposição ocorra a temperaturas mais baixas (600-800 °C) utiliza-se catalisadores. Esse processo é conhecido como decomposição catalítica do metano (DCM, reação 1) (KONIECZNY et al., 2008).



Os metais de transição Fe, Ni e Co são os mais estudados e utilizados na DCM. (XIONG et al., 2012). Os catalisadores de metais puros podem ser inativos ou sofrer rápida desativação devido ao encapsulamento do metal pelo carbono. LUA; WANG (2013) testaram catalisadores de NiO na DCM por duas rotas diferentes em duas temperaturas de reação, 500 e 550 °C. Nas duas rotas os catalisadores foram reduzidos de NiO a Ni metálico (fase ativa do catalisador) com H<sub>2</sub> a 400 °C. Na rota I o CH<sub>4</sub> foi introduzido no reator quando a temperatura estava na temperatura de reação desejada. Já na rota 2 o CH<sub>4</sub> foi introduzido no reator logo após a redução. A 500 °C o catalisador apresentou atividade catalítica estável independente da rota utilizada (Figura 2). Quando a temperatura foi aumentada para 550 °C, o catalisador apresentou rápida desativação, com a rota I a desativação aconteceu aos 150 min (Figura 2a) e com a rota II essa duração foi de 275 min (Figura 2b).

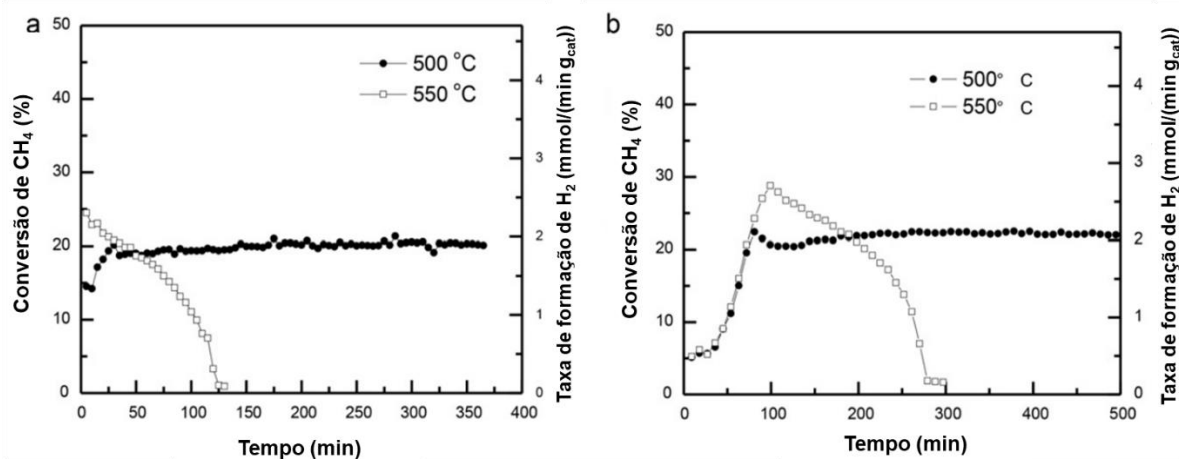


Figura 2: Atividade catalítica do catalisador de Ni usado na DCM a 500 e 550 °C (a) rota I e (b) rota II (LUA; WANG, 2013).

Sendo assim, diversos suportes podem ser usados para melhorar o desempenho catalítico na DCM. TAKENAKA et al. (2001) testaram catalisadores de Ni suportados em SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, grafite, ZrO<sub>2</sub>, MgO-SiO<sub>2</sub>, MgO, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na DCM a 500 °C. Eles observaram que a conversão de CH<sub>4</sub> e a estabilidade do catalisador foram fortemente influenciadas pelo suporte (Figura 3). CHEN et al. (2005a) prepararam catalisadores de Ni suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HT70, HT30 e HT50 pelo método de impregnação incipiente e testaram na DCM a 853 K. Foi observado que a taxa de acúmulo de carbono é inicialmente rápida, mas a taxa de desativação também ocorre muito rápida. Eles relacionaram a taxa de desativação com o tamanho da partícula de Ni, conforme observado na Tabela 1. Partículas menores desativaram mais rápido devido a uma baixa força motriz de difusão, resultando em uma maior cobertura da superfície, aumentando o encapsulamento dos sítios ativos.

Tabela 1: Relação entre o tamanho da partícula e a taxa de desativação para os catalisadores Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/HT70 e Ni/HT30 (Adaptado de (CHEN et al., 2005a)).

Catalisadores	Tamanho da partícula (nm)	Taxa de desativação (min)
Ni/HT30	12	18
Ni/HT70	29	37
Ni/CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	220	50

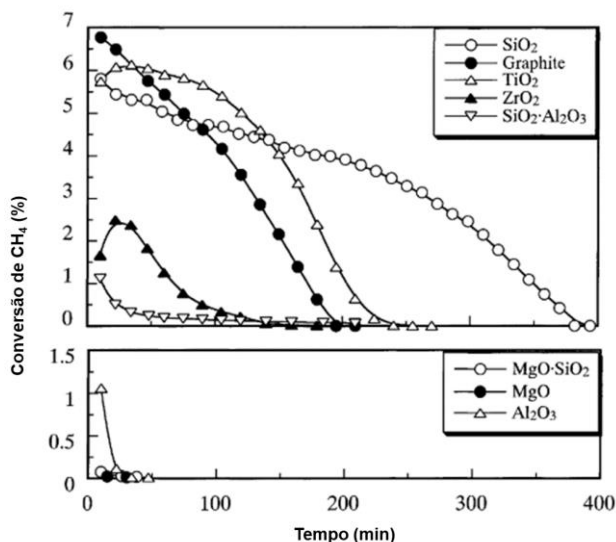


Figura 3: Conversão de CH<sub>4</sub> em função do tempo para catalisadores de Ni suportados em diferentes materiais: reação realizada a 773 K com vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> (Adaptado de TAKENAKA et al., 2001).

Os métodos mais utilizados para preparar os catalisadores são impregnação, fusão, sol-gel e coprecipitação. LI; LI; WANG (2011) afirmam que o desempenho catalítico é influenciado pelo tamanho de partícula. Portanto, os diferentes métodos de preparação devem ser avaliados uma vez que eles geram partículas com diferentes tamanhos. Outro fator que altera a estabilidade e o desempenho do catalisador é a interação metal-suporte (IMS). A formação de pequenas partículas metálicas é favorecida quando tem uma forte IMS, mas um catalisador com fraca IMS pode ser eficiente sobre determinadas condições. LI; LI; WANG (2011) ainda afirmam que os métodos de impregnação e deposição-precipitação apresentam baixa IMS e são melhores quando usados em catalisadores com baixa carga metálica, em contra partida os métodos de fusão, coprecipitação e sol-gel apresentam alta IMS.

LI et al. (2006) prepararam catalisadores de Ni/CeO<sub>2</sub> pelos métodos de impregnação, deposição-precipitação e coprecipitação e testaram na DCM a 500 °C. O maior rendimento de carbono (1,6 g<sub>Carbono</sub>/g<sub>Ni</sub>) foi obtido com o catalisador preparado pelo método de impregnação e foi observado que esse material apresentou tamanho de partículas de 30,4 nm.

Considerando as variáveis que influenciam a DCM, o objetivo deste trabalho foi preparar nanomateriais de carbono com alta qualidade, testando e avaliando



catalisadores de Ni suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os catalisadores foram preparados pelos métodos de fusão e coprecipitação.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver catalisadores a base de Ni suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , usando os métodos de fusão e coprecipitação para preparar CNMs de alta qualidade através da decomposição do metano.

### **Objetivos específicos**

- Sintetizar catalisadores de Ni suportado em alumina com teores metálicos variando de 10 a 100% de metal pelos métodos de coprecipitação e fusão;
- Caracterizar os catalisadores antes e após DCM;
- Investigar a influência das variáveis de processo na DCM e na qualidade dos CNMs formados;
- Purificar os CNMs.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Materiais a base de carbono

Devido à capacidade de se ligar de diversas formas, o carbono formado pela DCM pode apresentar diferentes estruturas, como, por exemplo, nanotubos, nanofibras e grafeno (Figura 4). Essa propriedade se deve ao fato de que os orbitais de valência 2s e 2p, da configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^2$ , podem se juntar e formar orbitais híbridos  $sp^1$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$  (OLIVEIRA, 2009). Todos esses alótropos de carbono apresentam propriedades bem diferentes uns dos outros, mas no geral, todos possuem alto valor agregado.

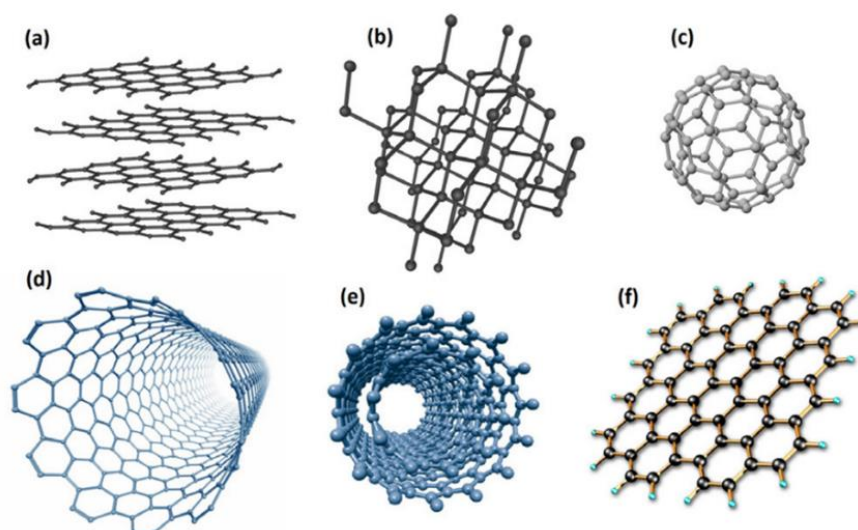


Figura 4: Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite, b) diamante, c) fulereno, d) nanotubo de carbono de parede simples, e) nanotubo de carbono de parede múltipla, f) grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O grafite é formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  formando uma estrutura de folhas bidimensionais - conhecidas como folha de grafeno. A estrutura tridimensional do grafite vem do empilhamento dessas folhas (Figura 4a). O diamante é um sólido covalente formado por átomos de carbono com hibridização  $sp^3$  organizados de forma tetraédrica (Figura 4b). Átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  organizadas em esferas constituem o fulereno. A primeira estrutura de fulereno identificada foi o buckminsterfulereno,  $C_{60}$ , (Figura 4c). A organização estrutural do *nanotubo de carbono de parede simples* (SWCNT- single-walled carbon nanotubes) pode ser compreendida como uma folha de grafeno enrolada formando uma estrutura tubular de aproximadamente 0,8-2 nm de diâmetro (Figura 4d) e os

*nanotubos de carbono de paredes múltiplas* (MWCNT- multi-walled carbon nanotubes) consistem em várias folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica com diâmetro médio de 5-20 nm (Figura 4e). Descoberto em 2004, o grafeno é o mais recente alótropo de carbono. Consiste em uma monocamada de átomos de carbono de espessura média de 0,35 nm, organizados em uma estrutura hexagonal bidimensional com átomos hibridizados na forma  $sp^2$  (Figura 4f). Foi o primeiro cristal bidimensional estável isolado (GREIL, 2015).

### **3.1.1 Nanotubos de carbono**

A estrutura dos nanotubos de carbono apresenta ligação  $sp^2$ , que é a mais forte que existe na natureza, e por esse motivo esses materiais apresentam excelentes propriedades. Essa ligação atribui aos CNTs uma elevada resistência e uma excelente flexibilidade, permitindo que esses materiais sejam dobrados e tensionados sem danificar a estrutura (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

Os CNTs apresentam propriedades de condutividade térmica igual ao diamante, temperatura de fusão acima de 3000 °C, comportamento metálico ou semicondutor e várias outras propriedades que os torna um material único (NESSIM, 2010).

VAIRAVAPANDIAN; VICHCHULADA; LAY (2008) afirmam que os CNTs são centenas de vezes mais fortes que o aço carbono de grau mais alto disponível no mercado além de apresentarem excelente módulo de tração.

CHARLIER; BLASE; ROCHE (2007) acreditam que o diâmetro e a quiralidade são fatores que influenciam as propriedades eletrônicas dos CNTs. A quiralidade está relacionada com a forma que a camada de grafeno é enrolada para originar os CNTs. Existem, então, três configurações possíveis: zigzag (semicondutor – exibem ligações carbono-carbono paralelas ao eixo do nanotubo, mantendo um padrão zigue-zague), armchair (metálicos - exibem ligações carbono-carbono perpendiculares ao eixo do nanotubo) ou chiral (semicondutor) (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003) (Figura 5).

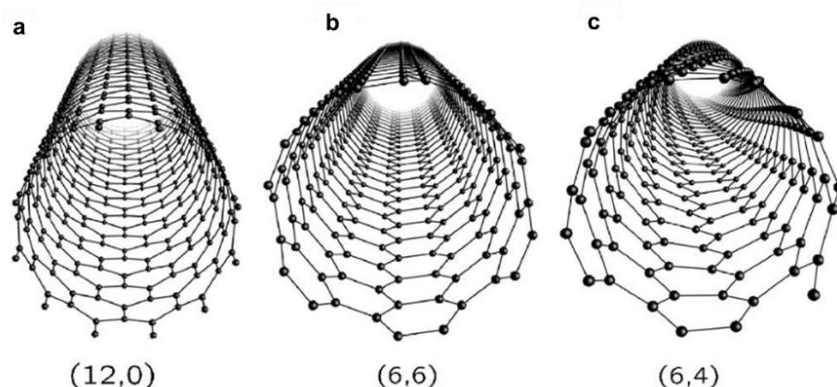


Figura 5: Estruturas atômicas de CNTs (a) zig-zag, (b) armchair e (c) quiral (CHARLIER; BLASE; ROCHE, 2007).

### 3.1.1.1 SWCNT

Os SWCNTs são constituídos a partir de uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica fechada por duas capas compostas por semi-fulerenos. Eles podem apresentar diâmetro interno entre 0,4 e 2,5 nm e características metálicas ou semicondutoras (OLIVEIRA, 2009).

### 3.1.1.2 MWCNT

Os MWCNTs são estruturas de tubos cilíndricos concêntricos que podem apresentar de duas a várias dezenas de paredes, de forma que o diâmetro externo pode chegar a 100 nm. Esses materiais podem apresentar espaçamento entre os tubos em torno de 0,34 nm e sempre apresentam condutividade elétrica (OLIVEIRA, 2009). SERP; CORRIAS; KALCK, (2003) afirmam que é difícil prever precisamente as propriedades eletrônicas dos MWCNTs devido a dois fatores. O primeiro é a complexidade da estrutura que aumenta a possibilidade de defeitos no material e o segundo é que ao longo das diferentes paredes de um único MWCNTs o enrolamento da camada de grafeno pode variar.

### 3.1.1.3 Fibras

As nanofibras de carbono são estruturas semelhantes aos nanotubos, a diferença é a forma que as folhas de grafeno estão organizadas e a falta de uma cavidade oca como nos nanotubos (Figura 6) (SERP; CORRIAS; KALCK, 2003). As nanofibras de carbono podem se organizar em forma de cones (espinha de peixe) ou copos (bambu), conforme é apresentado na Figura 7.

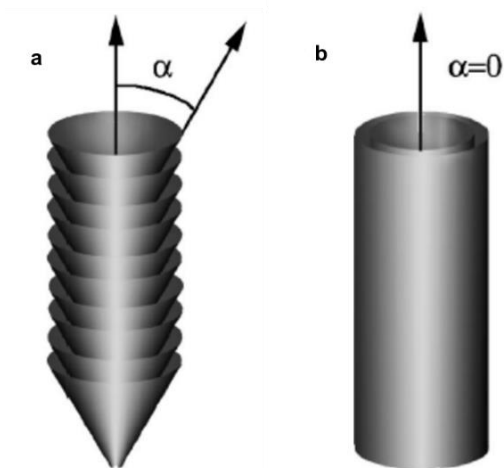


Figura 6: Estrutura esquemática das (a) nanofibras de carbono e (b) nanotubos de carbono (Adaptado de MELECHKO et al., 2005).

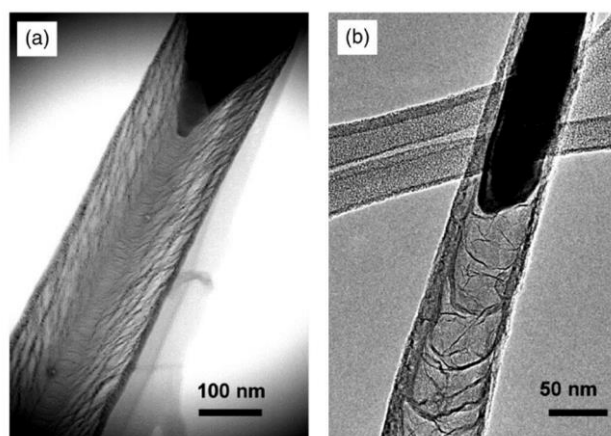


Figura 7: Imagens de MET das nanofibras de carbono (a) tipo espinha de peixe e (b) tipo bambu (Adaptado de MELECHKO et al., 2005).

### 3.2 Métodos de preparação de catalisadores

Os catalisadores empregados na DCM podem ser preparados por diferentes métodos, sendo que os mais utilizados são fusão, impregnação e coprecipitação. Todos os três métodos de síntese passam por tratamento térmico que inclui secagem e calcinação. Qualquer uma dessas etapas ou métodos de preparação podem influenciar o tamanho da partícula e a dispersão do metal na parte interna ou externa do suporte (KOMIYAMA; MERRILL; HARNSBERGER, 1980).

#### 3.2.1 Impregnação

O método de impregnação consiste basicamente em adicionar o sal do metal no suporte (JIN et al., 2013). Segundo KOMIYAMA; MERRILL; HARNBERGER (1980) esse método se baseia no contato do suporte poroso com a solução de impregnação, contendo o nitrato ou óxido do metal, que após a redução será a fase ativa do catalisador.

RASTEGARPANAH et al. (2019) preparam catalisadores de Ni-MgO (55% de Ni) e 55Ni-MgO com adição de Cr (5, 10 e 15%), Mo (10%) e W (10%) pelo método de impregnação. A DCM foi realizada nas temperaturas de 575 a 700 °C. Observou-se que os catalisadores apresentaram conversão inicial máxima na temperatura de 575 °C e a conversão foi diminuindo a medida em que a temperatura foi aumentada, devido encapsulamento da partícula metálica em temperaturas mais altas. O catalisador contendo até 10% Cr foi o que apresentou melhor atividade, conforme Figura 8.

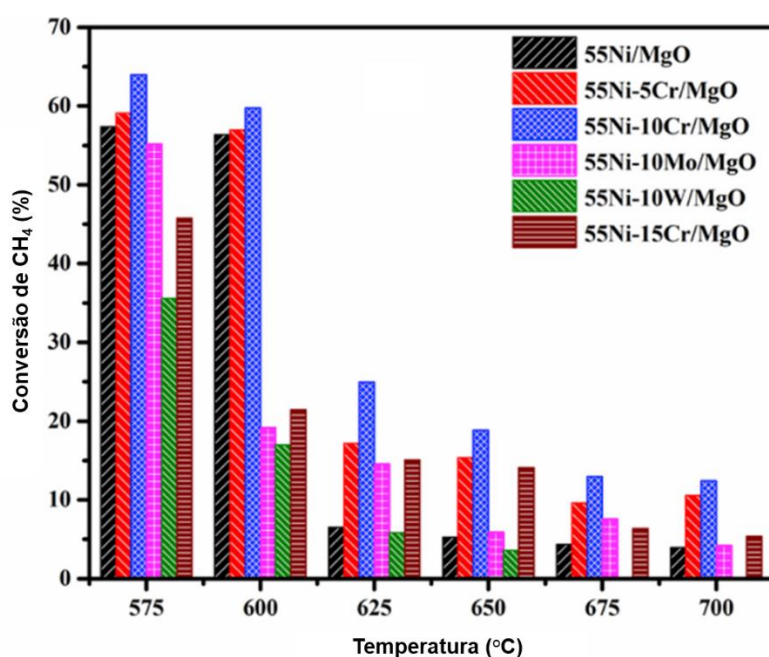


Figura 8: Correlação entre a conversão inicial de metano e a temperatura de reação (Adaptado de RASTEGARPANAH et al., 2019).

### 3.2.2 Fusão

O método de fusão consiste basicamente na fusão dos nitratos do metal e do suporte (LÁZARO et al., 2008).

MOLINER et al. (2008) avaliaram a influência da temperatura de calcinação (450, 600, 800 e 1000 °C) sobre catalisadores de Ni-Mg e Ni-Cu-Mg preparados pelo método de fusão. O comportamento dos catalisadores Ni-Mg na DCM a 700 °C foi altamente influenciado pela temperatura de calcinação. Em temperaturas acima de 600 °C formou-se uma solução sólida de NiO-MgO levando a uma rápida desativação do catalisador durante a DCM (Figura 9a). Para os catalisadores Ni-Cu-Mg foi observado que o rendimento da produção de H<sub>2</sub> foi alto e quase constante, aproximadamente 80% em volume (Figura 9b) o que corresponde a uma conversão de metano em torno de 67%. Os autores observaram que todos catalisadores promoveram a formação de nanofibras de carbono do tipo espinha de peixe e a propriedade estrutural das nanofibras foi influenciada pela presença de Cu ou da temperatura de calcinação.

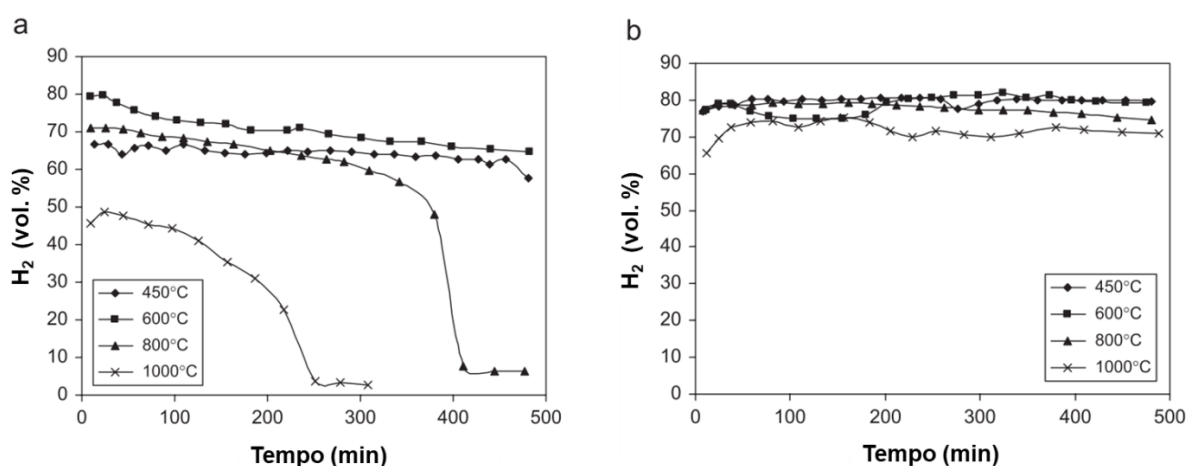


Figura 9: Efeito da temperatura de calcinação sobre a evolução de hidrogênio. (a) Catalisador Ni-Mg e (b) Catalisador Ni-Cu-Mg (Adaptado de MOLINER et al., 2008).

### 3.2.3 Coprecipitação

A coprecipitação consiste na reação entre os sais contendo o metal e o suporte e um agente precipitante (ALEJANDRE et al., 1999).

AVDEEVA et al. (2002) testaram catalisadores de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método de coprecipitação na DCM a 625 °C. A coprecipitação foi realizada usando diferentes agentes precipitantes (NH<sub>4</sub>OH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Eles observaram que em termos de quantidade de carbono produzida, o método de coprecipitação utilizando NH<sub>4</sub>OH como precipitante apresentou melhor resultado (26,5 g<sub>Carbono</sub>/g<sub>catalisador</sub>) enquanto que para os outros agentes precipitantes, NaOH e Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, a quantidade



produzida foi de 3,3 e 2,3  $\text{g}_{\text{Carbono}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$ , respectivamente. Eles também investigaram o efeito sobre a produção de carbono ao introduzir pequenas quantidades de Co (3 a 10% em peso) no catalisador de Fe- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A quantidade de nanofibras de carbono produzida no catalisador 50Fe-6Co- $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi de 52,4  $\text{g}_{\text{Carbono}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$ .

SUELVES et al. (2006) testaram catalisadores de Ni-Al, preparados pelos métodos de coprecipitação, fusão e impregnação, na DCM a 700 °C. Foi observado que o método de preparação não afetou a produção de carbono para catalisadores de NiAl (Figura 10). Eles afirmaram que todos os catalisadores formaram carbono filamentosamente muito longo.

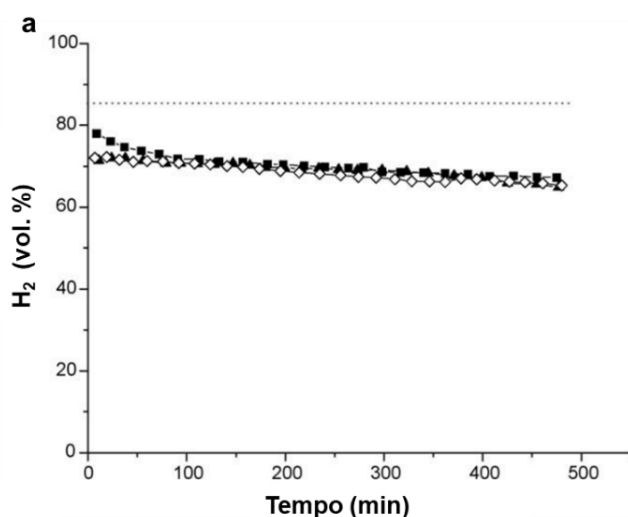


Figura 10: H<sub>2</sub> produzido na DCM a 700 °C com catalisadores NiAl preparados por coprecipitação (▲), fusão (■) e impregnação (◇) (Adaptado de SUELVES et al., 2006).

### 3.3 Decomposição do metano



(Reação 1) ocorre entre 500 e 1000 °C e devido ao seu caráter endotérmico, as conversões são favorecidas com o aumento da temperatura (LUA; WANG, 2013).

Segundo KAMEYA; HANAMURA (2012) a reação começa com a adsorção dissociativa da molécula de metano na superfície dos sítios ativos  $(\text{CH}_4)_g \rightarrow (\text{CH}_3)_a + (\text{H})_a$ ; onde (g) e (a) se referem as espécies gasosas e adsorvidas). Em seguida, a

espécie  $\text{CH}_3$  adsorvida se dissocia em  $(\text{CH}_2)_a$  e  $\text{H}(a)$  ( $(\text{CH}_3)_a \rightarrow (\text{CH}_2)_a + (\text{H})_a$ ). Sucessivas etapas de desidrogenação ocorrem na superfície do catalisador ( $(\text{CH}_2)_a \rightarrow (\text{CH})_a + (\text{H})_a$ ;  $\text{CH} \rightarrow \text{C} + \text{H}$ ). Finalmente, os átomos de H adsorvidos se recombinam para formar  $\text{H}_2$  ( $2(\text{H})_a \rightarrow (\text{H}_2)_g$ ). Em paralelo, se desenvolve a estrutura cristalina do carbono ( $(\text{C})_a \rightarrow 1/n (\text{C}_n)_c$ ); onde n é o número de átomos na estrutura cristalina e o (c) indica espécies cristalinas), sendo continuamente depositado sobre o catalisador.

WANG; LIAO (2012) afirmam que o desempenho do catalisador é diretamente influenciado pelo tamanho do cristalito do metal. CHEN et al. (2005) explicam esse fato afirmando que grandes cristais de metal possuem uma menor área superficial e assim reduzem a taxa de crescimento das nanofibras de carbono. Portanto, um tamanho ideal seria de 34 nm para partículas de Ni suportadas em hidrocalcita,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ou  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  para temperaturas de reações de 580 °C. ERMAKOVA et al. (2000) encontraram valores do tamanho de cristalito de Ni numa faixa de 30 a 40 nm (catalisador Ni/SiO<sub>2</sub>). TAKENAKA et al., (2003) relataram que partículas de Ni com tamanho variando de 60 a 100 nm (catalisador 40Ni/60SiO<sub>2</sub>) apresentaram vida longa (80 h) em reações abaixo de 500 °C. Para reações em temperaturas mais altas (600-700 °C) o tamanho ideal das partículas de Ni suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO foi de 10 a 20 nm.

IBRAHIM et al. (2015) observaram que a seleção correta de suportes e a temperatura de calcinação dos catalisadores são fatores que apresentam grande efeito sobre a textura do catalisador, tais como área superficial, volume e diâmetro dos poros e tamanho de partícula. Na Figura 11 é possível observar que a conversão de CH<sub>4</sub> aumenta com o aumento do teor de metal de 15 para 30%, a partir desse valor a conversão é praticamente constante para o catalisador de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No catalisador de Fe/MgO o aumento da carga metálica foi satisfatória até o teor de 30%, acima desse valor houve uma diminuição da conversão de CH<sub>4</sub>. O catalisador contendo TiO<sub>2</sub> foi o que apresentou menores valores de conversão independente da carga de metal utilizada.

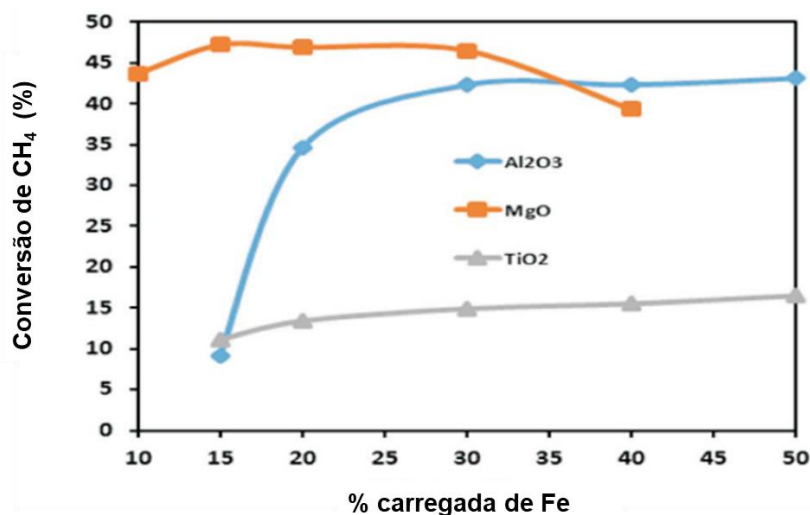


Figura 11: Conversão de metano para diferentes cargas de ferro dos catalisadores Fe/MgO, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe/TiO<sub>2</sub> a 700 °C (Adaptado de IBRAHIM et al., 2015).

AWADALLAH et al. (2015) testaram catalisadores de Fe, Co e Ni suportados em MgO com cargas de 50% em massa de metal na reação DCM a 700 °C (Figura 12). Com relação aos nanotubos produzidos eles acreditam que quanto maior o tempo de reação, nanotubos mais longos serão produzidos, com um maior número de camadas de grafeno. Foram encontradas 11 camadas para o catalisador de Ni-MgO e para os catalisadores de Fe-MgO e Co-MgO foram encontradas aproximadamente 30 camadas. Por fim, existe a relação de que o catalisador que contém o maior número de camadas produz maior rendimento de H<sub>2</sub>.

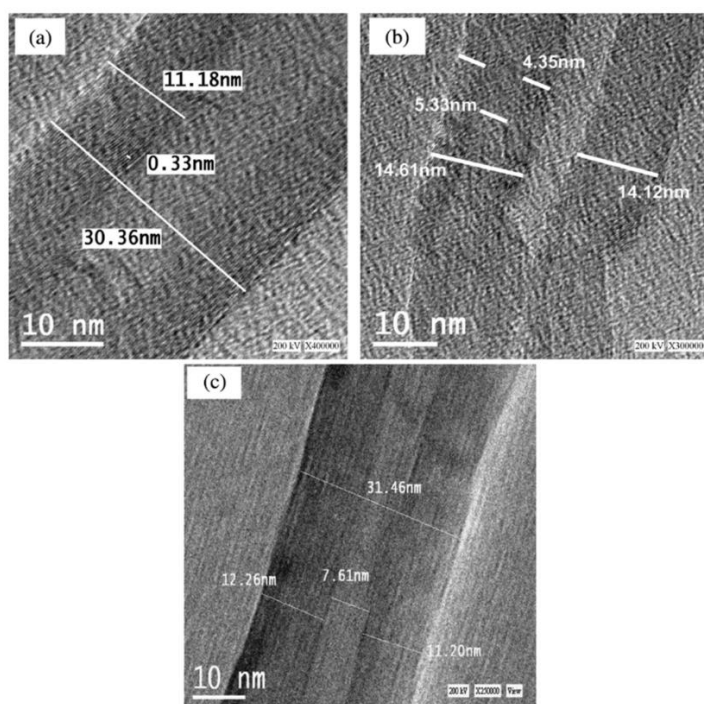


Figura 12: HRTEM de MWCNTs sobre (a) 50% Fe/MgO, (b) 50% Ni/MgO, e (c) catalisadores 50% Co/MgO (AWADALLAH et al., 2015).

WANG et al. (2012) testaram catalisadores de Ni-SiO<sub>2</sub> e Ni-Fe-SiO<sub>2</sub> na DCM a 650 °C. O catalisador 75%Ni-25%SiO<sub>2</sub> produziu filamentos de carbono de paredes múltiplas. Quando o Fe foi utilizado como promotor, catalisador 35%Ni-40%Fe-25%SiO<sub>2</sub>, produziu-se filamentos em forma de bambu.

### 3.3.1 Catalisadores de Níquel

Níquel é o metal mais utilizado na DCM (WANG et al., 2012). GAO et al. (2019) utilizaram os métodos de impregnação incipiente e sol-gel modificado para preparar catalisadores de Ni e Co suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e empregaram esses catalisadores na DCM. Os catalisadores 60Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 60Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método sol-gel apresentaram uma conversão de CH<sub>4</sub> de 79,2 e 64,7%, respectivamente. Quando preparados pelo método de impregnação incipiente os catalisadores 60Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 60Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram 62,8 e 35,8% de conversão de CH<sub>4</sub>. A DCM foi realizada a 650 °C usando uma corrente de 30% CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>.

Segundo WANG et al. (2012), a utilização de Fe nos catalisadores de Ni pode prolongar a vida útil do catalisador durante a DCM. Os autores demonstraram que a introdução de Fe nos catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> afetou a estabilidade do catalisador. A estabilidade dos catalisadores testados a 600 °C diminuiu enquanto que aumentou a 700 °C. Os autores observaram também que o teor de ferro afetou a atividade catalítica. A estabilidade aumentou com o aumento do teor de Fe, mas a conversão de CH<sub>4</sub> diminuiu (Figura 13).

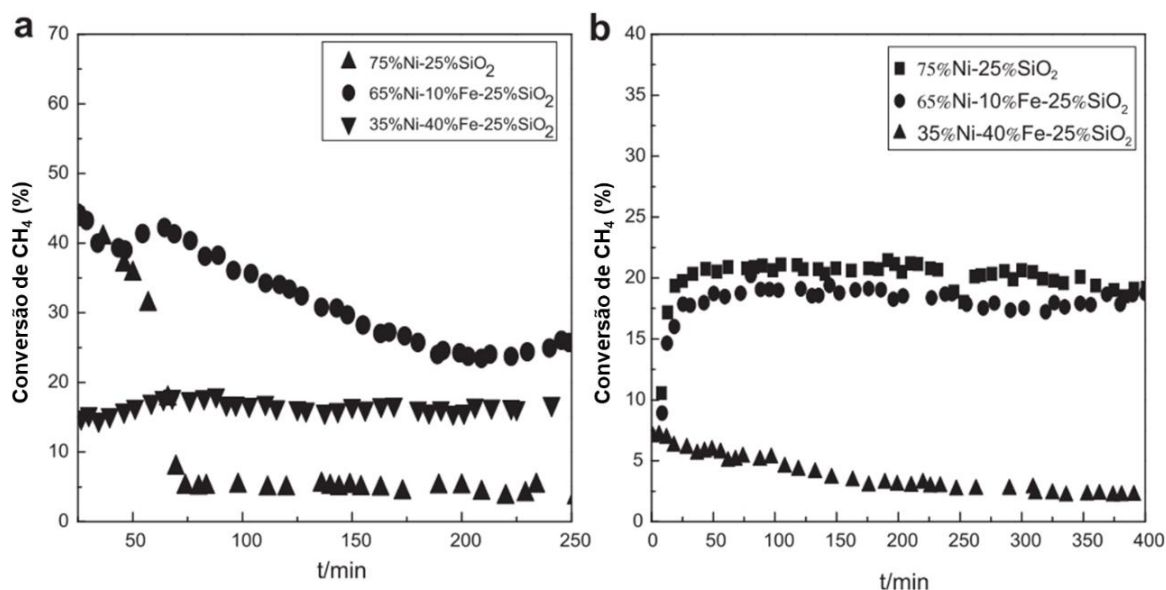


Figura 13: Decomposição do metano sobre os catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> e Ni/Fe/SiO<sub>2</sub> ((a): 700 °C,  $m_{\text{catalisador}}=50$  mg,  $v_{(\text{CH}_4)}=15$  mL/min; (b): 600 °C,  $m_{\text{catalisador}}=30$  mg,  $v_{(\text{CH}_4)}=15$  mL / min)) (Adaptado de WANG et al., 2012).

A taxa de formação de carbono é influenciada por diversos fatores. SHEN; CHONG (2015) afirmam que o aumento da temperatura, em torno de até 700 °C, aumenta a taxa de formação de carbono devido à natureza endotérmica da reação. Acima de 700 °C ocorre uma queda na formação de carbono que pode ser devido a desativação do catalisador. SHEN; CHONG (2015) mostraram que a temperatura ótima de reação para um catalisador de níquel suportado foi de 575 °C, um valor superior ao catalisador de Ni puro (550 °C). Eles explicam que em temperaturas acima de 600 °C o catalisador é desativado devido ao encapsulamento das partículas ativas do Ni pelos carbonos formados. Isso pode acontecer quando a taxa de difusão do carbono é mais lenta que a taxa de dissociação do metano.

ERMAKOVA; ERMAKOV (2002) usaram catalisadores de 90%Ni/10%SiO<sub>2</sub> na DCM. Eles avaliaram a influência da temperatura de calcinação no rendimento de carbono produzido. À medida que a temperatura de calcinação aumentou (250-700 °C) o rendimento de carbono também aumentou (40-384 gC/gNi). Eles acreditam que isso ocorre porque à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a proporção de silicatos dissolvidos nas partículas de Ni diminui.

ASHIK; WAN DAUD; ABBAS (2017) calcularam o rendimento de carbono com catalisadores de  $n$ -Ni/SiO<sub>2</sub>. Os testes catalíticos foram feitos nas temperaturas de

550, 600 e 650 °C e em 4 pressões parciais de CH<sub>4</sub> (0,2, 0,24, 0,6 e 0,8 atm). Eles observaram que o menor rendimento obtido foi quando P<sub>CH<sub>4</sub></sub> foi de 0,2 atm e conforme a pressão de CH<sub>4</sub> foi aumentando, aumentou-se o rendimento (Figura 14). A explicação apresentada é o fato das moléculas de CH<sub>4</sub> disponíveis para o crescimento do material serem muito limitadas em pressões mais baixas, ou seja, eles acreditam que baixas pressões de CH<sub>4</sub> geram baixa conversão devido a quantidade insuficiente de metano na corrente. Não foi observada uma tendência ascendente do rendimento de carbono com relação ao aumento da temperatura.

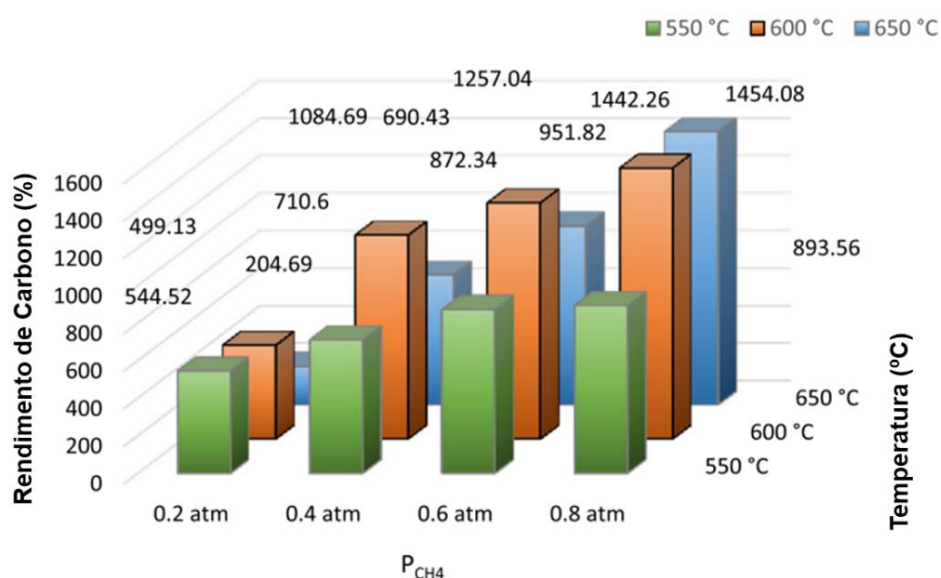


Figura 14: Rendimento de carbono sobre o catalisador n-Ni/SiO<sub>2</sub> após 90 min no fluxo em diferentes temperaturas de reação e pressões parciais de metano (Adaptado de ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2017).

A 700°C, AWADALLAH et al. (2015) relatam que o catalisador de Ni-MgO mostra atividade catalítica maior no início da reação do que os catalisadores de Fe-MgO e Co-MgO. Nos primeiros 5 minutos de reação, o rendimento obtido de H<sub>2</sub> foi cerca de 82%. Aos 60 minutos diminuiu para 67% e em 90 minutos chegou em 11%. Sobre os filamentos formados a partir dos catalisadores de níquel, AWADALLAH et al. (2015) supuseram que o diâmetro do CNT seja semelhante ao tamanho da partícula de níquel. Eles obtiveram nanotubos de paredes múltiplas com diâmetros mais homogêneos do que para os catalisadores de cobalto ou ferro.

XIONG et al. (2012) estudaram a DCM usando catalisadores de Ni suportados em espuma de Ni revestida com SiO<sub>2</sub>. Eles explicam a relação do comprimento dos

nanotubos com a carga de metal. Aumentando a carga de Ni, aumentam os sítios ativos, sendo assim, o comprimento e o diâmetro dos nanotubos aumentam (Figura 15). Outro fator que influencia os tamanhos dos CNTs é a temperatura da reação. Temperaturas mais altas geram filamentos maiores. Eles observaram que o diâmetro aumentou de 24 para 28 nm com o aumento da temperatura de 550 °C para 650 °C. Diâmetros de 15 a 50 nm foram obtidos na temperatura de 750 °C.

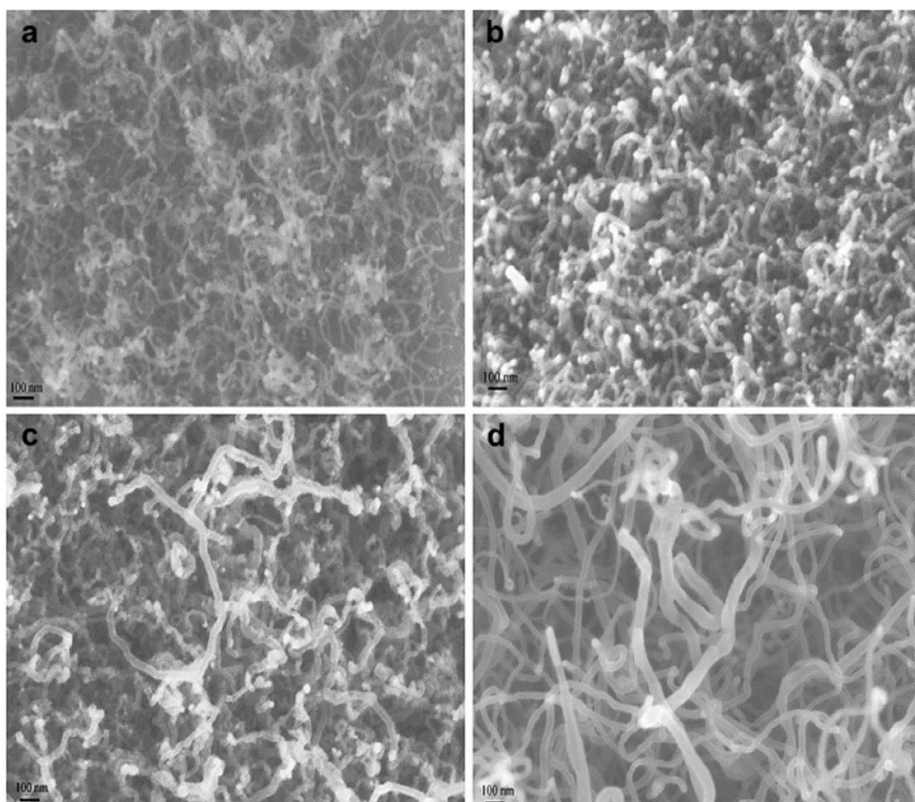


Figura 15: Imagens SEM dos CNTs produzidos com catalisadores de Ni suportado em espuma de Ni revestida por SiO<sub>2</sub> após 2 h de reação a 650 °C com diferentes cargas de Ni: (a) 10% em peso; (b) 20% em peso; (c) 35% em peso; (d) 50% em peso (XIONG et al., 2012).

ASHIK; WAN DAUD; ABBAS (2017) estudaram nanocatalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub> na DCM de 550 a 650 °C. Eles observaram a formação de carbono pelo crescimento das pontas e filamentos mais longos foram formados em pressão mais alta (0,8 atm) independente da temperatura reacional (Figura 16). Por fim, eles também afirmam que o diâmetro dos nanotubos formados dependem do tamanho dos cristais de Ni.

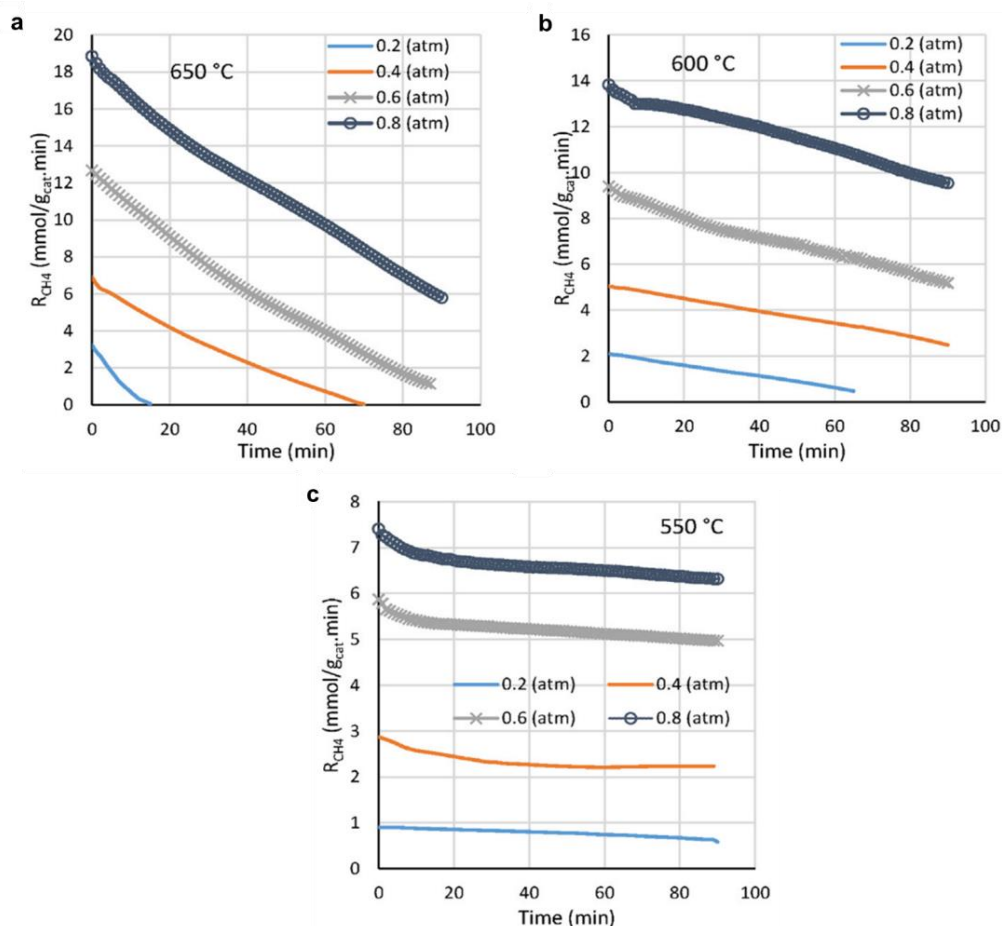


Figura 16: Taxa de decomposição do metano em relação ao tempo de reação sobre o catalisador n-Ni/SiO<sub>2</sub> em diferentes pressões parciais (0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 atm) nas temperaturas de: a) 650, b) 600 e c) 550 °C (ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2017).

### 3.3.2 Catalisadores de Ferro

ERMAKOVA; ERMAKOV (2002) afirmam que catalisadores de ferro são atraentes para a DCM por serem resistentes em altas temperaturas, baratos e não tóxicos. Além disso, esses catalisadores podem gerar CNTs de parede fina durante a DCM, que são considerados mais valiosos entre os nanocarbonos.

ERMAKOVA; ERMAKOV (2002) utilizaram catalisadores de Fe-SiO<sub>2</sub> na DCM em temperaturas de 700 °C e afirmaram que o silicato pode inibir ou promover o processo de produção de carbono sobre esses catalisadores, influenciando a quantidade de carbono produzido. Maior rendimento de carbono pode ser obtido com aumento na área de contato entre o óxido de ferro e a sílica.



ZHOU et al. (2017) estudaram catalisadores de Fe preparados pelo método de fusão e impregnação com diferentes suportes, teores metálicos e precursores. Eles acreditam que quanto menor a carga de Fe, menor é a conversão de metano (Figura 17). CUNHA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO (2009) verificaram que a produção de CNTs aumentou com a introdução de Co e Ni em pequenas quantidades ao catalisador de Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles explicaram que a estrutura de cristal e tamanho das partículas da liga do Fe com o Co ou Ni influenciaram esse processo sugerindo que o papel dos promotores é aumentar a dispersão de partículas ativas de Fe.

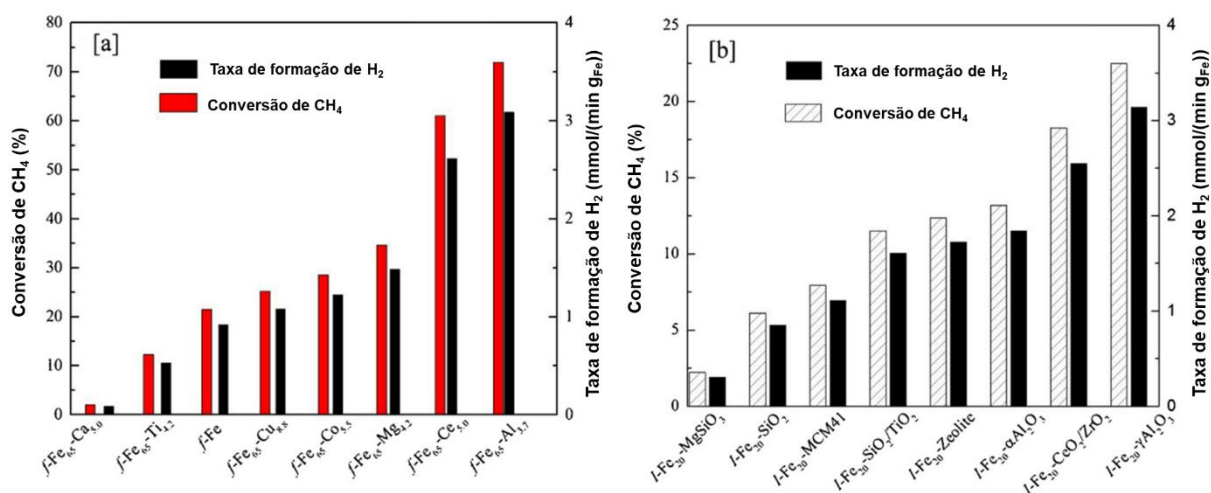


Figura 17: Atividade inicial sobre as amostras preparadas a 750 °C, (a) amostras fundidas e (b) amostras impregnadas (ZHOU et al., 2017).

IBRAHIM et al. (2015) utilizaram na reação de DCM catalisadores de Fe suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO e TiO<sub>2</sub>. Para os catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o 60%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que apresentou maior conversão (69%) assumindo uma tendência de aumento desde o início e estabilizando em torno de 2 horas. Nos catalisadores suportados em MgO o que continha 15% de Fe apresentou excelente estabilidade e atividade a partir de 1 hora de reação. Por fim, os catalisadores de Fe/TiO<sub>2</sub> apresentaram o menor desempenho de atividade e estabilidade independente da % de Fe utilizada. Sendo assim, é possível observar que o teor metálico e o tipo do suporte influenciaram a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador ao longo da reação.

IBRAHIM et al. (2015) prepararam catalisadores de Fe suportados em MgO, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método de coprecipitação e os testaram na DCM a 700 °C. Foi verificado que a área superficial e o volume dos poros diminuíram com cargas mais

altas de Fe e as maiores conversões iniciais foram obtidas com uma carga de Fe abaixo de 30%. Os catalisadores com 15%Fe-MgO apresentaram melhores conversões (63%) e estabilidade por 1 hora. Para os catalisadores de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> melhores atividade foram obtidas com cargas de Fe acima de 35%.

WANG et al. (2013) estudaram a DCM utilizando catalisadores de 3Ni-1Al, 2Ni-1Fe-1Al e 1Ni-2Fe-1Al preparados pelo método de coprecipitação. Em uma faixa de temperatura de 650-800 °C o catalisador de 3Ni-1Al foi completamente desativado, enquanto o catalisador que continha ferro permaneceu ativo, indicando a possibilidade do ferro em modificar a estabilidade do catalisador em temperaturas mais altas. Nesse mesmo trabalho, eles testaram catalisadores contendo porcentagens diferentes de ferro. Foi concluído que uma adição apropriada (19,9% em peso) de ferro pode aumentar a estabilidade e atividade do catalisador, porém uma quantidade excessiva (39,1% em peso) prejudica o desempenho do catalisador.

De acordo com PINILLA et al. (2011), os catalisadores de Fe exibiram menor atividade catalítica quando comparados com os catalisadores de Ni. Eles explicam que a temperatura de redução está diretamente relacionada com o tamanho dos cristais do metal e, portanto, com o desempenho do catalisador. Em seus estudos, 550 °C foi a temperatura ideal de redução para os óxidos de Fe.

PINILLA et al. (2011) utilizaram catalisadores de Fe-MgO com Mo como promotor na DCM em temperaturas de 800 °C. Eles relataram que o rendimento de carbono duplicou comparado com catalisadores sem Mo (de 2,49 a 4,75 g g<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), mas quando usaram Mo nos catalisadores de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o rendimento se manteve em 5,9 g g<sup>-1</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esse fato pode ser explicado devido à interação do metal com o Mo, impedindo a aglomeração de partículas de Fe.

Os filamentos de carbono depositado em catalisadores de Fe podem apresentar vários diâmetros e comprimentos. PINILLA et al. (2011) relatam que a 600 °C não foi formado filamentos de carbono, mas apenas partículas esféricas de carbono sobre os catalisadores. A 700 °C foi possível identificar os filamentos e partículas esféricas. Um aumento pra 800 °C gerou filamentos de carbono de aproximadamente 5 µm de comprimento e diâmetros variando de 50 a 100 nm. Já em 900 °C foi possível observar nanofilamentos e carbono encapsulado.

AWADALLAH et al. (2015) sugerem que os catalisadores de Fe-MgO precisam de um período de ativação inicial, em torno de 3 horas, além da etapa de redução. Esse tempo é necessário para que as partículas de FeOx sejam reduzidas em Fe<sup>0</sup>.

Catalisadores de Ni, Co e Fe suportados em MgO foram utilizados na reação de DCM por AWADALLAH et al. (2015). Nanofibras de carbono e nanotubos de paredes múltiplas foram produzidos pelo catalisador Fe-MgO. Esses materiais foram mais estáveis termicamente do que os materiais dos outros catalisadores.

### **3.3.3 Catalisadores de Cobalto**

Catalisadores de Co são menos utilizados do que os de Ni e Fe devido a sua menor atividade na DCM, o alto preço e a toxicidade (ERMAKOVA; ERMAKOV, 2002). WANG et al. (2012) sugeriram que a menor atividade do Co pode estar relacionada com a dispersão do metal na superfície do catalisador.

AWADALLAH et al. (2015) utilizaram os catalisadores de 50%Fe-MgO, 50%Co-MgO e 50%Ni-MgO na reação de DCM a 700 °C. Eles notaram que a estabilidade e atividade do catalisador de Co foi extremamente constante durante todo o tempo de reação. O rendimento inicial de H<sub>2</sub> foi de 89% e depois de 9 horas caiu para 83%.

AWADALLAH et al., (2015) alegam que o catalisador de Co possui a característica de acumular carbono sem que ocorra o bloqueio das partículas ativas de Co e então os nanotubos de carbono são produzidos por tempo prolongado. Esses nanomateriais depositados apresentaram ausência de carbono encapsulante, sustentando a ideia de que as partículas de carbono atuam como suporte para o Co ativo permanecer exposto ao gás reagente.

### **3.3.4 Mecanismo de formação do carbono em catalisadores de Ni**

O crescimento de carbono sobre catalisadores de Ni foi descrito por XIONG et al. (2012) e inclui três etapas. A primeira etapa consiste na decomposição do metano em átomos de carbono e hidrogênio. Alguns átomos de carbono vão em direção à interface metal-suporte, outros podem se dissolver no Ni e por processos de precipitação, nucleação e cristalização, átomos de carbono se juntam e formam CNTs na interface catalisador-suporte. À medida que a reação vai acontecendo, os filamentos de carbono vão crescendo e a partícula de Ni segue pra ponta dos CNTs.

WANG; LIAO (2012) também descreveram a formação de carbono em catalisadores de Ni em três etapas: ativação do metano, nucleação de carbono e depósito de carbono para o crescimento de materiais de carbono. Na primeira etapa as moléculas de  $\text{CH}_4$  adsorvem na superfície ativa do Ni. Depois, o carbono da molécula de metano se difunde no interior do cristal de Ni e assim os filamentos crescem. Por fim, os cristais vão pra ponta do filamento de carbono que está em crescimento.

CUNHA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO (2008) explicam que é possível afirmar que o mecanismo da decomposição do  $\text{CH}_4$  para catalisadores suportados ou folhas de metais puros é basicamente o mesmo. Em um primeiro momento acontece a adsorção dissociativa do  $\text{CH}_4$  na superfície do metal, posteriormente a dissolução e difusão dos átomos de carbono através do metal e então a precipitação do carbono na parte de trás das partículas metálicas, originando os filamentos de carbono. Para os metais puros, existe uma etapa adicional que em que os cristalitos são separados da superfície do metal, possibilitando o crescimento dos filamentos de carbono até que o metal seja desativado.

HELVEG et al. (2004) estudaram o crescimento in situ das nanofibras de carbono com nanocristais de Ni suportados em  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  por meio da HRTEM (Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução). No início eles observaram que a partícula de níquel se mostra de forma alongada (Figura 18a-g). À medida que as camadas de grafeno vão sendo formadas, a forma da partícula metálica é remodelada e esse alongamento permanece até que a partícula metálica se contraia repentinamente (Figura 18h). Essa contração é explicada pelo aumento da energia da superfície do Ni que não pode mais ser compensada pela energia da fibra. Esse fenômeno de alongamento/contração continua conforme a fibra cresce e só é cessada quando a partícula é encapsulada.

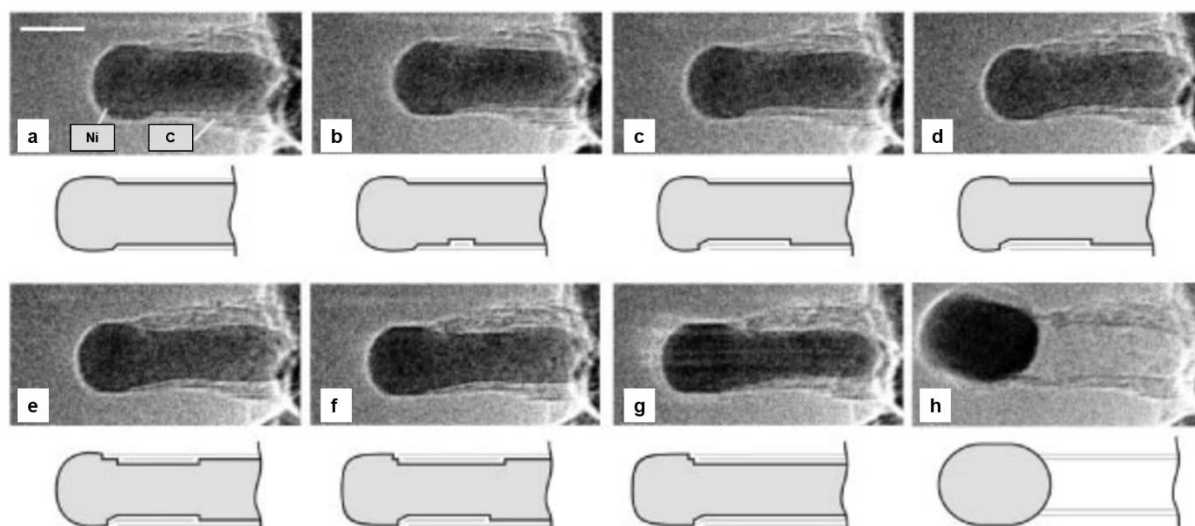


Figura 18: Sequência de imagens HRTEM de uma nanofibra de carbono em crescimento. As imagens a–h ilustram o processo de alongamento/contração. Condições reacionais: 1CH<sub>4</sub>:1H<sub>2</sub>, pressão total de 2,1 mbar, temperatura de 536 °C. Escala de 5 nm. Desenhos são incluídos para auxiliar na localização das bordas C–Ni (Adaptado de HELVEG et al., 2004).

### 3.4 Purificação

Os CNMs sintetizados apresentam partículas do metal usado como catalisador e outras formas de carbono ao final da DCM. HOU; LIU; CHENG (2008) afirmam que a quantidade de impurezas carbonáceas (carbono amorfo, fulerenos e nanopartículas de carbono) presente nos CNTs geralmente aumentam com a diminuição do diâmetro do CNT.

A purificação dos CNMs pode ser dividida em três métodos: químico, físico e químico-físico. O primeiro método consiste em remover o carbono amorfo e a partícula metálica do catalisador com base na oxidação seletiva, ou seja, essas impurezas são oxidadas a uma taxa mais rápida do que os CNTs. Esse processo pode ser feito em fase líquida, utilizando ácido (por exemplo, HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ou em fase gasosa (utilizando, por exemplo, O<sub>2</sub> ou Cl<sub>2</sub>). O método físico é voltado para remoção de folhas grafíticas e nanoesferas de carbono através da separação das impurezas dos CNTs com base na diferença de tamanho, proporção comprimento/diâmetro, solubilidade e gravidade. Geralmente é utilizado a filtração e a centrifugação. Esse método não ataca a estrutura do CNTs, porém são menos

eficazes. Por fim, o terceiro método é basicamente aliar os processos químicos e físicos para conseguir um rendimento e uma qualidade melhor dos CNTs após a purificação (HOU; LIU; CHENG, 2008).

ZHAO et al. (2006) purificaram os CNTs, produzidos com catalisadores de Ni-Cu-Al a 500 °C e 700 °C por dois métodos diferentes, oxidação em fase líquida com HNO<sub>3</sub> e tratamento em várias etapas físicas. Os métodos de purificação são descritos a seguir.

O primeiro método, oxidação em fase líquida com HNO<sub>3</sub>, consistiu em moer os CNTs produzidos e colocá-los sobre agitação em uma solução de NaOH 2 M por 2 h a 60 °C. Depois os materiais passaram por um processo de filtragem e lavagem com água destilada e, então, os materiais foram secos em um forno a vácuo. Os CNTs secos foram colocados em suspensão com uma solução de ácido nítrico 3 M por 30 min a 100 °C com agitação constante. Os processos de filtragem, lavagem e secagem foram feitos novamente. Esse método possibilitou uma retirada significativa de carbono amorfo e impurezas metálicas. O diâmetro e o comprimento dos CNTs purificados foram mais curtos do que os CNTs brutos, esse fato foi atribuído ao tratamento da moagem e ataque ácido.

No segundo método, tratamento em várias etapas físicas, os primeiros passos para purificação dos CNTs foram iguais ao primeiro método. Eles foram moídos e colocados em solução de NaOH 2 M por 2 h a 60 °C, sobre agitação constante. Os CNTs foram filtrados e lavados com água destilada. Os materiais foram imersos em uma solução de Br<sub>2</sub> por 3 h e em seguida foram lavados com água destilada. Por fim, eles foram colocados sobre agitação em uma solução de ácido nítrico 3 M por 40 min a 100 °C, lavados e secos em estufa a vácuo. Com esse método foi possível obter CNTs purificados com boa morfologia, ou seja, a maioria dos tubos mantiveram a integridade, porém é um método complexo e as condições de reação são difíceis de serem controladas.

Na Figura 19 são mostradas imagens de TEM dos CNTs produzidos pela DCM a 700 °C utilizando o catalisador 7Ni:3Cu:5Al (ZHAO et al., 2006). É possível observar a partícula metálica na parte interna dos CNTs antes da purificação (Figura 19a). Após a purificação dos CNTs é nítido a ausência da partícula metálica em ambos os métodos. O primeiro método apresentou CNTs com diâmetros variados e mais finos

do que os CNTs brutos (Figura 19b). No segundo método os CNTs purificados indicados pelas setas 1, 2 e 3 apresentam pontas abertas e as setas 4 e 5 indicam CNTs com pontas fechadas (Figura 19c). Os autores afirmam que é muito difícil conseguir que todos os CNTs apresentem as pontas “desdobradas”.

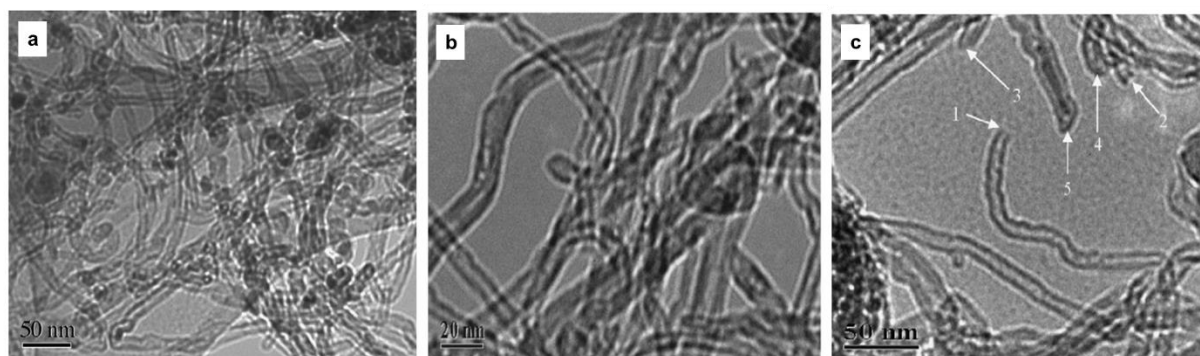


Figura 19: Imagens de TEM dos CNTs produzidos a partir do catalisador 7Ni:3Cu:5Al após DCM a 700 °C (a) Antes da purificação, (b) Após purificação pelo primeiro método e (c) Após purificação pelo segundo método (Adaptado de ZHAO et al., 2006).

WANG et al. (2018) purificaram nanotubos de carbono produzidos com catalisadores de Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Fe-SiO<sub>2</sub>. O procedimento de purificação consistiu em utilizar 0,3 g do catalisador em 45 mL de HNO<sub>3</sub> 3 M a 120 °C sobre agitação magnética por 24 e 48 h. Após esse período o material foi filtrado e lavado com H<sub>2</sub>O deionizada até pH neutro. Por fim, o material foi seco por 16 h a 120 °C. Eles observaram pelo DRX que após a purificação de 24 h, os picos referentes ao metal apareceram menos intensos e após 48 h esses picos desapareceram, indicando a remoção da partícula metálica.

A análise Raman foi realizada antes e após purificação e foi observado que a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> permaneceu praticamente a mesma (Tabela 2), indicando que o método de purificação não afetou a estrutura cristalina dos CNTs (WANG et al., 2018).

Tabela 2: Relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> dos catalisadores Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ni-Fe-SiO<sub>2</sub> antes e após purificação por 24 e 48 h (Adaptado de WANG et al., 2018).

Catalisadores	$I_D/I_G$		
	Antes da purificação	Após purificação (24 h)	Após purificação (48 h)
Fe-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,755	0,758	0,730
Ni-Fe-SiO <sub>2</sub>	0,822	0,834	0,804

WANG et al. (2007) misturaram 20-50 mg de SWNTs HiPco (decomposição de monóxido de carbono em altas pressões e temperaturas - método utilizado para produzir SWCNTs de alta qualidade) com 20 mL de HCl 1N e 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% sobre agitação até que houvesse a formação de uma pasta. A pasta foi aquecida a 60 °C por 4 h. Ao final de cada hora foi adicionado mais 20 mL de HCl e 20 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Quando as 4 h passaram, essa mistura foi deixada sobre agitação por mais 1 h. Por fim, o material foi filtrado e lavado com H<sub>2</sub>O pura e então seco a 120 °C por 2 h. As imagens de microscopia (Figura 20) revelaram que após a purificação praticamente todas as partículas metálicas foram removidas.

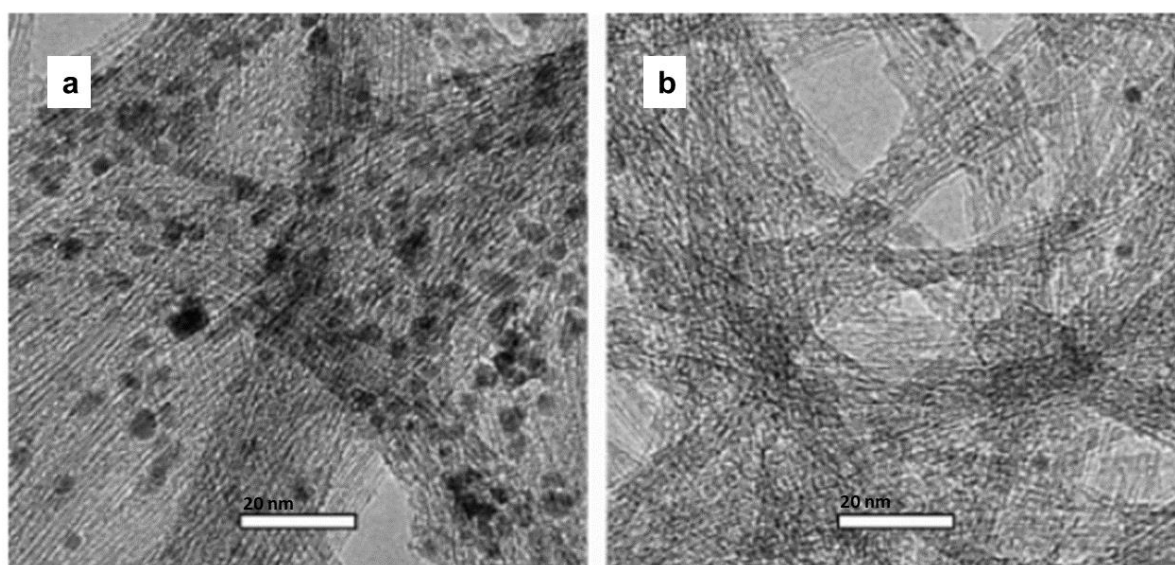


Figura 20: Micrografia de MET do material SWNTs HiPco (a) bruto e (b) após purificação por 4 h (Adaptado de WANG et al., 2007).

### 3.5 Aplicações

A utilização em massa de nanomateriais de carbono deve ser crucial para que a DCM se torne um processo de interesse industrial. Uma boa aplicação é a adição de CNTs em polímeros para produzir compósitos de alta qualidade (LI; LI; WANG, 2011).



Devido a estrutura de poros cilindros e ocos dos CNTs, que podem se comportar como eficientes recipientes de gases, outra aplicação que se destaca é o uso desses materiais para armazenar CO<sub>2</sub> (ZHAO et al., 2018). Um fator importante dessa aplicação é o interesse em reduzir os níveis de CO<sub>2</sub> da atmosfera e minimizar as emissões de CO<sub>2</sub> geradas na combustão (QUIÑONERO; FRONTERA; DEYÀ, 2012).

CINKE et al. (2003) estudaram a adsorção de CO<sub>2</sub> em SWCNTs em diversas temperaturas (0-200 °C). Eles perceberam que à medida que a temperatura era aumentada a capacidade de adsorção diminuía. Foi observado também, que a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> pelos SWCNTs foi quase o dobro da capacidade do carvão ativado (Erro! Fonte de referência não encontrada.Figura 21).

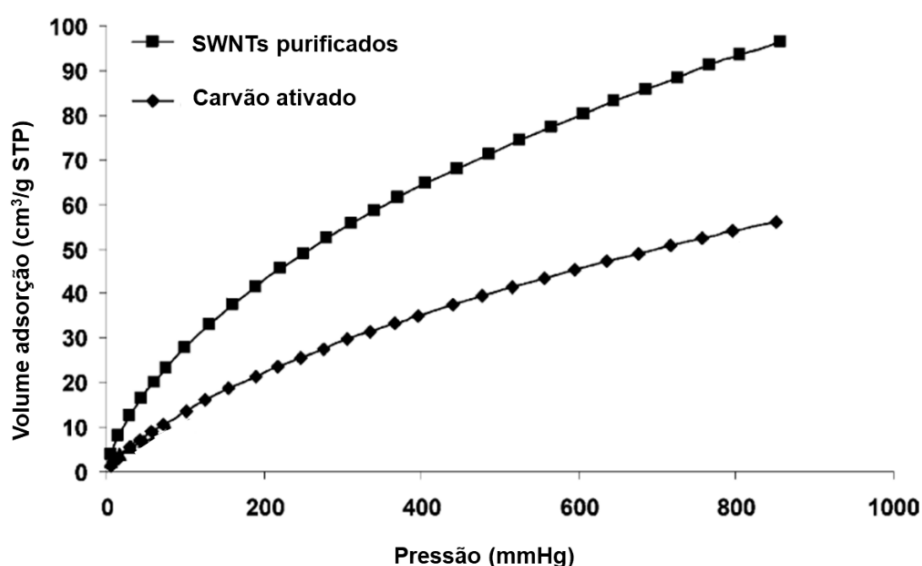


Figura 21: Comparação da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> entre SWNTs purificados e carvão ativado (Adaptado de CINKE et al., 2003).

QUIÑONERO; FRONTERA; DEYÀ (2012) estudaram, através de metodologias computacionais, a adsorção de CO<sub>2</sub> por meio de SWNTs de diferentes simetrias (zigzag e armchair) e diâmetros (de 4,70 a 10,85 Å). Foi notado que as energias de ligação externa são praticamente as mesmas para os complexos externos, em torno de -3 kcal/mol. As energias de ligação interna são diferentes, dependendo do tamanho do tubo. Para os complexos internos (10,0), (11,0) e (12,0) as energias foram -11,5, -8,9 e -6,8 kcal·mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Eles observaram que quando o nanotubo apresenta diâmetro muito pequeno (4,7 Å (6,0) e 5,48 Å (7,0)), ocorre

interação repulsiva com a molécula de CO<sub>2</sub>, pois fica difícil “acomodar” a molécula nesse diâmetro. Eles concluíram então, que as energias de ligação aumentaram com o tamanho do tubo até atingir um diâmetro cerca de 7.0 Å, mostrando que SWNTs (9,0) e (5,5) adsorveram melhor o CO<sub>2</sub>.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1 Preparação dos catalisadores**

Os catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, contendo 10, 20, 30, 40, 60, 80 e 100% de metal foram preparados pelos métodos de fusão e coprecipitação. Para preparar os catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método fusão, os nitratos de Ni (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, ≥ 97,0%) e Al (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O ≥ 99,0%) foram dissolvidos em água destilada e misturados por 5 minutos. A amostra foi seca a 90 °C, sobre agitação, até que fosse formado um gel. Em seguida, a amostra foi levada pra estufa, 120 °C por 24 horas, e então calcinada a 700 °C por 4 horas. O método de coprecipitação consistiu em adicionar uma solução contendo os nitratos ao reator, mantido a 30 °C sobre agitação, e gotejar a trietilamina (1 M) sobre a solução para que os cristais fossem precipitados até o pH chegar em torno de 8,0. O material foi lavado e filtrado à vácuo. As amostras foram secas a 80 °C por 24 h e calcinadas a 700 °C por 4 h.

As amostras foram identificadas pela concentração de Ni e o método de preparação. Os catalisadores preparados pelo método de fusão foram denominados 10Ni-F, 20Ni-F, 30Ni-F, 40Ni-F, 60Ni-F, 80Ni-F e 100Ni-F. Os materiais preparados por coprecipitação foram denominados 10Ni-Cop, 20Ni-Cop, 30Ni-Cop, 40Ni-Cop, 60Ni-Cop, 80Ni-Cop e 100Ni-Cop.

### **4.2 Caracterização dos catalisadores**

Os catalisadores frescos e usados na DCM foram caracterizados por difração de raios-X, redução à temperatura programada (TPR), determinação da área específica, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

#### **4.2.1 Difração de raios-x**

As análises de difração de raios-X foram feitas usando um difratômetro Rigaku Multiflex 2kW com radiação Cu K $\alpha$ . O equipamento foi operado a 40 kV e 20 mA e as amostras foram analisadas em uma faixa de 2 $\theta$  de 10 a 90 ° com um tamanho de passo de 0,02 ° e uma velocidade de varredura de 4 °/min. As análises foram feitas nos catalisadores frescos e após reação de DCM. O tamanho do cristalito de Ni foi

determinado pela equação de Scherrer  $D = \frac{K \lambda}{(\beta_{exp} - \beta_p)^{1/2} \cos \theta}$  (Equação 1). Os cálculos foram feitos no software Match3!

$$D = \frac{K \lambda}{(\beta_{exp} - \beta_p)^{1/2} \cos \theta} \quad (\text{Equação 1})$$

onde D é o tamanho do cristalito (nm), K é o fator de forma de partículas esféricas (~0,94),  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (tubo de cobre – 0,15406 nm),  $\beta_{exp}$  é a largura total na metade da intensidade máxima do pico da amostra,  $\beta_p$  é a largura meia altura da amostra padrão (SiO<sub>2</sub>) e  $\theta$  é o ângulo de difração do plano cristalino (RASTEGARPANAH et al., 2018).

#### 4.2.2 Redução a temperatura programada

As medidas de TPR foram feitas no equipamento Micromeritics AutoChem II somente nos catalisadores frescos. No início da análise, aqueceu-se 30 mg da amostra sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> até 150 °C. O tempo de permanência nessa temperatura foi de 30 min. A amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e o gás foi alterado para 30 mL/min 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A amostra foi novamente aquecida a 10 °C/min até 900 °C. O detector de condutividade térmica (TCD) registrou o consumo de H<sub>2</sub>.

#### 4.2.3 Adsorção de N<sub>2</sub>

A determinação da área específica dos catalisadores frescos foi realizada pelo método fisissorção de nitrogênio usando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. O reator do equipamento foi carregado com 100 mg de catalisador e um pré-tratamento foi feito com N<sub>2</sub> a 30 mL/min durante 1 h. Em seguida, foi medida a adsorção de N<sub>2</sub> a -296 °C. O cálculo da área específica dos catalisadores foi feito através do método BET (Brunauer, Emmett e Teller).

#### 4.2.4 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas dos catalisadores frescos foram feitas em uma termobalança da Shimadzu, modelo DTG-60H com o objetivo de determinar a temperatura de calcinação. Foi usado 10 mg de catalisadores calcinados. Ar sintético foi passado a 50 mL/min e elevou-se a temperatura de 25 °C até 800 °C, onde foi mantida por 4 horas.

As análises termogravimétricas dos catalisadores usados na DCM também foram realizadas com o objetivo de estudar a estabilidade térmica dos nanomateriais de carbono produzidos e também identificar impurezas e carbono amorfo.

#### **4.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão e de varredura**

A microestrutura dos catalisadores frescos e dos catalisadores usados após a reação de DCM foi investigada por MEV (MEV, Philips XL-30 FEG) e MET (MET, FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM, tensão de aceleração = 200 kV). O tamanho aproximado das partículas foi medido com o auxílio do software ImageJ.

As amostras caracterizadas por MET foram preparadas adicionando álcool isopropílico no material a ser caracterizado e então essa solução foi colocada sobre agitação no banho ultrassônico por 30 min. Logo em seguida, 1 gota dessa solução foi despejada sobre a grade de carbono, no qual foi feita a análise. Para realização das análises por MEV, as amostras foram revestidas com ouro, para garantir que elas não acumulem carga elétrica do feixe primário e ainda, melhorar o nível de emissão do elétron secundário.

#### **4.2.6 Espectroscopia Raman**

A espectroscopia Raman foi realizada à temperatura ambiente usando um espectrômetro Horiba Scientific (modelo Laboram HR Evolution) com luz laser de excitação de 514 nm. Os espectros foram feitos considerando diferentes regiões da amostra. A relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> dos catalisadores foi calculada com base na razão da largura meio altura dos picos da banda D e da banda G.

#### **4.2.7 Fluorescência de raios-X**

A fluorescência de raios X foi realizada em um espectrômetro por Energia Dispersiva da marca Shimadzu modelo EDX-720. A análise permite a identificação qualitativa e quantitativa de elementos com pesos atômicos entre Na e Urânio. Este equipamento possui um tubo de raios-X com ânodo de Rh que opera entre 5-50 kV e 1-1.000 microA.

### **4.3 Decomposição do metano**

As reações de decomposição do  $\text{CH}_4$  foram realizadas em um reator de leito fixo (Figura 22) contendo 20 ou 100 mg de catalisador. As reações foram realizadas a 550, 600, 650 e 700 °C por 60 minutos e vazão de 200 mL/min de uma mistura contendo 40% de  $\text{CH}_4$  em Ar.

Na Figura 22 está representado o sistema reacional utilizado. O controlador de vazão dos gases está indicado pelo número 1. O forno/reator está indicado pelo número 2 e o sentido do fluxo indicado por setas. Os gases de saída do reator passam pelo CG (3) que identifica e separa esses gases e manda o sinal para o computador (4). Ar e He são utilizados como gases de arraste no CG, ar sintético é utilizado no giro de válvula e uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{Ar}$  entra na alimentação do reator.

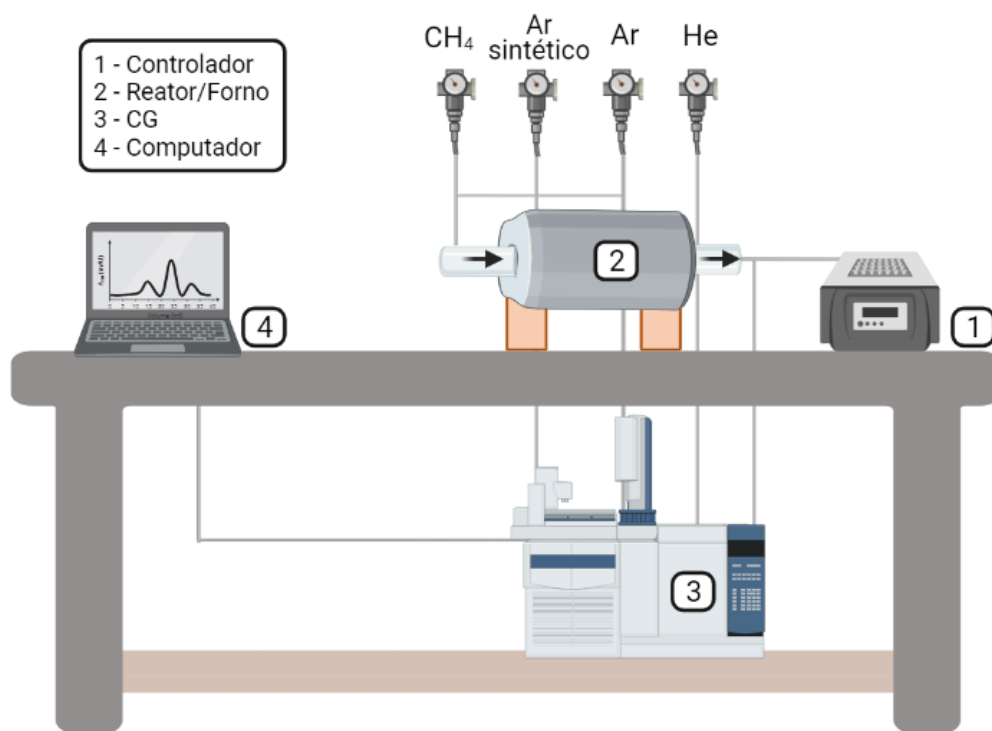


Figura 22: Sistema reacional esquemático.

#### 4.3.1 Reator leito fixo com CG acoplado

Os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus foram testados no reator leito fixo com cromatografia gasosa acoplada (Figura 22). Os testes foram feitos com 50 mg de catalisador a 550, 600 e 650 °C por 180 minutos. A vazão utilizada foi de 50 mL/min com 40% de  $\text{CH}_4$  em Ar.

#### **4.4 Purificação dos CNMs**

A purificação foi feita no catalisador 40Ni-Cop utilizando 0,15 g de catalisador usado na DCM dissolvidos em 20 mL de HNO<sub>3</sub> 65%. A temperatura utilizada foi de 110 °C por 5, 8 e 12 horas e agitação de 450 rpm. Após o ataque ácido o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir pH neutro e posteriormente seco em estufa a 110 °C por 24 h

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos Catalisadores

#### 5.1.1 Catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes da DCM

As áreas específicas dos materiais calcinados, preparados pelos métodos de fusão e coprecipitação, estão apresentadas na Tabela 3. Os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação apresentaram área BET maior do que os catalisadores preparados pelo método de fusão. Na literatura essa relação também foi observada por WANG et al., (2013) e PINILLA et al., (2011b).

Tabela 3: Área específica (BET) dos catalisadores calcinados a 700 °C por 4 h.

Catalisadores	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	
	COPRECIPITAÇÃO	FUSÃO
10%Ni 90%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	231	114
20%Ni 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219	163
30%Ni 70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228	142
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	199	89
60%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	174	66
80%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	131	59
100%Ni	1	3

Os resultados de difração de raios-x dos catalisadores preparados pelos métodos de coprecipitação e fusão são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Os picos de difração relacionados ao NiO podem ser observados em todas as amostras ( $2\theta = 37, 43, 63, 75$  e  $79$ ), sendo que as amostras preparadas pelo método de fusão apresentam picos com maior intensidade e essa intensidade aumenta com o aumento da carga de Ni. Esses resultados sugerem que os materiais com alto teor de Ni têm partículas maiores que as amostras com baixo teor. De forma geral, materiais preparados pelo método de fusão conduzem a formação de grandes partículas de Ni e conseqüentemente apresentam área BET menor, conforme mostrado na Tabela 3.



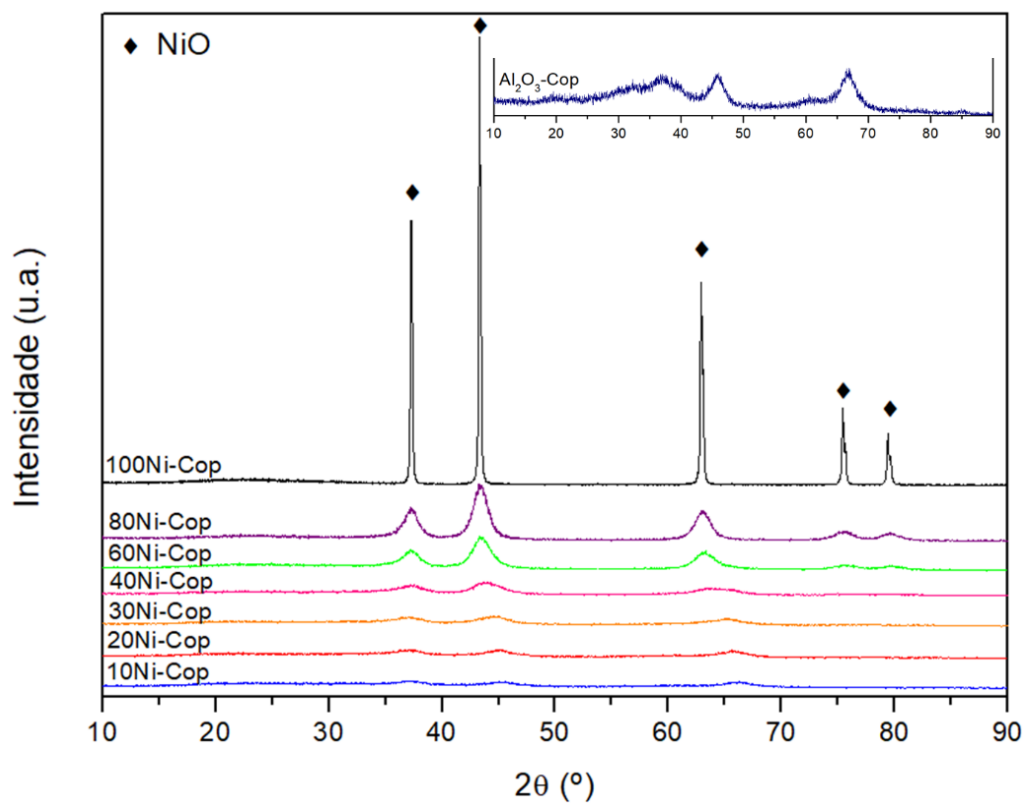


Figura 23: Difratogramas de raios-x das amostras preparadas pelo método de coprecipitação calcinadas a 700 °C por 4 h.

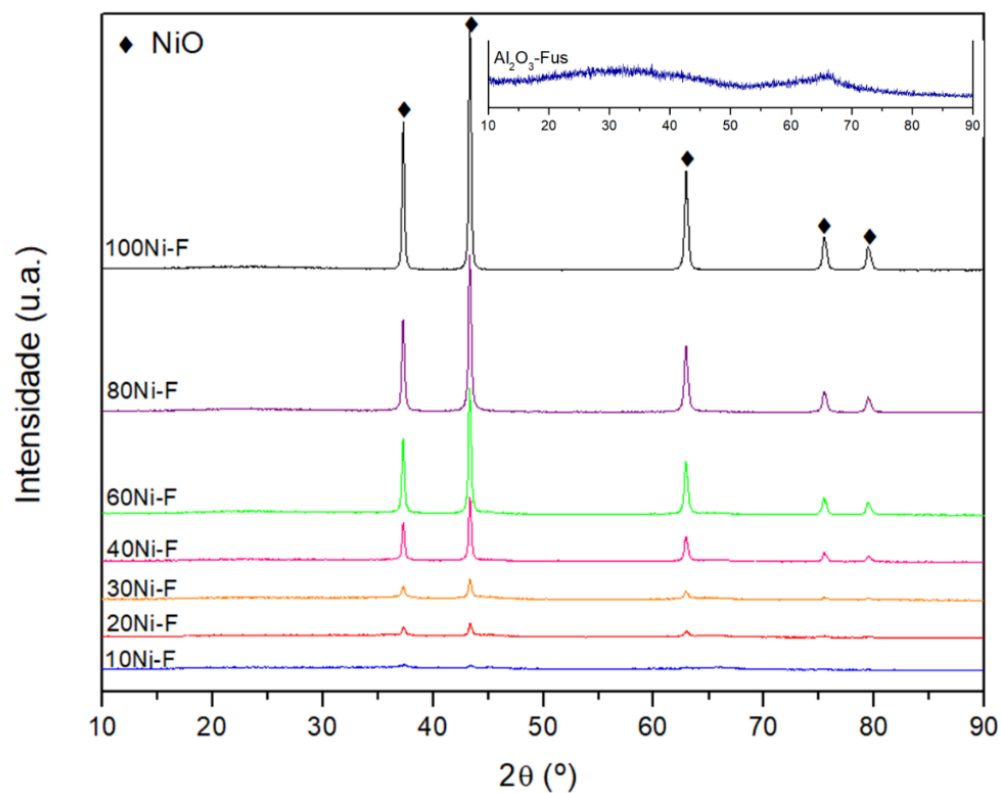


Figura 24: Difratogramas de raios-x das amostras preparadas pelo método de fusão e calcinadas a 700 °C por 4 h.

O tamanho dos cristalitos de NiO dos catalisadores calcinados a 700 °C foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 1) no software Match3!. É possível observar que o método de preparação dos catalisadores influenciou os tamanhos dos domínios de cristalitos, os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Na Tabela 4 estão apresentados os tamanhos de cristalitos dos catalisadores virgens calcinados a 700 °C preparados pelo método de coprecipitação e de fusão. O método de coprecipitação apresentou pequenos tamanhos de cristais e os valores foram progressivos. À medida que o teor metálico aumentou de 10 para 80% os tamanhos dos cristalitos também aumentaram. ZHANG et al. (2005) também observaram essa relação. Nos catalisadores preparados pelo método de fusão os valores correspondentes aos tamanhos de cristalitos são maiores e observa-se a mesma relação, com o aumento do teor metálico aumentou-se o tamanho de cristalito. Pode-se observar também que todos os catalisadores contendo Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram tamanhos de cristalitos menores do que os catalisadores contendo apenas 100% de Ni.

DAROUGHEGI; MESHKANI; REZAEI (2017) sintetizaram catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método de coprecipitação e encontraram tamanhos de cristalitos de 3,3 a 6,5 nm quando o teor metálico foi variado de 15 para 33%. SUELVES et al. (2006) preparam catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelos métodos de coprecipitação e fusão. Os autores encontraram tamanhos de cristalitos de 4 nm para o catalisador com 1% de Ni preparado pelo método de coprecipitação e 24 nm para o catalisador com 4% de Ni preparado pelo método de fusão.

Tabela 4: Tamanho médio dos cristalitos dos catalisadores preparados pelos métodos de coprecipitação e de fusão e calcinados a 700 °C por 4 h.

Catalisadores	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (nm)	
	Catalisadores Virgens - NiO	
	Coprecipitação	Fusão
10%Ni 90%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	15,14
20%Ni 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,96	39,42
30%Ni 70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,07	50,29
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,33	66,53
60%Ni 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,74	74,53
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,63	71,82
100%Ni	83,51	91,92

A Figura 25 apresenta os perfis de TPR dos catalisadores virgens preparados pelo método de fusão e a Figura 26 dos catalisadores virgens preparados pelo método de coprecipitação. Os picos de TPR que aparecem em baixas temperaturas (350 e 450 °C) se referem à redução de partículas de NiO com baixa interação com o suporte conforme observado também por Rastegarpanah et al. (2019).

Os picos entre 650-750 °C sugerem a redução de pequenas partículas de NiO com maior interação com o suporte. À medida que aumenta a concentração de metal, há um aumento na quantidade de espécies reduzidas em baixas temperaturas como pode ser observado para os materiais preparados por fusão. Um aumento na quantidade de espécies com alta interação metal-suporte ocorre com o aumento da carga de Ni para os materiais preparados por coprecipitação.

Nos materiais com 10 e 20% de metal preparados pelo método de coprecipitação e no material de 10% preparado pelo método de fusão a redução das partículas ocorreu em torno de 800 °C provavelmente devido a formação do aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), conforme observado também por AHMED et al. (2015) e VILLACAMPA et al. (2003).

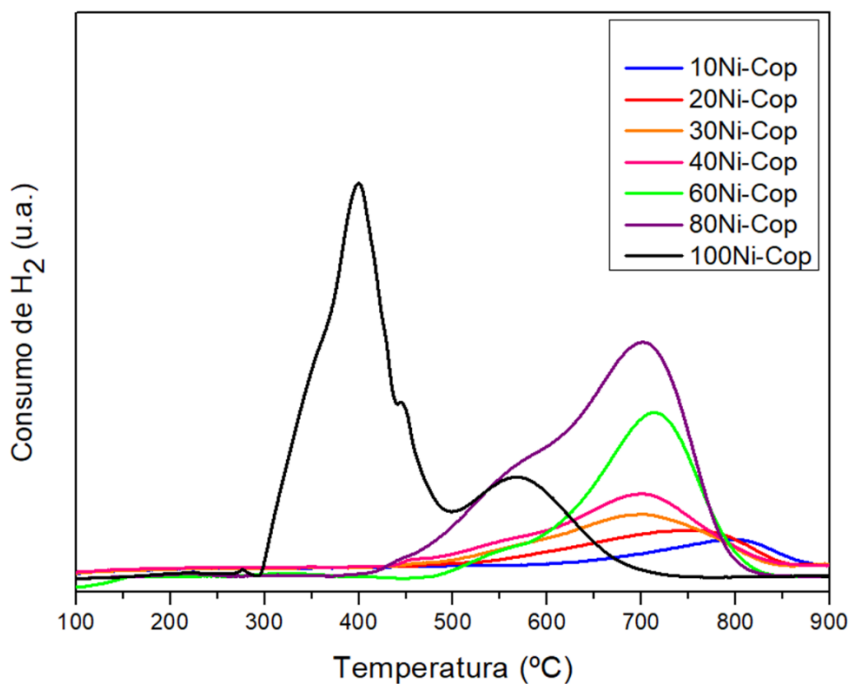


Figura 25: Perfil de TPR dos materiais preparados pelo método de coprecipitação, calcinados a 700 °C por 4 h.

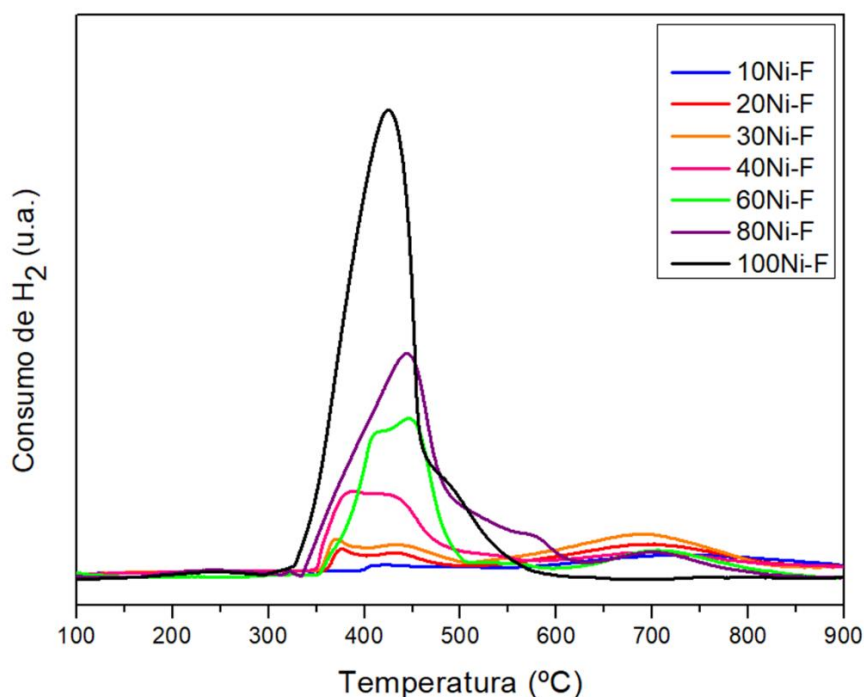


Figura 26: Perfil de TPR dos materiais preparados pelo método de fusão, calcinados a 700 °C por 4 h.

A Figura 27 mostra o mapeamento da partícula metálica do catalisador 40Ni-Cop virgem calcinado a 700 °C. Observa-se que o Ni, Al e O estão dispersos por toda a partícula. O tamanho de partícula não foi calculado pois o método de coprecipitação

apresenta partículas muito pequenas (Figura 25) e o MET dessas partículas não ficou nítido o suficiente para mensurar esse valor.

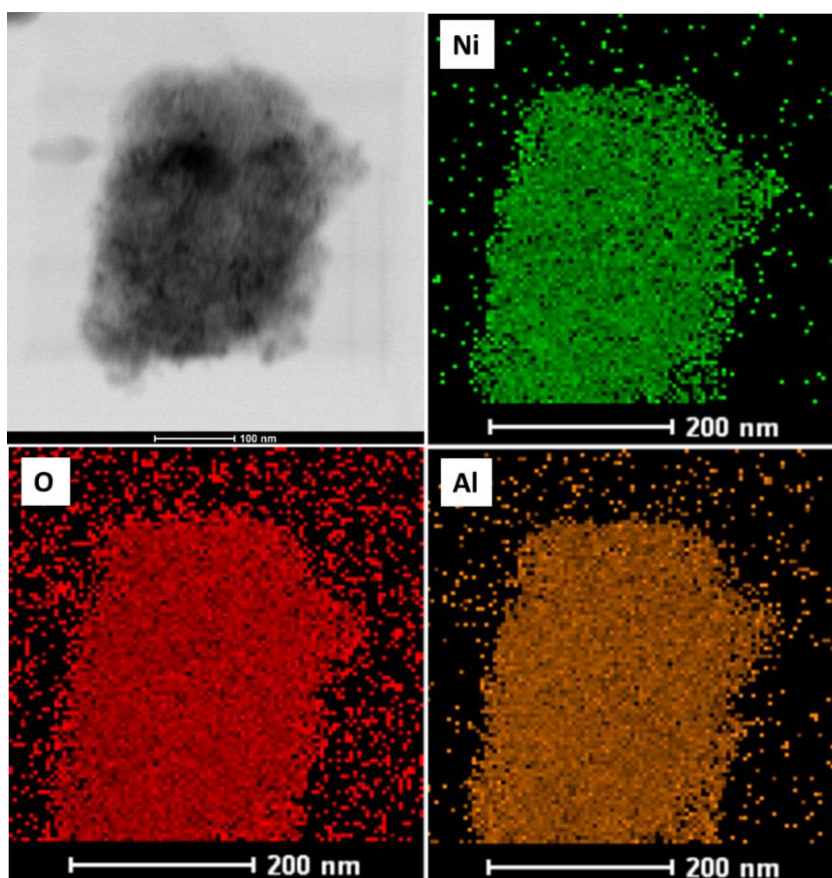


Figura 27: Mapeamento da partícula metálica do catalisador 40Ni-Cop virgem calcinado a 700 °C.

A Figura 28 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** apresenta a TG do catalisador 40Ni-Cop não calcinado. Observa-se que toda a perda de massa ocorre abaixo da temperatura de 450 °C. Na primeira etapa, abaixo de 250 °C, ocorre a evaporação das moléculas de água residual. Na segunda etapa, entre 250 e 450 °C, a perda de massa está relacionada com a eliminação dos nitratos e hidroxilas (JIANG et al., 2012 e CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019). O resultado confirma que a temperatura de 700 °C, usada na calcinação, é suficiente para a decomposição dessas substâncias.

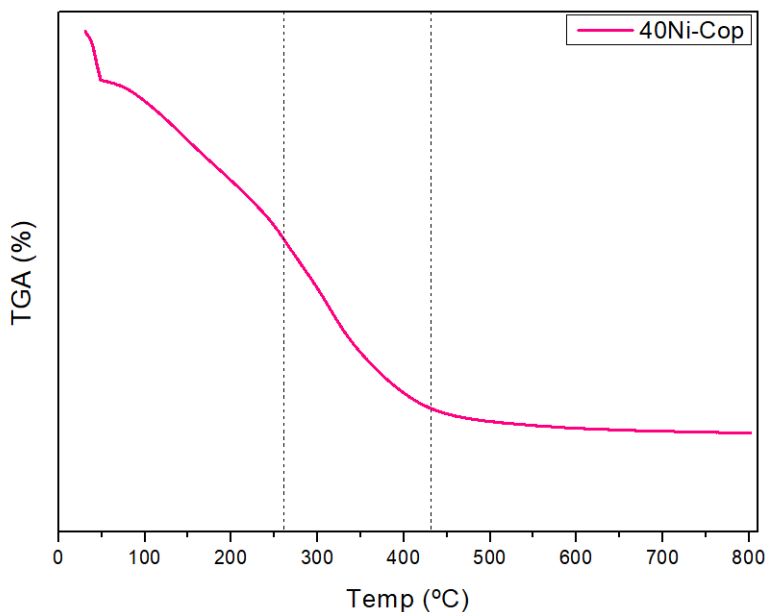


Figura 28: Análise de TG do catalisador 40Ni-Cop não calcinado.

### 5.1.2 Decomposição do metano

A DCM produz hidrogênio e carbono (Reação 1). O carbono acumulado durante a DCM foi encontrado dividindo a massa de carbono produzida (diferença entre a massa da amostra, medida antes e após a DCM usando uma balança analítica) pela massa do catalisador virgem. Os resultados da DCM a 550, 600, 650 e 700 °C, usando os catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelo método de coprecipitação, são apresentados na Tabela 5. Observa-se que todas as variáveis (temperatura reacional, teor metálico) afetaram a taxa de decomposição e a deposição de carbono. Os catalisadores contendo 10 e 20% de Ni não apresentaram valores de carbono produzido durante a DCM, indicando uma forte desativação do catalisador ou a massa de catalisador não foi suficiente para converter o CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub> e carbono. Em todas as temperaturas estudadas, a quantidade de carbono variou com o aumento do teor de Ni. A exceção foi o catalisador contendo 100% de Ni, que só foi capaz de decompor o CH<sub>4</sub> a 700 °C.

A formação de carbono também foi dependente da temperatura da reação. Pode-se observar que a massa de carbono aumenta com o aumento da temperatura de 550 para 600 °C para os catalisadores contendo 60 e 80% de Ni, fato esperado considerando a natureza endotérmica da reação (ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2017). Interessantemente um aumento da temperatura de 600 °C para 650 ou 700 °C resultou no decréscimo da massa de carbono para essas amostras. Isso pode ser

atribuído a rápida desativação do catalisador quando exposto a elevadas temperaturas. De fato, em temperaturas de reação mais altas o catalisador de níquel desativa mais rápido devido ao encapsulamento da partícula metálica pelo carbono ou sinterização do Ni (LI; LI; GONG, 2016).

Na Tabela 6 estão apresentados os valores de carbono formado durante a DCM dos catalisadores preparados pelo método de fusão. O catalisador contendo 10% de Ni não se mostrou eficiente na produção de carbono em nenhuma das temperaturas estudadas, como observado também para os catalisadores de 10% de Ni preparados por coprecipitação. O carbono formado aumentou conforme o teor metálico foi aumentado de 20 para 80%, com exceção do catalisador de 20% na temperatura de 650 °C, que também não apresentou valor significativo de carbono. O catalisador contendo 100% de Ni só foi capaz de decompor o CH<sub>4</sub> na temperatura de 700 °C, conforme observado também para os materiais preparados pelo método de coprecipitação (Tabela 5).

Com relação as temperaturas de DCM, todos os catalisadores produziram mais carbono na temperatura de 550 °C. Comparando a quantidade de carbono formado nas temperaturas de 600 e 700 °C, observa-se que os teores de 20, 30 e 40% formaram mais carbono a 700 °C, o contrário ocorreu com os catalisadores com teores de 60 e 80% de Ni, que formaram mais carbono na temperatura de 600 °C, ou seja, temperatura mais alta (700 °C) formou mais carbono com teores mais baixos. A temperatura de 650 °C foi a que apresentou menores quantidade de carbono formado. Sendo assim, nota-se que o método de fusão apresentou algumas particularidades com relação a temperatura e ao teor metálico.

Tabela 5: Quantidade de carbono acumulado durante a DCM com catalisadores de diferentes teores de níquel preparados pelo método de coprecipitação.

Catalisadores	CARBONO ACUMULADO (g <sub>C</sub> /g <sub>Cat</sub> )			
	Método de preparação - Coprecipitação			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	0,000	0,000	0,000	0,000
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	0,000	0,000	0,000	0,000
30Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	0,010	0,051 ± 0,015	0,034	0,107
40Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	3,806 ± 0,367	1,661 ± 0,409	0,621	0,754
60Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	5,711 ± 0,579	6,615 ± 0,699	1,594	1,493
80Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cop	6,485 ± 0,413	8,674 ± 0,236	2,224	1,975
100Ni-Cop	0,000	0,000	0,000	0,141

Tabela 6: Quantidade de carbono acumulado na DCM com catalisadores de diferentes teores de níquel preparados pelo método de fusão.

Catalisadores	CARBONO ACUMULADO (g <sub>C</sub> /g <sub>Cat</sub> )			
	Método de preparação - Fusão			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	0,000	0,000	0,000	0,000
20Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	0,202	0,047 ± 0,066	0,000	0,089
30Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	0,670	0,466 ± 0,172	0,351	0,512
40Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	2,392 ± 0,068	0,962 ± 0,245	0,772	1,000
60Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	2,780 ± 0,321	1,467 ± 0,401	0,961	1,218
80Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fus	4,893 ± 0,427	4,376 ± 0,435	1,546	1,956
100Ni-Fus	0,000	0,000	0,000	0,093

Nas Figura 29 aFigura 31 estão apresentados os difratogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 550, 600, 650 e 700 °C, respectivamente. As fases de NiO podem ser atribuídas a presença de partículas de NiO que não foram reduzidas durante a reação. A presença de espécies de Ni reduzido ( $2\theta = 44, 51$  e  $76$ ) pode ser devido à redução de NiO pelo CH<sub>4</sub> nas temperaturas estudadas. Os picos de difração que aparecem em torno de  $2\theta=26$  e  $43$  são referentes ao grafite.

Os resultados de difração de raios x dos catalisadores usados na DCM a 550, 600, 650 e 700 °C mostram que o pico característico do grafite aparece nas amostras contendo 40, 60 e 80% de Ni, preparados pelo método de coprecipitação, (Figura 29a, Figura 30a, Figura 31a e Figura 32a). Em 650 e 700 °C o catalisador com



30% de Ni também apresentou o pico de difração do grafite (Figura 31a e Figura 32a), indicando que o aumento da temperatura favoreceu a decomposição do metano.

Nos resultados de DRX das amostras preparadas por fusão (Figura 29b, Figura 30b, Figura 31b e Figura 32b), observa-se que para todas as temperaturas os catalisadores com teor metálico de 20, 30, 40, 60 e 80% de Ni apresentaram o pico referente ao grafite, indicando que ocorreu a decomposição do metano. O catalisador contendo 10% de Ni apresentou apenas picos de difração referentes ao NiO indicando que a DCM não foi favorecida nessas condições. Em outras palavras, o tempo de contato foi muito pequeno para ativar o metano (AMMENDOLA et al., 2009). SUELVES et al. (2009) observaram que nos catalisadores de NiCuAl, ao aumentar a velocidade espacial de 24 para 1200 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, a concentração de H<sub>2</sub> diminuiu e a desativação do catalisador aumentou. Em outro trabalho, PINILLA et al. (2011a) observaram o mesmo fenômeno, com catalisadores de FeMo/MgO, ao aumentar a velocidade espacial de 1 para 12 L g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

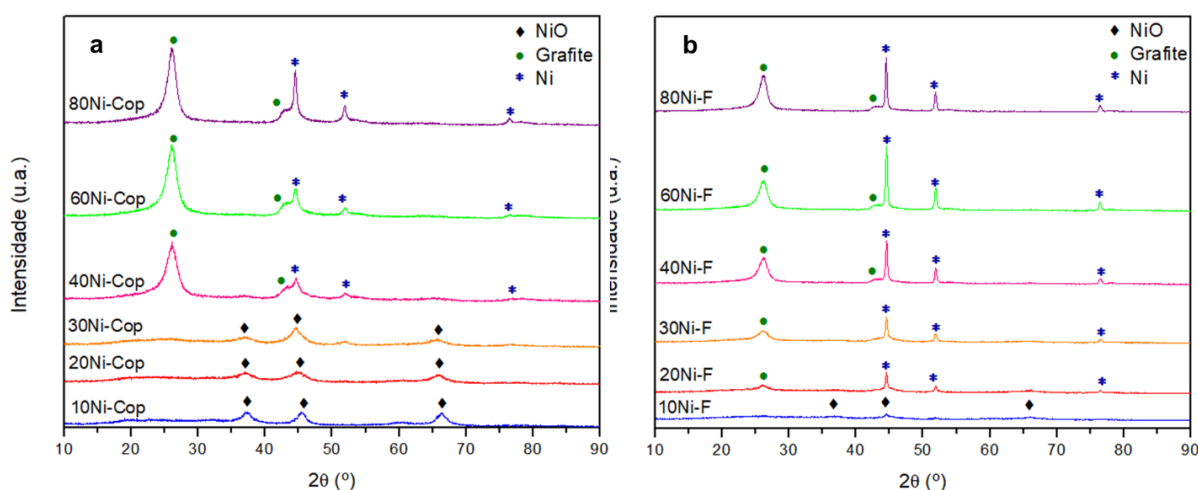


Figura 29: Difratoogramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 550 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH<sub>4</sub>.

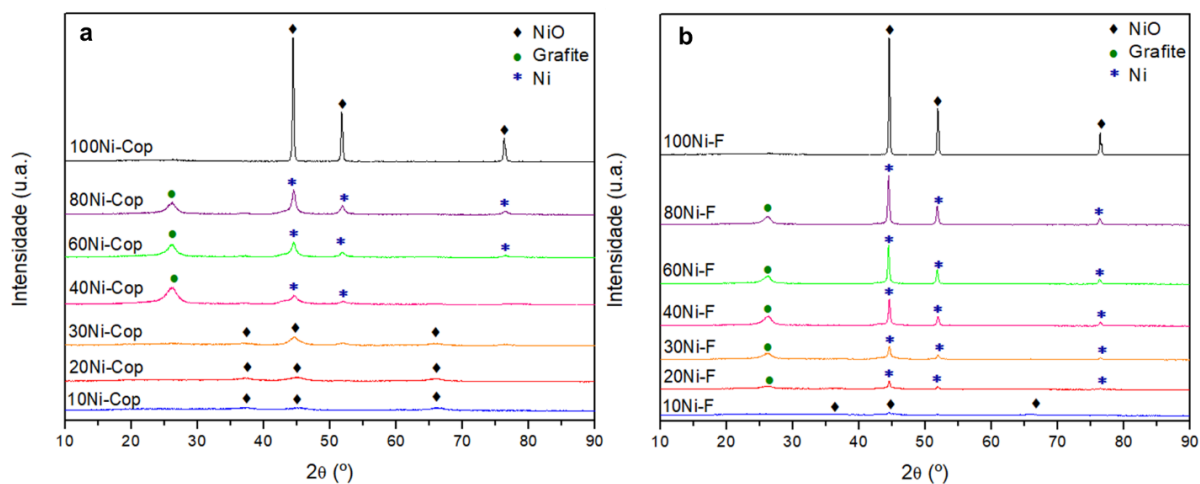


Figura 30: Difratoigramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 600 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH<sub>4</sub>.

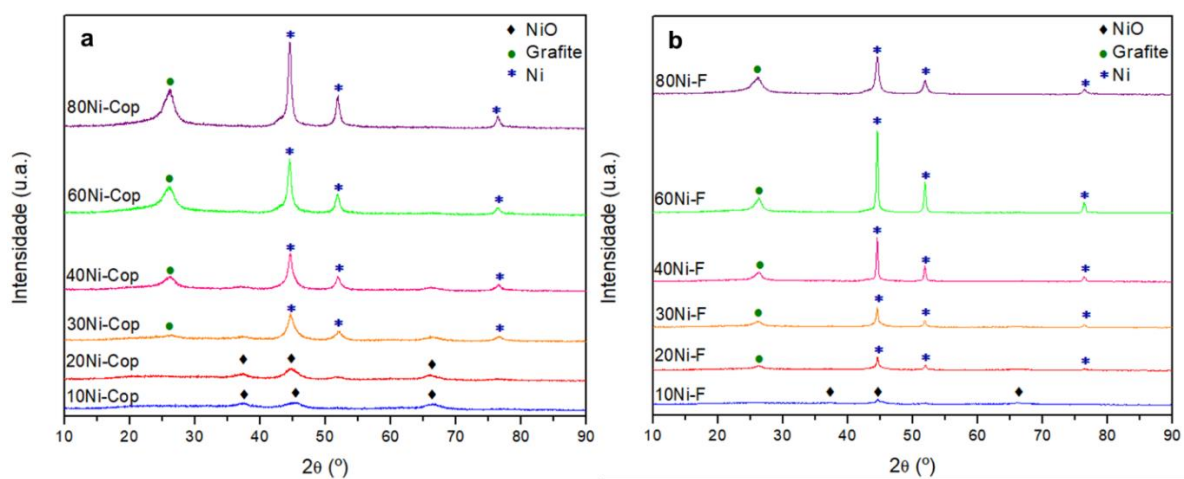


Figura 31: Difratoigramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 650 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH<sub>4</sub>.

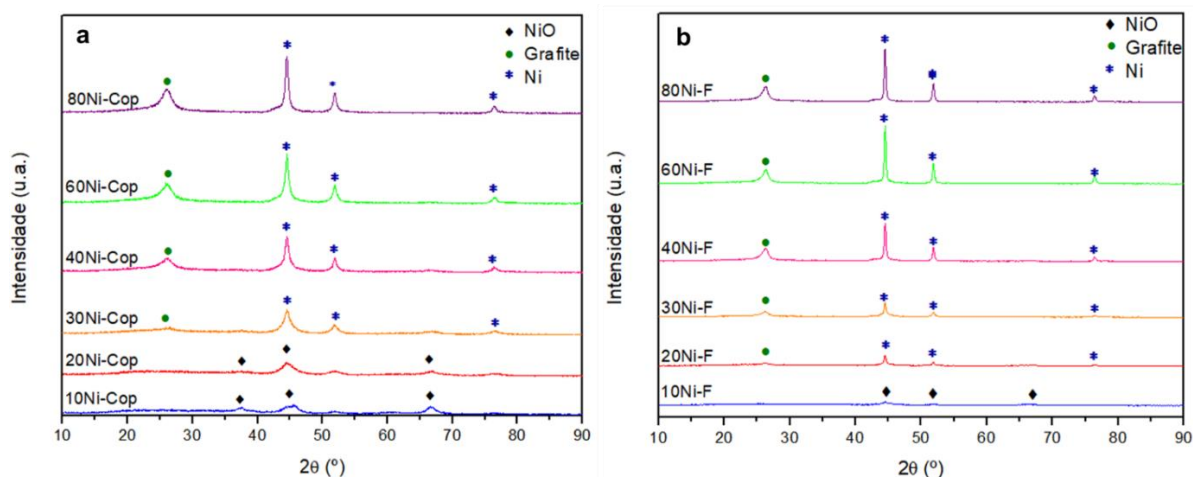


Figura 32: Difratoigramas de raios-x dos catalisadores usados na DCM a 700 °C (a) método de coprecipitação e (b) método de fusão. Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de CH<sub>4</sub>.

Os tamanhos dos cristalitos dos catalisadores após a reação de DCM também foram calculados usando a equação de Scherrer (Equação 1) no software Match3! e os resultados estão apresentados na Tabela 7 (catalisadores preparados pelo método de coprecipitação) e Tabela 8 (catalisadores preparados pelo método de fusão). No geral, o tamanho de cristalito dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação é menor do que os materiais preparados por fusão, conforme verificado também por ECHEGOYEN et al. (2007b). Esse fato também acontece nos catalisadores virgens, como pode ser observado na Tabela 4. Observa-se também que o tamanho de cristalito aumentou com o aumento do teor metálico, para ambos os métodos de preparação.

Comparando o tamanho de cristalito antes da DCM (NiO) dos catalisadores preparados pelo método de coprecipitação (Tabela 4) e depois da DCM (Ni metálico) (Tabela 7) pode-se observar que os valores aumentaram, sugerindo uma agregação dos cristais durante a DCM (ECHEGOYEN et al., 2007), principalmente em temperaturas reacionais acima de 650 °C para teores de 10 e 20% de Ni e para todas as temperaturas em teores acima de 40% de Ni.

Nos catalisadores preparados pelo método de fusão, essa tendência é invertida, ou seja, os tamanhos de cristalitos diminuíram após a DCM. Esse fato pode ser explicado devido à quebra de rede do NiO por redução com H<sub>2</sub> produzido durante a DCM, levando a formação de pequenos cristais de metal (PHAM-HUU et al., 2006).

Tabela 7: Tamanho médio dos cristalitos de Ni para os catalisadores, preparados pelo método de coprecipitação, usados na DCM.

Catalisadores	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (nm)			
	Método de preparação - Coprecipitação			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
10%Ni 90%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,92	3,01	2,18	3,89
20%Ni 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,81	2,56	3,12	4,15
30%Ni 70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,18	4,76	5,14	6,07
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,13	5,20	8,20	9,57
60%Ni 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,82	9,38	11,22	11,93
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,35	12,55	12,98	14,60
100%Ni	--	86,77	--	--

Tabela 8: Tamanho médio dos cristalitos de Ni para os catalisadores, preparados pelo método de fusão, usados na DCM.

Catalisadores	TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITO (nm)			
	Método de preparação - Fusão			
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C
10%Ni 90%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,70	7,93	8,25	7,85
20%Ni 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,76	28,99	25,03	23,80
30%Ni 70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,54	18,12	24,67	19,09
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,56	30,87	36,01	31,46
60%Ni 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,40	41,49	36,50	37,90
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42,85	40,78	43,16	37,64
100%Ni	--	113,07	--	102,80

A Figura 33 apresenta as micrografias de MET do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C. Observa-se que na mesma reação foi possível produzir MWCNTs e nanofibras de carbono (Figura 33a e Figura 33b). O cálculo do espaçamento entre os tubos foi realizado com a ajuda do aplicativo DigitalMicrograph - Gatan e o valor encontrado foi de 0,32 nm. Geralmente MWCNTs apresentam valores de espaçamento entre os tubos próximos a 0,34 nm, conforme mencionado no tópico 3.1.1.2. Nas Figura 33c e Figura 33d observa-se o conjunto de CNMs formados, as setas amarelas indicam as partículas metálicas.

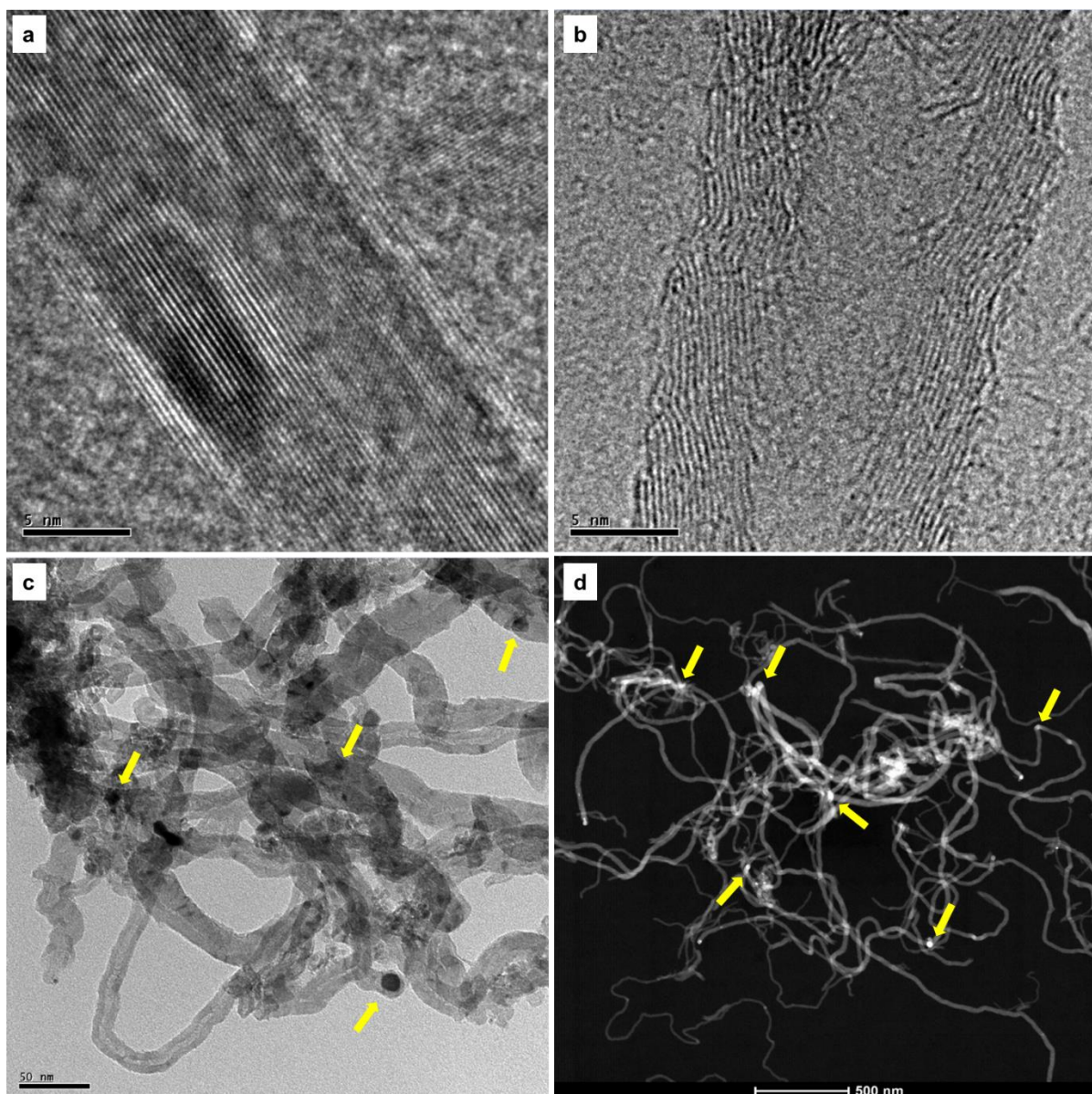


Figura 33: Micrografias de MET do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C (a e b) escala 5 nm (c) escala 50 nm e (d) escala 500 nm.

A Figura 34 apresenta a microscopia de MEV do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C. É possível observar o emaranhado de CNMs crescidos sobre esse catalisador. Os pontos mais claros, identificados pelas setas amarelas, mostram a partícula metálica de Ni.

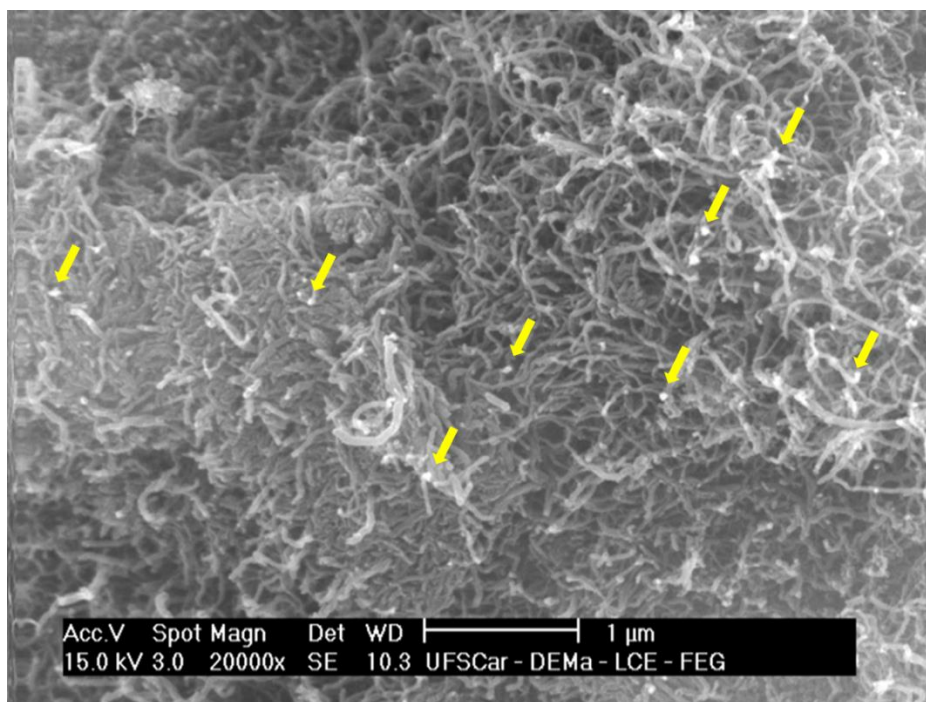


Figura 34: Micrografia de MEV do catalisador 40Ni-Cop testado na DCM a 600 °C.

A

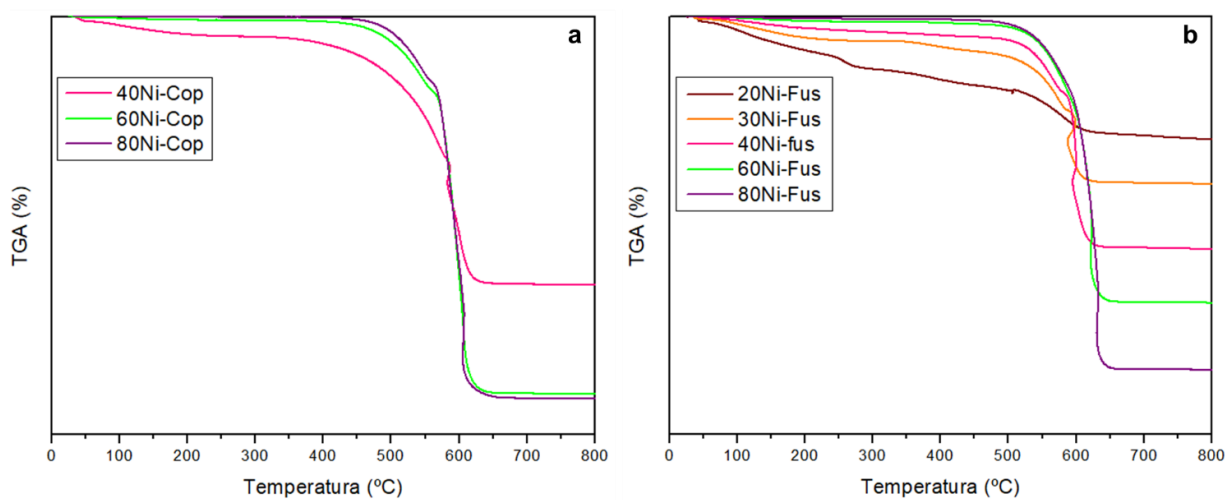


Figura 35 apresenta os dados da TG dos catalisadores usados na DCM a 600 °C preparados pelo método de coprecipitação (

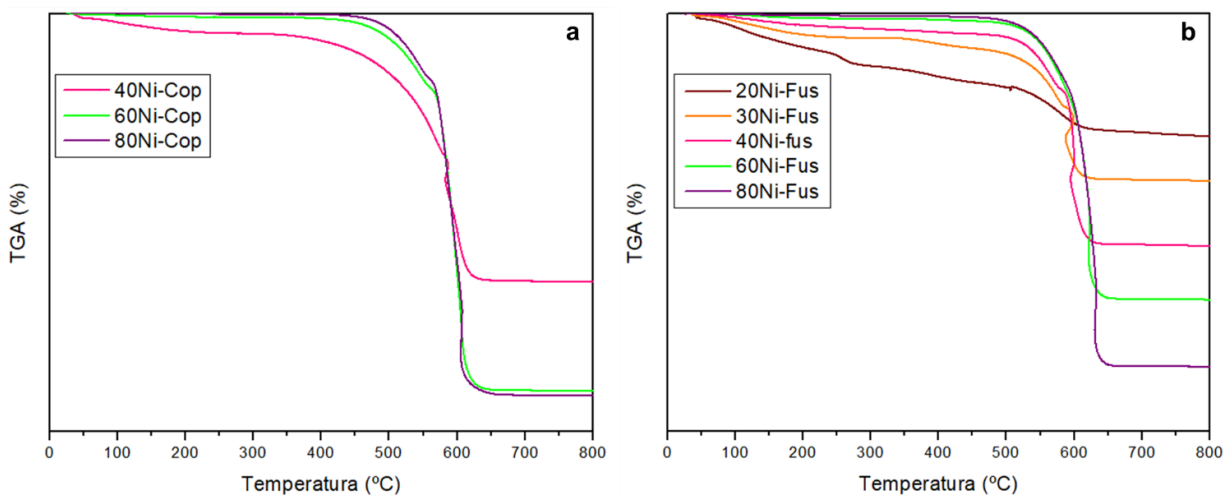


Figura 35a) e pelo método de fusão (

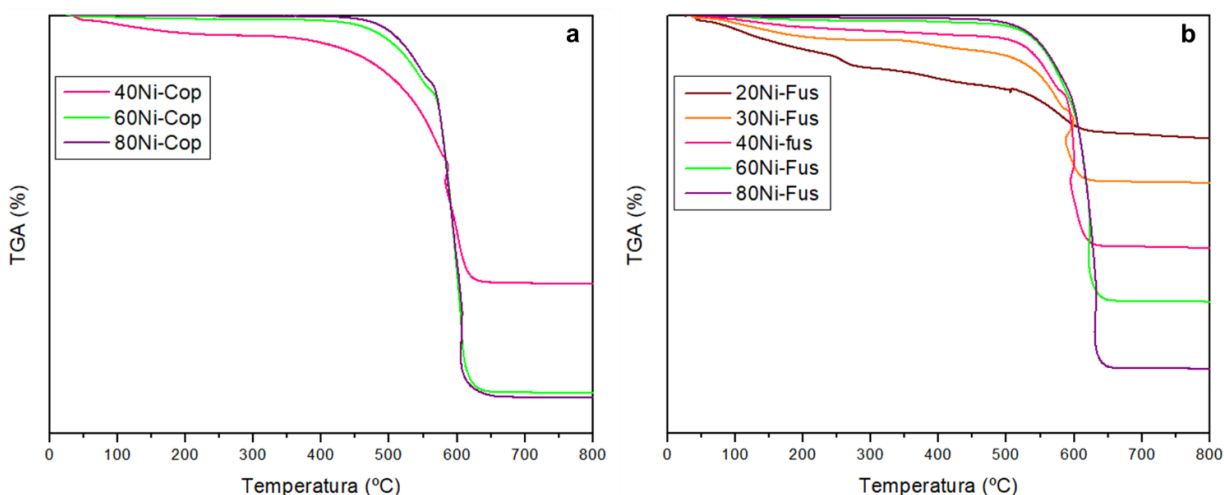


Figura 35b). Observa-se que a perda de massa para os materiais com teores metálicos menores (20, 30 e 40%) começou a partir de 50 °C. NEUBERG et al. (2015) afirmam que as espécies de carbono amorfo são oxidadas em temperaturas abaixo de 450 °C. Já os materiais com teor metálico de 60 ou 80% perderam massa em uma única etapa, em torno de 500 °C, sugerindo que esses materiais não apresentam carbono amorfo (AWADALLAH et al., 2015). A perda de massa que acontece em temperaturas acima de 450 °C está relacionada com a oxidação de nanoestruturas de carbono altamente cristalinas (CHAI et al., 2011).

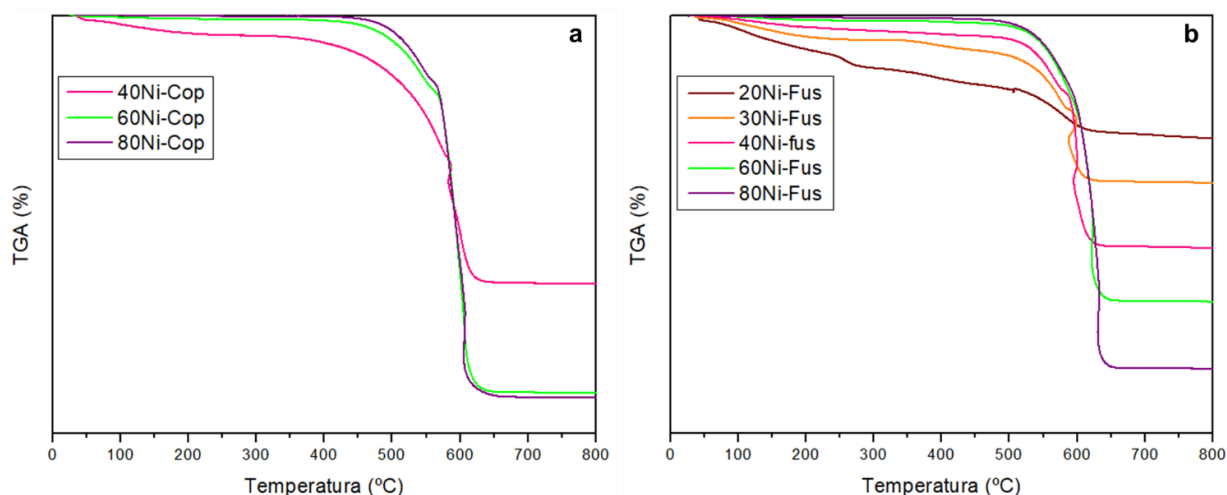


Figura 35: Análise de TG dos catalisadores testados na DCM a 600 °C preparados pelos métodos de (a) coprecipitação e (b) fusão.

A Figura 36 apresenta a espectroscopia Raman dos catalisadores testados na DCM a 600 °C preparados pelo método de coprecipitação (Figura 36a) e pelo método de fusão (Figura 36b). Observa-se que todos os catalisadores apresentaram a banda D ( $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ ), a banda G ( $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda G' ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ). A banda D se refere ao nível de defeitos ou imperfeições dos materiais (TAKENAKA et al., 2001). A banda G corresponde a banda do carbono gráfico. Por fim, a banda G' corresponde às bandas de energia mais próximas ao ponto K na fronteira da primeira zona de Brillouin (YADAV et al., 2019). Para avaliar o grau de grafitação do carbono ou ainda, mensurar a desordem estrutural dos materiais, calculou-se o  $I_D/I_G$  de todos os catalisadores usados na DCM a 600 °C a partir de ajustes da curva (Tabela 9). Valores da relação  $I_D/I_G$  próximos a 0 se referem a materiais ordenados e com poucos defeitos (AWADALLAH et al., 2017).

Os resultados apresentados na Tabela 9 mostram valores de  $I_D/I_G$  entre 0,78 e 1,31 indicando que todos os catalisadores apresentam alto grau de desordem ou defeitos. O método de preparação e o teor metálico parecem não afetar a qualidade do carbono formado. CALGARO; PEREZ-LOPEZ (2019b) observaram que nos catalisadores de  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , com teores de Co variando entre 50 e 90%, preparados pelo método de coprecipitação e testados na DCM a 600 °C, a relação  $I_D/I_G$  também não seguiu um padrão, os valores variaram de 1,17 a 1,22.



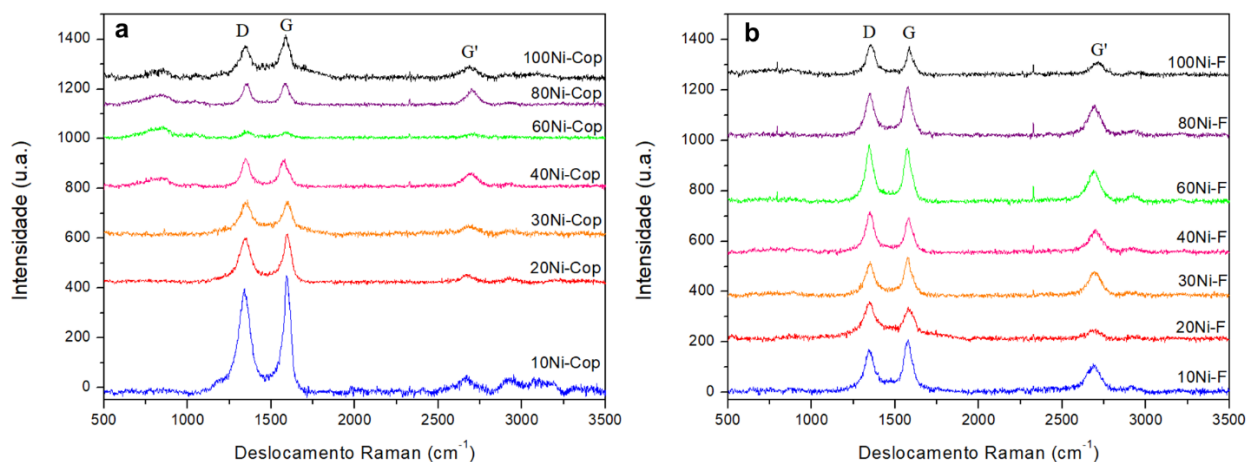


Figura 36: Espectroscopia Raman dos catalisadores testados na DCM a 600 °C preparados pelos métodos de (a) coprecipitação e (b) fusão.

Tabela 9: Razão entre a área da banda D e a área da banda G para os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação e de fusão.

Catalisadores	$I_D/I_G$ (600 °C)	
	Coprecipitação	Fusão
10%Ni 90%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,87	0,79
20%Ni 80%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,91	1,22
30%Ni 70%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,04	0,86
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	1,17
60%Ni 40%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,15	1,03
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,78	0,84
100%Ni	0,91	1,20

### 5.1.3 Reações acompanhadas com CG

Os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus foram testados na DCM a 550, 600 e 650 °C ao longo de 3 horas. A vazão utilizada foi de 50 mL/min com 40% de CH<sub>4</sub> e as massas iniciais de catalisadores foram de aproximadamente 50 mg. Na Tabela 10 estão apresentadas as massas de carbono formado (g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub>) durante a reação, considerando o catalisador e a temperatura reacional. De maneira geral, as reações realizadas a 600 °C apresentaram maiores valores de carbono formado comparando com as outras temperaturas reacionais.

Tabela 10: Quantidade de carbono acumulado na DCM com catalisadores 40Ni-Cop, 80Ni-Cop, 40Ni-Fus e 80Ni-Fus.

Catalisadores	CARBONO ACUMULADO (g <sub>c</sub> /g <sub>cat</sub> )		
	550 °C	600 °C	650 °C
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - <b>COP</b>	2,1156 ± 0,4762	3,3234	0,7604
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - <b>COP</b>	2,1366 ± 0,2016	3,1014	2,7853
40%Ni 60%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - <b>FUS</b>	1,7856 ± 0,7105	1,5845	0,9561
80%Ni 20%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - <b>FUS</b>	2,2560 ± 0,2775	7,4524	5,2264

O gráfico da conversão de CH<sub>4</sub> ao longo de 3 horas de reação nas temperaturas de 550, 600 e 650 °C estão apresentados nas Figura 37 aFigura 39, respectivamente. Na Figura 37, pode-se observar que no início da reação, a conversão de metano aumenta com o aumento do tempo de reação e após esse tempo a conversão se mantém em um valor constante. Esse aumento na conversão em função do tempo, também conhecido como período de indução, depende do catalisador e pode ser atribuído a redução do NiO para Ni metálico pelo CH<sub>4</sub>, visto que o Ni metálico é a fase ativa do catalisador (TANG et al., 2010). É possível observar que os catalisadores 80Ni-Fus e 40Ni-Cop apresentam conversões respectivamente de 38 e 28%, as quais foram praticamente constantes a partir de 40 min de reação enquanto que os catalisadores 80Ni-Cop e 40Ni-Fus apresentaram conversões de 37 e 36% após 60 min de reação, respectivamente. Os catalisadores não apresentaram desativação em função do tempo de reação. As maiores conversões finais de CH<sub>4</sub> foram obtidas com os catalisadores 80Ni-Fus e 80Ni-Cop.

Na Figura 38 nota-se que o único catalisador que não desativou foi o 80Ni-Cop, permanecendo constante (50%) a partir de 48 min de reação. Com 15 min de reação o catalisador 40Ni-Fus atingiu o máximo de conversão (30%) e logo após desativou (40 min). Os catalisadores 40Ni-Cop e 80Ni-Fus desativaram com 71 e 144 min, respectivamente. Conclui-se então, que os catalisadores com teores de 40% desativam mais rápidos do que os catalisadores com teor de 80%. E ainda, comparando os métodos de preparação com os respectivos teores metálicos, o 40Ni-Cop e o 80Ni-Cop se saíram melhor com relação a conversão de metano e estabilidade ao longo do tempo do que o 40Ni-Fus e 80Ni-Fus.

Na Figura 39 observa-se que todos os catalisadores desativaram. Com 23 min de reação, os catalisadores 80Ni-Cop e 80Ni-Fus apresentaram maiores conversões de metano, 48 e 44%, respectivamente. Os catalisadores 40Ni-Cop e 40Ni-Fus apresentaram comportamento muito similar ao longo da DCM e conversões de CH<sub>4</sub> mais baixas do que os catalisadores contendo 80% de Ni. Sendo, 33% e 31% em 15 min as maiores conversões de CH<sub>4</sub>, respectivamente. Logo após esse ápice na conversão, os catalisadores começaram a desativar. Não foi possível observar nenhum período de estabilidade dos catalisadores na temperatura de 650 °C.

VILLACAMPA et al. (2003) testaram catalisadores de Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na DCM a 550, 600, 625 e 650 °C. Eles também observaram que conforme a temperatura foi aumentada, a taxa inicial de produção de carbono foi maior, porém a desativação foi mais rápida. ASHIK; WAN DAUD; ABBAS (2017) também observaram o declínio na conversão de CH<sub>4</sub> em temperaturas mais altas (600 e 650 °C), eles afirmam que a taxa de difusão e o rápido craqueamento pode ser a razão dessa desativação mais acelerada, ou seja, os nanocarbonos produzidos encapsulam a fase ativa do catalisador, evitando a quimissorção da molécula de metano e consequentemente diminui a vida útil do catalisador.

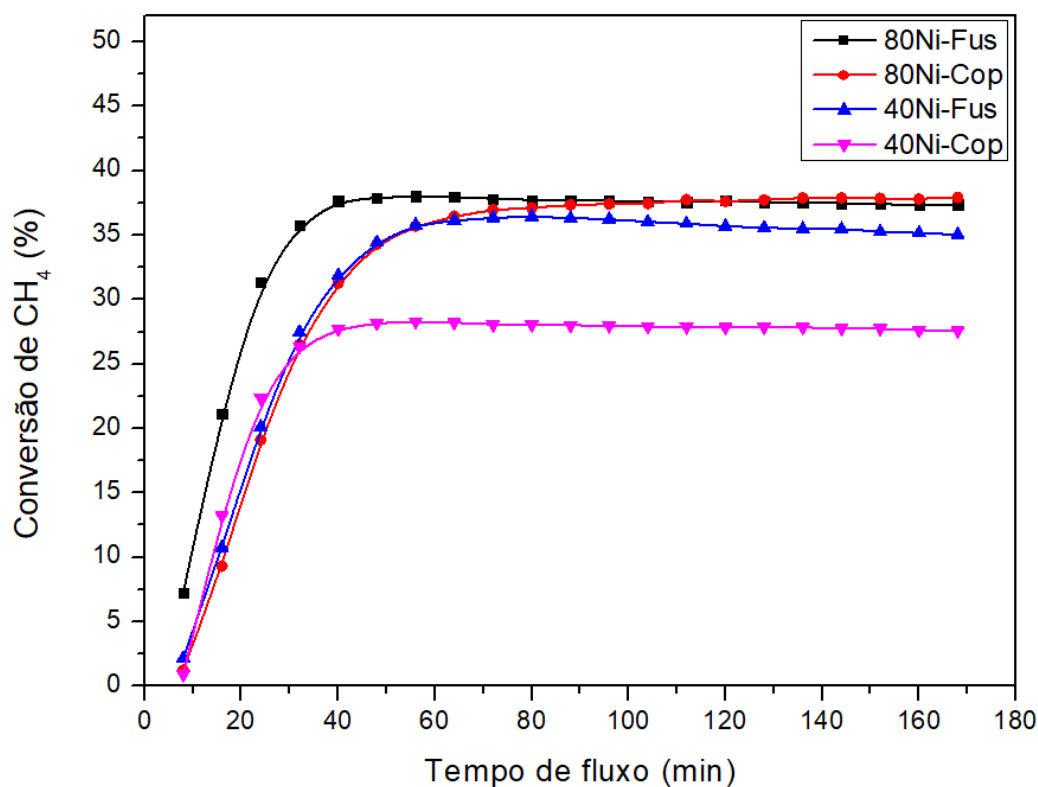


Figura 37: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 550 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus.

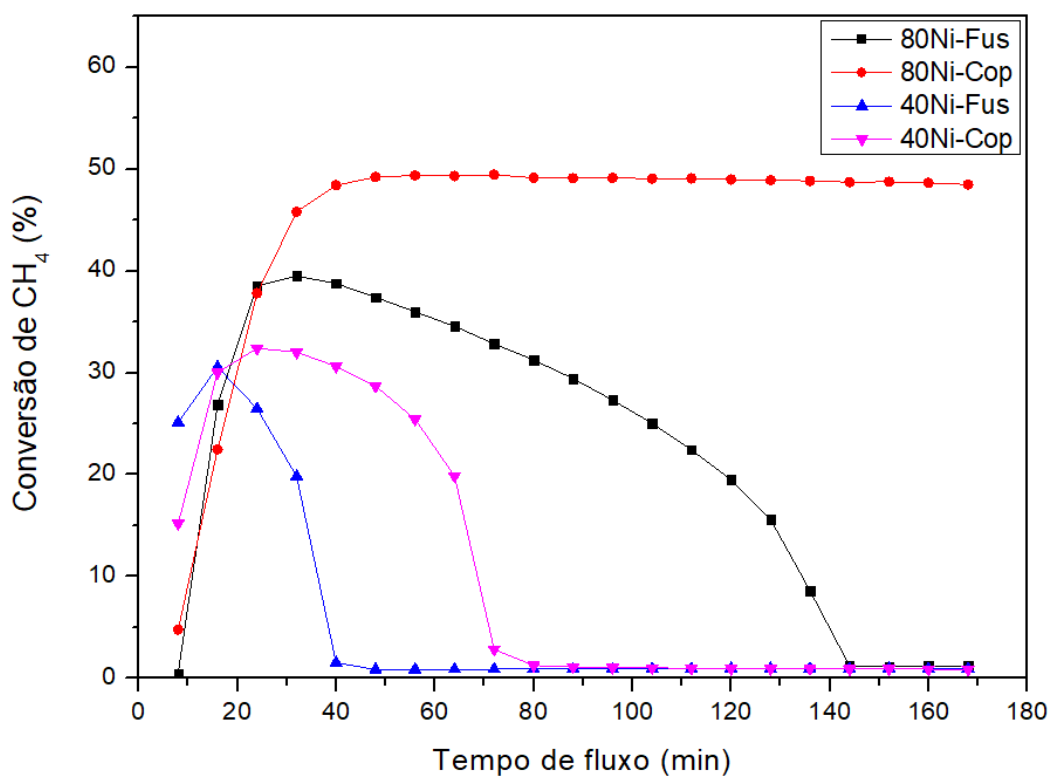


Figura 38: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 600 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus.

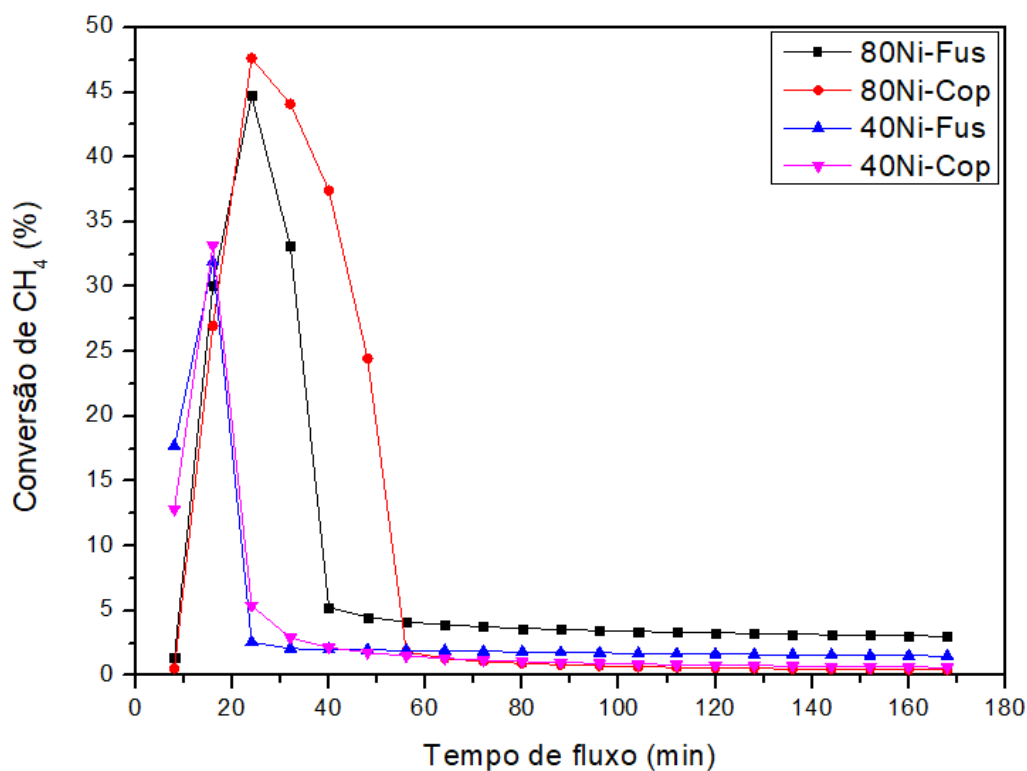


Figura 39: Conversão de metano com relação ao tempo para a DCM a 650 °C usando os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus.

## 6. Purificação dos CNMs

O catalisador 40Ni-Cop após ser testado na DCM a 600 °C passou pelo processo de purificação com HNO<sub>3</sub> por 5, 8 e 12 horas.

O DRX do 40Ni-Cop antes e após a purificação está apresentado na Figura 40. Observa-se que o catalisador após a DCM apresenta os picos referentes ao grafite ( $2\theta=26, 43$ ) e ao Ni ( $2\theta = 44, 51, 65$  e  $76$ ). Após a purificação por 5 horas, os picos do grafite continuaram e praticamente todos os picos referentes ao Ni desapareceram, indicando que a purificação removeu quase todo o Ni. Esses dados são consistentes com as imagens de MET (Figura 40).

Após a purificação do material por 8 e 12 h, observa-se que os picos referentes ao Ni metálico desapareceram, indicando que a purificação foi eficiente na remoção do metal. Os picos do grafite sofreram um pequeno deslocamento ( $2\theta = 24$ ), indicando que após períodos mais longos em contato com o HNO<sub>3</sub>, os CNMs podem ter tido a estrutura cristalina modificada. WANG et al. (2018) purificaram nanotubos de carbono com HNO<sub>3</sub> 3 M e observaram que a purificação foi eficiente na remoção das partículas de Fe e após caracterização por Raman observaram que a variação foi insignificante (Tabela 2). WANG et al. (2007) purificaram nanotubos de carbono com HCl e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e obtiveram uma eficiência na remoção das partículas de Fe de 96%.

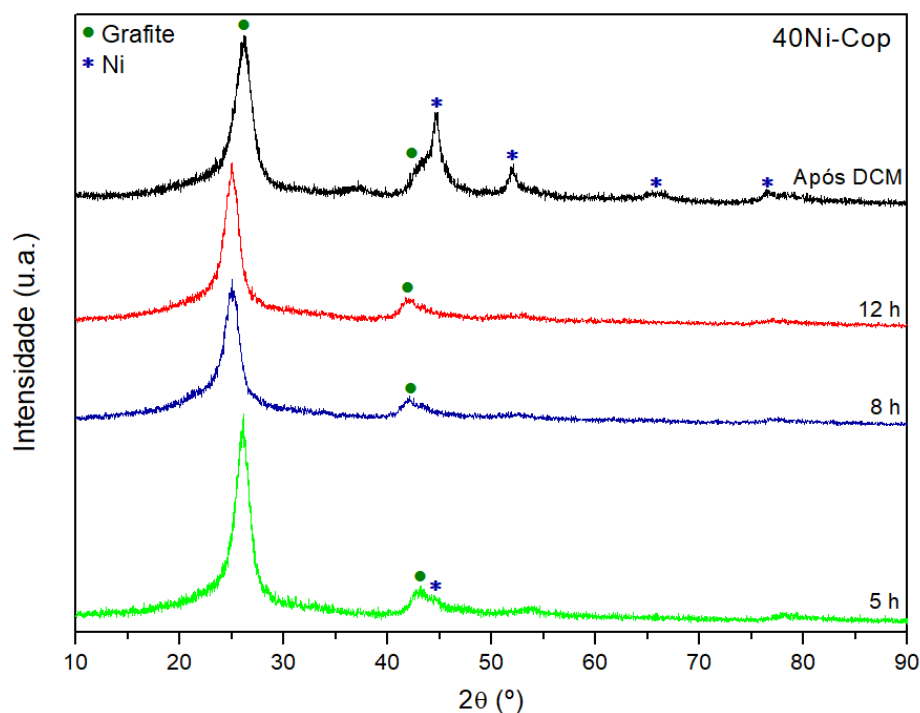


Figura 40: Difratoigramas de raios-x do catalisador 40Ni-Cop usados na DCM a 600 °C antes e pós purificação com  $\text{HNO}_3$ . Condições reacionais: 200 mL/min com 40% de  $\text{CH}_4$ . Condições da purificação:  $\text{HNO}_3$  65%, 110 °C por 5, 8 e 12 horas.

Na Figura 41a tem-se a imagem MET do catalisador 40Ni-Cop antes da purificação e na Figura 41b e Figura 41c após purificação. Observa-se que grande parte das partículas metálicas foi removida com a purificação. As partículas que se encontram no meio das fibras, ou seja, que foram encapsuladas pelo carbono são mais difíceis de serem eliminadas (Figura 41c), já os metais encontrados na ponta dos CNMs foram removidos com maior facilidade.

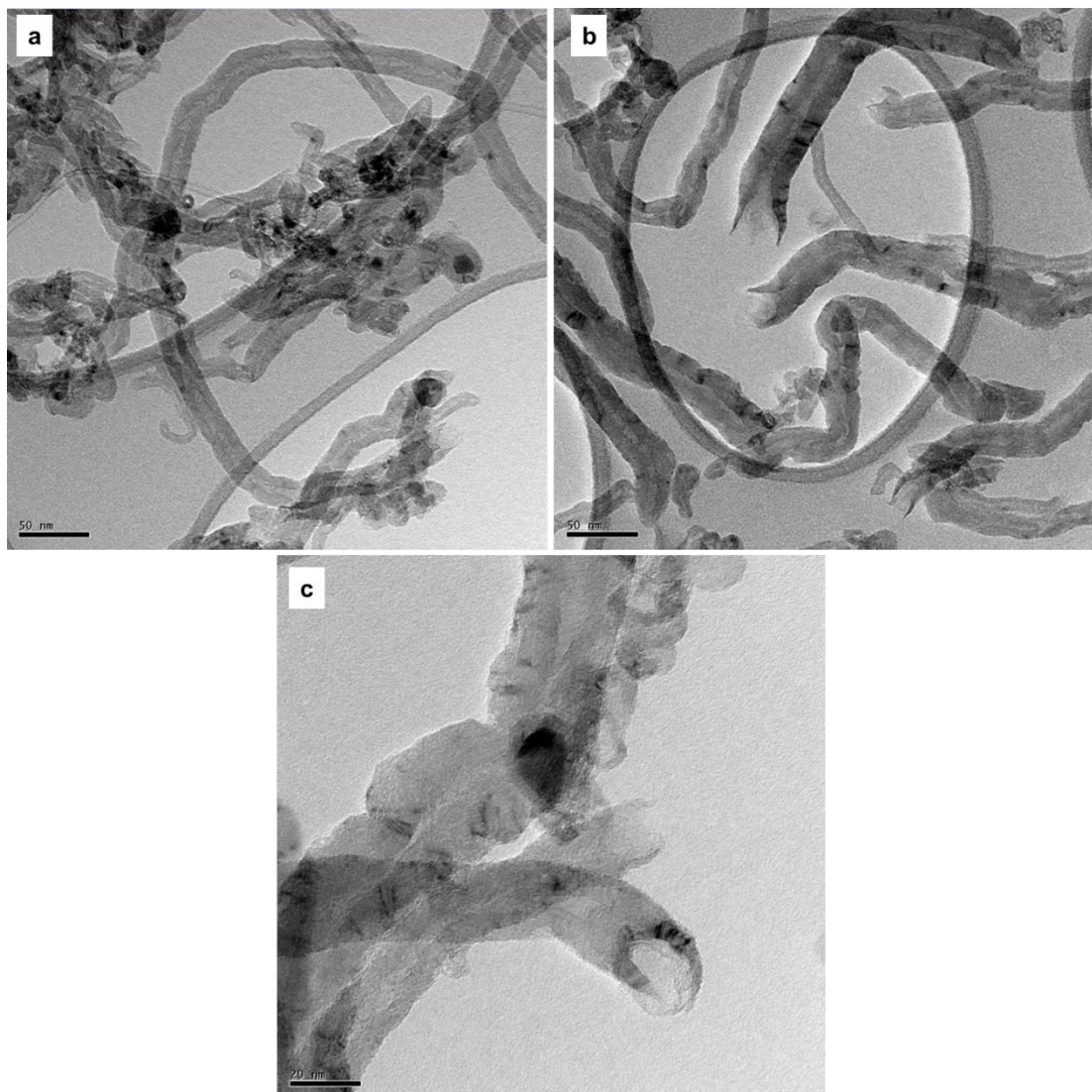


Figura 41: Micrografias de MET do catalisador 40Ni-Cop (a) após DCM a 600 °C, (b) e (c) após purificação com  $\text{HNO}_3$  por 5 horas.

## 7. CONCLUSÃO

Os catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados pelos métodos de fusão e coprecipitação foram eficientes na produção de nanomateriais de carbono. Os catalisadores com teor metálico elevado produziram maior quantidade de carbono por grama de catalisador. O método de coprecipitação apresentou maiores quantidades de carbono com os catalisadores com 30, 40, 60 e 80% de Ni a 600 °C. Para os catalisadores preparados por fusão as maiores quantidades de carbono foram formadas com teores metálicos de 20, 30, 40, 50, 60 e 80% a 550 °C.

Na temperatura de 550 °C, os catalisadores 40Ni-cop, 80Ni-cop, 40Ni-Fus e 80Ni-fus se mostraram estáveis durante 3 h de reação, sem apresentar desativação. Nas temperaturas de 600 e 650 °C, os catalisadores com teores de 80% apresentaram maior estabilidade. Quando essa relação é feita com os catalisadores de mesmo teor metálico, os catalisadores 40Ni-cop e 80Ni-cop foram mais estáveis do que 40Ni-Fus e 80Ni-fus, respectivamente.

Conclui-se que tanto o método de preparação, como a temperatura ou o teor metálico, influenciam na estabilidade do catalisador e na quantidade de carbono formado ao final da DCM.

Considerando as quantidades de carbono acumulado obtidas com reações feitas a 200 mL/min por 1 h, observa-se que no método de fusão a temperatura menos eficiente foi 650 °C. No método de coprecipitação o aumento da temperatura de 550 ou 600 °C para 650 ou 700 °C faz com que os valores de carbono formado diminuam. Para os dois métodos estudados foi observado que ao aumentar o teor metálico aumentou-se a quantidade de carbono formado.

A purificação realizada com ataque ácido ao catalisador, 40Ni-Cop, usado na DCM foi eficiente para remoção das partículas de Ni presentes na ponta do nanotubo nos três tempos reacionais estudados.



## 7.1 Sugestão de trabalhos futuros

Abaixo estão sugeridas algumas propostas a serem realizadas em futuros trabalhos.

- Realizar a DCM em vazões e velocidades espaciais diferentes, a fim de investigar o comportamento do catalisador com 10 e 100% de Ni;
- Realizar testes de purificação usando outros métodos, visando encontrar um mais viável economicamente;
- Sintetizar catalisadores de Ni com outros suportes, MgO e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e por outros métodos, deposição-precipitação, para avaliar o comportamento na DCM;
- Aplicar os nanotubos e nanofibras de carbono produzidos na captura de CO<sub>2</sub>.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, W. et al. Effect of textural properties of alumina support on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production via methane decomposition. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 25, p. 359–366, 2015.

ALEJANDRE, A. et al. Preparation and study of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 939–948, 1999.

AMMENDOLA, P. et al. Production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, n. 1–3, p. 287–294, 2009.

ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Methane decomposition kinetics and reaction rate over Ni/SiO<sub>2</sub> nanocatalyst produced through co-precipitation cum modified Stöber method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 2, p. 938–952, 2017.

AVDEEVA, L. B. et al. Iron-containing catalysts of methane decomposition: Accumulation of filamentous carbon. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, n. 1–2, p. 53–63, 2002.

AWADALLAH, A. E. et al. Catalytic Decomposition of Natural Gas to CO/CO<sub>2</sub>-Free Hydrogen Production and Carbon Nanomaterials Using MgO-Supported Monometallic Iron Family Catalysts. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 2, p. 163–174, 2015.

AWADALLAH, A. E. et al. Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 191, p. 75–85, 2017.

AWADALLAH, A. E. et al. Methane decomposition into CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanomaterials over ZrO<sub>2</sub>-M (M = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>) binary oxides supported cobalt catalysts. **Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures**, v. 27, n. 2, p. 128–136, 2019.

BAYAT, N.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. **Methane dissociation to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber over Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts** *Fuel*, 2017.

CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 33, p. 17750–17766, 2019a.

CALGARO, C. O.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Graphene and carbon nanotubes by CH<sub>4</sub> decomposition over Co–Al catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 226, n. October 2018, p. 6–19, 2019b.

CHAI, S. P. et al. Synthesis of carbon nanotubes by methane decomposition over Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Process study and optimization using response surface methodology. **Applied Catalysis A: General**, v. 396, n. 1–2, p. 52–58, 2011.

CHARLIER, J. C.; BLASE, X.; ROCHE, S. Electronic and transport properties of nanotubes. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 2, p. 677–732, 2007.

CHEN, D. et al. Synthesis of carbon nanofibers: Effects of Ni crystal size during methane decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 229, n. 1, p. 82–96, 2005a.

CHEN, D. et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. v. 229, p. 82–96, 2005b.

CINKE, M. et al. CO<sub>2</sub> adsorption in single-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 376, n. 5–6, p. 761–766, 2003.

COUNCIL, H. Hydrogen scaling up. n. November, 2017.

CUNHA, A. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Catalytic decomposition of methane on Raney-type catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, n. 1, p. 103–112, 2008.

CUNHA, A. F.; ÓRFÃO, J. J. M.; FIGUEIREDO, J. L. Methane decomposition on Fe-Cu Raney-type catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 10, p. 1234–1240, 2009.

DAROUGHEGI, R.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Enhanced activity of CO<sub>2</sub>

methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 22, p. 15115–15125, 2017.

ECHEGOYEN, Y. et al. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts. Effect of catalyst preparation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 333, n. 2, p. 229–237, 2007.

ERMAKOVA, M. A. et al. New nickel catalysts for the formation of filamentous carbon in the reaction of methane decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 187, n. 1, p. 77–84, 1999.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y. Ni/SiO<sub>2</sub> and Fe/SiO<sub>2</sub> catalysts for production of hydrogen and filamentous carbon via methane decomposition. **Catalysis Today**, v. 77, n. 3, p. 225–235, 2002.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G. G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon. Part I. Nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 201, n. 1, p. 61–70, 2000.

GAO, B. et al. Catalytic Performance and Reproducibility of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mesoporous Aerogel Catalysts for Methane Decomposition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 2, p. 798–807, 2019.

GREIL, P. Perspectives of nano-carbon based engineering materials. **Advanced Engineering Materials**, v. 17, n. 2, p. 124–137, 2015.

HELVEG, S. et al. Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth. v. 427, n. January, p. 5–8, 2004.

HOU, P.; LIU, C.; CHENG, H. Purification of carbon nanotubes. 2008.

IBRAHIM, A. A. et al. Influence of support type and metal loading in methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 592–599, 2015.

JIANG, Z. et al. Catalytic combustion of propane over mixed oxides derived from Cu xMg 3-xAl hydrotalcites. **Fuel**, v. 96, n. x, p. 257–263, 2012.

JIN, L. et al. Preparation of activated carbon supported Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and its application for hydrogen production by catalytic methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 25, p. 10373–10380, 2013.

KAMEYA, Y.; HANAMURA, K. Carbon black texture evolution during catalytic methane decomposition. **Carbon**, v. 50, n. 10, p. 3503–3512, 2012.

KOMIYAMA, M.; MERRILL, R. P.; HARNSBERGER, H. F. Concentration Profiles in Impregnation on Alumina of Porous Catalysts : v. 52, p. 35–52, 1980.

KONIECZNY, A. et al. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 1, p. 264–272, 2008.

LÁZARO, M. J. et al. TiO<sub>2</sub> as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 13, p. 3320–3329, 2008.

LI, D.; LI, X.; GONG, J. Catalytic Reforming of Oxygenates: State of the Art and Future Prospects. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 19, p. 11529–11653, 2016.

LI, Y. et al. Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 380–386, 2006.

LI, Y.; LI, D.; WANG, G. Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 162, n. 1, p. 1–48, 2011.

LUA, A. C.; WANG, H. Y. Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, p. 469–478, 2013.

MELECHKO, A. V. et al. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 4, 2005.

MOLINER, R. et al. Ni-Mg and Ni-Cu-Mg catalysts for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. The effect of calcination temperature. **International**

**Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, n. 6, p. 1719–1728, 2008.

NESSIM, G. D. Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1306–1323, 2010.

NEUBERG, S. et al. Thermocatalytic decomposition of propane for pure hydrogen production and subsequent carbon gasification: Activity and long-term stability of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts. **Catalysis Today**, v. 242, n. Part A, p. 139–145, 2015.

OLIVEIRA, B. L. De. Síntese de nanotubos de carbono (ntc) por deposição química de vapor empregando fe/caco<sub>3</sub> e fe/ntc como catalisador. p. 1–117, 2009.

PHAM-HUU, C. et al. About the octopus-like growth mechanism of carbon nanofibers over graphite supported nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 240, n. 2, p. 194–202, 2006.

PINILLA, J. L. et al. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 13, p. 7832–7843, 2011a.

PINILLA, J. L. et al. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1480–1488, 2011b.

QUIÑONERO, D.; FRONTERA, A.; DEYÀ, P. M. Feasibility of single-walled carbon nanotubes as materials for CO<sub>2</sub> adsorption: A DFT study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 39, p. 21083–21092, 2012.

RASTEGARPANAH, A. et al. ScienceDirect Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous Ni / xMgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 32, p. 15112–15123, 2018.

RASTEGARPANAH, A. et al. Influence of group VIB metals on activity of the Ni/MgO catalysts for methane decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, n. December 2018, p. 515–525, 2019.

SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis.

**Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 2, p. 337–358, 2003.

SHEN, Y.; LUA, A. C. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 164, p. 61–69, 2015.

SUELVES, I. et al. Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane. **Catalysis Today**, v. 116, n. 3, p. 271–280, 2006.

SUELVES, I. et al. Effects of reaction conditions on hydrogen production and carbon nanofiber properties generated by methane decomposition in a fixed bed reactor using a NiCuAl catalyst. v. 192, p. 35–42, 2009.

TAKENAKA, S. et al. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: Effects of the supports on the catalytic lifetime. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, n. 1–2, p. 101–110, 2001.

TAKENAKA, S. et al. Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. **Journal of Catalysis**, v. 217, n. 1, p. 79–87, 2003.

TANG, L. et al. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 15, p. 1215–1219, 2010.

TORRES, D.; PINILLA, J. L.; SUELVES, I. Co-, cu-and fe-doped ni/al<sub>2</sub>o<sub>3</sub> catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. **Catalysts**, v. 8, n. 8, 2018.

VAIRAVAPANDIAN, D.; VICHCHULADA, P.; LAY, M. D. Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing. **Analytica Chimica Acta**, v. 626, n. 2, p. 119–129, 2008.

VILLACAMPA, J. I. et al. Catalytic decomposition of methane over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 363–383, 2003.

WANG, G. et al. Production of hydrogen and nanocarbon from catalytic decomposition of methane over a Ni-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Energy and Fuels**, v. 27, n.

8, p. 4448–4456, 2013.

WANG, H. Y.; LUA, A. C. Development of metallic nickel nanoparticle catalyst for the decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 51, p. 26765–26775, 2012.

WANG, I. et al. Methane Pyrolysis for Carbon Nanotubes and CO<sub>x</sub>-Free H<sub>2</sub> over Transition-Metal Catalysts. **Energy & Fuels**, v. 33, p. 197–205, 2018.

WANG, W. et al. Ni-SiO<sub>2</sub> and Ni-Fe-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 11, p. 9058–9066, 2012.

WANG, Y. et al. A Highly Selective, One-Pot Purification Method for Single-Walled Carbon Nanotubes. p. 1249–1252, 2007.

XIONG, J. et al. Dual-production of nickel foam supported carbon nanotubes and hydrogen by methane catalytic decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 17, p. 12307–12316, 2012.

YADAV, M. D. et al. Kinetic study of single-walled carbon nanotube synthesis by thermocatalytic decomposition of methane using floating catalyst chemical vapour deposition. **Chemical Engineering Science**, v. 196, p. 91–103, 2019.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. SOME ELEMENTAL CARBON STRUCTURES AND THEIR IMPORTANCE ON THE DEVELOPMENT AND SOVEREIGNTY Artigo. v. 42, n. 10, p. 1225–1231, 2019.

ZHANG, J. et al. Characterizations and activities of the nano-sized Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni / La – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for NH<sub>3</sub> decomposition. v. 290, p. 87–96, 2005.

ZHAO, N. et al. Study on purification and tip-opening of CNTs fabricated by CVD. **Materials Research Bulletin**, v. 41, n. 12, p. 2204–2209, 2006.



ZHAO, T. et al. A metallic peanut-shaped carbon nanotube and its potential for CO<sub>2</sub> capture. **Carbon**, v. 132, p. 249–256, 2018.

ZHOU, L. et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 208, p. 44–59, 2017.