

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Produção de nanomateriais a base de carbono obtidos a partir da decomposição  
catalítica de metano**

**Juliana Alves da Silva**

São Carlos – SP

2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Produção de nanomateriais a base de carbono obtidos a partir da decomposição  
catalítica de metano**

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos.

Orientador: Professor Dr. João Batista Oliveira dos  
Santos  
Coorientadora: Dra. Isabel Suelves



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Juliana Alves da Silva, realizada em 29/04/2022.

**Comissão Julgadora:**

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

Profa. Dra. Adriana Maria da Silva (INPE)

Prof. Dr. Raphael Soeiro Suppino (UNICAMP)

Prof. Dr. Adriano Henrique Braga (Texas Tech)

Prof. Dr. Francisco Guilherme Esteves Nogueira (UFSCar)

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

## **APOIO FINANCEIRO**

Agradeço às agências de fomento Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq, processo n. 141308/2018-4), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes, Código de Financiamento 001 e processo n. 88887.370237/2019-00) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo n. 2018/01258-5) pelo apoio financeiro.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me permitir concluir mais essa etapa da minha vida;

Ao meu orientador Prof. Dr. João Batista pelas conversas descontraídas, por toda a ajuda, orientação, paciência, prontidão e disponibilidade, o que tornou essa trajetória mais leve e divertida nesses últimos 6 anos de mestrado e doutorado;

Aos membros da banca, pelos conselhos, dicas, questionamentos e contribuições ao longo desse trabalho;

À minha família, pelo apoio, presença, carinho e amor incondicional de sempre em todos os momentos da minha vida;

Ao meu marido, Márk, um companheiro mais que especial na minha vida que sempre me apoiou, motivou e incentivou de uma forma única todas as nossas decisões como casal e esteve sempre ao meu lado;

Aos meus amigos queridos, pela amizade inquestionável, pelos bons momentos compartilhados juntos dentro e fora do laboratório;

Ao Departamento de Engenharia Química e a UFSCar pela oportunidade e experiência que tive nesses últimos anos;

Ao Instituto de Carboquímica, em especial a Dra. Isabel e Dr. José Luis que me acolheram muito bem durante o meu intercâmbio na Espanha;

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram na realização deste objetivo.

## RESUMO

Atualmente, têm-se as rotas de reforma do gás natural como tecnologias consolidadas na produção de  $H_2$ , entretanto, essas rotas produzem quantidades significativas de gases de efeito estufa e exigem a separação e purificação do  $H_2$ . O processo de decomposição catalítica do metano (DCM) é uma alternativa promissora aos processos tradicionais, visto que produz  $H_2$  livre de  $CO_x$  e nanopartículas de carbono (nanotubos, nanofibras de carbono ou estruturas a base de grafeno) com ampla aplicabilidade. Para aumentar a competitividade da DCM em relação as outras rotas, é necessário que o carbono produzido tenha elevado valor comercial. Desta forma, o controle da qualidade das características do carbono se faz imprescindível, pois é esperado que nanoestruturas de carbono livres de defeitos e com características uniformes tenham propriedades mecânicas, eletrônicas e magnéticas notáveis. Entretanto, o controle da qualidade desses materiais nanoestruturados de carbono por esse processo é ainda muito baixo devido a diversos fatores que influenciam sua produção. Para preparar nanotubos ou nanofibras de carbono de alta qualidade e, ao mesmo tempo, produzir  $H_2$  com alto rendimento é necessário o desenvolvimento de catalisadores ativos e estáveis. No presente projeto de pesquisa, catalisadores à base de Ni e Fe foram preparados pelo método de coprecipitação, impregnação e fusão e testados na decomposição de  $CH_4$ . Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), fisissorção de  $N_2$ , redução a temperatura programada (TPR), espectroscopia Mössbauer, análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV). O método de síntese influenciou na interação metal-suporte, tamanho de partícula e área superficial específica. Os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação e fusão foram mais ativos durante a reação produzindo nanofibras de carbono do tipo “espinha-de-peixe” e “bambu” sob os catalisadores de Ni e Fe, respectivamente. O método de impregnação foi pouco eficiente na geração de nanofibras, promovendo a formação de fibras curtas e irregulares. A produção de carbono foi de até 11,8 gramas de carbono por grama de ferro e 1,4 gramas de carbono por grama de níquel para os materiais preparados pelo método de coprecipitação. Posteriormente, foi realizada a funcionalização dos catalisadores usados e foi observado que houve um aumento na quantidade de grupos funcionais oxigenados na superfície do carbono o que amplia a aplicação e utilização desses materiais.

## ABSTRACT

The natural gas reforming routes are consolidated technologies in the production of H<sub>2</sub>, however, these routes produce significant amounts of greenhouse gases and require the separation and purification of H<sub>2</sub>. The catalytic decomposition of methane (CDM) process is a promising alternative to traditional processes, as it produces CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> and carbon nanoparticles (nanotubes, carbon nanofibers or graphene-based structures) with wide applicability. To increase the competitiveness of CDM, it is necessary that the carbon produced has a high commercial value. Thus, the quality control of carbon characteristics is essential, as it is expected that carbon nanostructures free of defects and with uniform characteristics have remarkable mechanical, electronic and magnetic properties. However, the quality control of these carbon nanostructured materials is still very low by this process due to several factors that influence their production. To prepare high quality carbon nanotubes or nanofibers and, at the same time, produce H<sub>2</sub> with a high yield, it is necessary to develop active and stable catalysts. In the present research project, catalysts based on Ni and Fe were prepared by the coprecipitation, impregnation and fusion method and tested in the decomposition of CH<sub>4</sub>. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N<sub>2</sub> physisorption, temperature programmed reduction (TPR), Mössbauer spectroscopy, thermogravimetric analysis, transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM). The synthesis method influenced the metal-support interaction, particle size and specific surface area. The catalysts prepared by the coprecipitation and fusion method were more active during the reaction producing fishbone and bamboo carbon nanofibers on Ni and Fe catalysts, respectively. The impregnation method was inefficient in generating nanofibers, promoting the formation of short and irregular fibers. Carbon production was up to 11.8 grams of carbon per gram of iron and 1.4 grams of carbon per gram of nickel for materials prepared by the coprecipitation method. Subsequently, the functionalization of the catalysts used was performed and it was observed that there was an increase in the amount of oxygenated functional groups on the carbon surface, which expands the application and use of these materials.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	9
LISTA DE TABELAS .....	11
CONTEXTUALIZAÇÃO .....	12
Capítulo 01 .....	14
Decomposição catalítica do metano .....	14
1.1 Utilização e Valorização do metano.....	15
1.2 Rotas de produção de Hidrogênio a partir de metano .....	17
1.2.1 Decomposição catalítica do CH <sub>4</sub> .....	18
Capítulo 02 .....	22
Catalisadores metálicos sintéticos e naturais.....	22
1 Introdução .....	23
1.1 Catalisadores de níquel.....	24
1.2 Catalisadores de ferro.....	26
2 Objetivos .....	30
2.1 Objetivo geral.....	30
2.2 Objetivos específicos.....	30
3 Materiais e Métodos .....	31
3.1 Materiais.....	31
3.2 Preparação de catalisadores.....	31
3.3 Caracterização dos catalisadores .....	31
3.4 Testes catalíticos .....	32
4 Resultados e Discussões.....	33
4.1 Caracterização dos catalisadores de Ni .....	33
4.2 Testes catalíticos e caracterização dos materiais de Ni após a reação.....	36
4.3 Caracterização dos catalisadores de Fe .....	42
4.4 Testes catalíticos e caracterização dos materiais de Fe após a reação.....	46
Capítulo 03 .....	57
Nanofibras de carbono: caracterização e funcionalização.....	57
1 Introdução .....	58
1.1 Nanofibras e nanotubos de carbono .....	59
1.2 Métodos de Síntese.....	60
1.3 Funcionalização.....	62
2 Objetivos .....	63
2.1 Objetivo geral.....	63
3 Materiais e Métodos .....	63
3.1 Funcionalização.....	63
3.2 Caracterização dos materiais .....	63
4 Resultados e Discussões.....	64
Capítulo 04 .....	68
Conclusões .....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	71
Anexo 1 .....	76

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Previsão de crescimento do consumo mundial de gás natural para países e regiões selecionados entre 2018 e 2024.....	15
Figura 2. Temperatura de operação do reator de acordo com a natureza do catalisador. Adaptado de Zhang et al. (2017). .....	19
Figura 3. Representação das configurações do a) reator rotativo e b) coluna de bolhas. Adaptado de Pinilla et al., (2009) e Upham et al., (2017). .....	20
Figura 4. Constantes de difusão <i>bulk</i> de carbono em vários metais e carbetos metálicos em função da temperatura. Adaptado de Jourdain e Bichara (2013). .....	23
Figura 5. Representação das etapas de reação para as partículas de Ni. Adaptado de Li, Li e Wang, (2011). .....	25
Figura 6. Diagrama de fases de sistemas Fe-C e Fe-Fe <sub>3</sub> C. Adaptado de Wirth et al. (2012). .....	27
Figura 7. Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 700 °C. ....	34
Figura 8. Micrografias de MET das amostras após a calcinação (a) 40Ni-Cop e (b) 40Ni-F.....	35
Figura 9. Perfil de TPR com H <sub>2</sub> das amostras calcinadas a 700 °C. ....	36
Figura 10. Conversão do CH <sub>4</sub> em função do tempo de reação, medida a 500 °C, para as amostras 40Ni-Cop, 40Ni-F, 40Ni-I e 10Ni-I.....	37
Figura 11. Micrografias de MET das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F e (c) 40Ni-I. ....	38
Figura 12. Micrografias de MEV com ampliação de 20.000 vezes das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F, (c) 40Ni-I e (d) 10Ni-I.....	39
Figura 13. Micrografias de MET de alta resolução das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F e (c) 40Ni-I com a indicação da angulação dos planos de grafite em relação ao eixo da nanofibra. ....	40
Figura 14. Difratogramas de raios-X das amostras após 4 h de reação.....	41
Figura 15. Perda de massa sob fluxo de ar sintético das amostras de Ni após 4 h de reação.....	42
Figura 16. Difratograma de raios-X das amostras de ferro calcinadas.....	43
Figura 17. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores calcinados. ....	44
Figura 18. TPR-H <sub>2</sub> dos catalisadores calcinados.....	45
Figura 19. Conversão de CH <sub>4</sub> dos catalisadores em função do tempo à (a) 700, (b) 750 e (c) 800 °C. ....	47
Figura 20. Difratograma de raios-X das amostras após reação DCM a 800 °C. ....	48
Figura 21. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores de Fe após reação DCM a 800 °C. ....	49
Figura 22. Micrografias de MEV das amostras (a) 40Fe-F, (b) 40Fe-Cop e (c) 40Fe-I após a DCM. .	50

Figura 23. Micrografias de MET das amostras (a-b) 40Fe-F, (c-d) 40Fe-Cop e (e) 40Fe-I após DCM e distribuição de tamanho de diâmetro das nanofibras de carbono da amostra (f) 40Fe-F e (g) 40Fe-Cop. ....	52
Figura 24. Mapeamento de elemento acoplado ao MET dos catalisadores usados (a) 40Fe-Cop e (b) 40Fe-F. ....	53
Figura 25. Imagens de alta resolução de MET da interface de camadas de grafeno e da fase ativa do catalisador usado 40Fe-F.....	54
Figura 26. Mapeamento de elemento acoplado ao MET do catalisador usado 40Fe-F.....	55
Figura 27. Espectros de Raman dos catalisados usados de ferro após a DCM a 800 °C. ....	56
Figura 28. Representação do fulereno em sua forma 0D, nanotubos 1D e paredes empilhadas 3D que tem como base a folha de grafeno. Adaptado de (GEIM A. K., 2007). ....	59
Figura 29. Possíveis nanoestruturas de carbono (a) nanotubos de carbono com vazio em seu interior, (b) nanotubo de carbono completamente preenchido, (c) nanofibras do tipo “espinha de peixe” e (d) nanofibras do tipo plaqueta. ....	60
Figura 30. Preparo de nanoestruturas de carbono pelo método de a) evaporação por arco elétrico, b) ablação por laser e c) CVD. ....	61
Figura 31. Difractogramas de raios-X das amostras (a) 40Ni-Cop e (b) 40Fe-Cop após a DCM e tratamento com ácido nítrico.....	64
Figura 32. Micrografias de MET da amostra 40Ni-Cop (a e b) e 40Fe-Cop (c e d) após tratamento com ácido. ....	65
Figura 33. Espectros de <i>survey</i> XPS dos catalisadores 40Ni-Cop e 40Fe-Cop usados e após o tratamento com ácido nítrico.....	66
Figura 34. Deconvolução do espectro XPS na região do C1s para a amostra 40Ni-Cop e 40Fe-Cop usada e após a funcionalização.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos de conversão de metano em produtos de maior valor agregado. Adaptado de Reddy, Kim e Song (2013).....	17
Tabela 2. Área superficial BET, concentrações de óxidos e consumo de H <sub>2</sub> dos materiais calcinados.	35
Tabela 3. Porcentagem mássica média dos elementos determinados por EDS, área BET e consumo de H <sub>2</sub> dos catalisadores de Fe calcinados.....	42
Tabela 4. Parâmetros hiperfinos dos catalisadores de ferro calcinados .....	44
Tabela 5. Produção de carbono após DCM em diferentes temperaturas para os catalisadores de Fe...	48
Tabela 6. Parâmetros hiperfinos dos catalisadores de Fe após DCM a 800 °C.....	49
Tabela 7. Parâmetro ID/IG obtido a partir dos espectros de Raman .....	56
Tabela 8. Composição da superfície dos materiais 40Ni-Cop e 40Fe-Cop após a DCM e funcionalização determinados pela deconvolução do pico C1s.....	67

## **CONTEXTUALIZAÇÃO**

Nesta tese, o estudo de produção de nanomateriais de carbono utilizando a decomposição catalítica do metano foi realizado. Este trabalho foi dividido em capítulos, no qual o capítulo 01 aborda o contexto que se insere esse tema de pesquisa e aspectos gerais da reação de decomposição do metano utilizando catalisadores, fornecendo o embasamento teórico necessário para os capítulos seguintes.

O capítulo 02 apresenta a revisão bibliográfica e os resultados dos principais catalisadores utilizados nessa reação. Tais catalisadores podem ser sintéticos ou naturais, no qual observa-se claramente a influência da natureza e das características do catalisador metálico nos diferentes tipos de carbono sintetizado. Esse capítulo conta com resultados obtidos durante um estágio no exterior no grupo de pesquisa liderado pela pesquisadora Dra. Isabel Suelves do Instituto de Carboquímica do Conselho Superior de Investigações Científicas (ICB-CSIC) da Espanha. Os resultados adquiridos durante a experiência no exterior mostram que catalisadores naturais como minério de ferro tem atividade catalítica e estabilidade similares aos catalisadores sintéticos a base de ferro, o que contribuiria na viabilização do processo, levando-se em conta o custo do catalisador.

Para que o carbono final tenha maior aplicabilidade, etapas de funcionalização e purificação podem ser conduzidas a esses materiais visando maior dispersão das nanofibras e nanotubos no meio aplicado. A funcionalização foi realizada com ácido concentrado e, posteriormente, foi avaliado as propriedades do nanomaterial de carbono. Nesse sentido, o capítulo 03 abrangeu os resultados das caracterizações de determinados materiais de carbono após o tratamento com ácido.

O capítulo 04 compreende as principais conclusões dos estudos realizados sobre a influência do método de síntese dos catalisadores de níquel e ferro no preparo de nanoestruturas de carbono na reação de decomposição do metano, bem como a funcionalização do material de carbono após a reação.

## **Capítulo 01**

### **Decomposição catalítica do metano**

## 1.1 UTILIZAÇÃO E VALORIZAÇÃO DO METANO

O gás metano ( $\text{CH}_4$ ) é considerado uma das principais matérias-primas nas indústrias bem como uma das fontes de energia primária mais relevante atualmente. O interesse pelo  $\text{CH}_4$  já ocorre por décadas e se acentuou ainda mais com a demanda por estratégias que buscam eficiência energética, diversificação da matriz energética e redução dos impactos ambientais. As principais características que justificam a busca pela utilização e valorização do  $\text{CH}_4$  são: fontes abundantes, elevada carga energética, e baixo impacto ambiental. A relevância do  $\text{CH}_4$  se deve ao fato de ser o principal componente de importantes fontes como gás natural, biogás, biometano e gás de xisto.

De uma forma mais simplificada, pode-se categorizar as principais origens do  $\text{CH}_4$  em três categorias: convencionais, não-convencionais e renováveis. A primeira categoria está relacionada com as fontes convencionais, gás natural. Esse gás é composto por 91% de  $\text{CH}_4$ , constituído de ligações C-H de alta energia de ligação (407 kJ/mol) e elevada relação de H/C quando comparado às demais fontes primárias. É ainda a fonte primária que mais cresceu no mundo nos últimos anos, seguido das fontes renováveis e do óleo (BP, 2018). A Figura 1 mostra o crescimento previsto de consumo de gás natural separados por regiões entre 2018 e 2024. No ranking mundial de produtores de gás natural de 2017 o Brasil ocupou a 30ª posição, sendo que a produção de gás natural manteve crescimento pelo oitavo ano consecutivo, com aumento de 5,9%, totalizando 40,1 bilhões de  $\text{m}^3$  em 2017 (ANP, 2018).

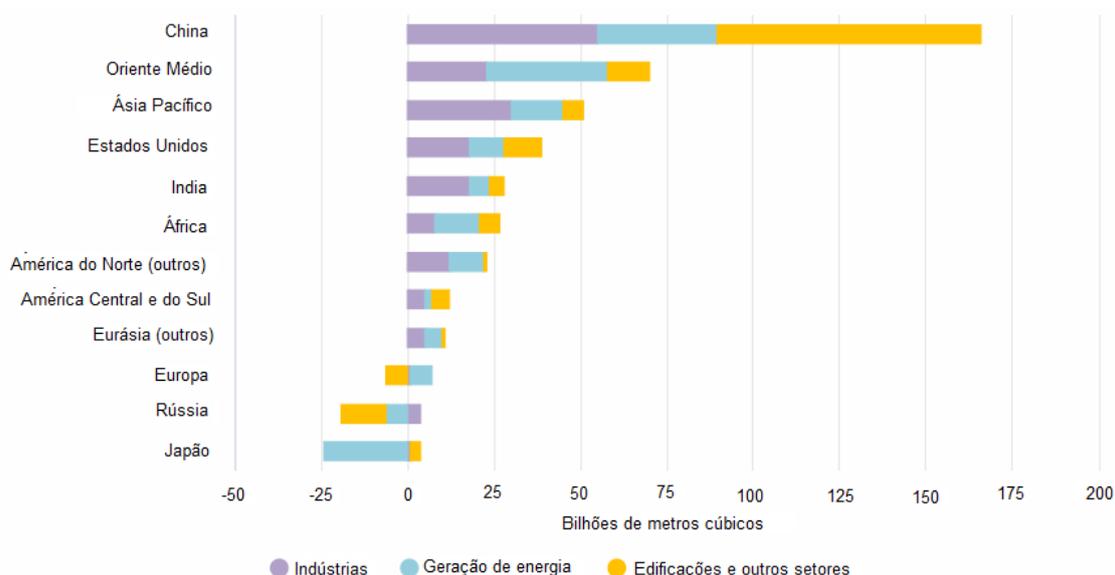


Figura 1. Previsão de crescimento do consumo mundial de gás natural para países e regiões selecionados entre 2018 e 2024. Fonte: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/world-natural-gas-consumption-growth-for-selected-countries-and-regions-2018-2024>. Acesso 04/10/2020.

A segunda categoria inclui a exploração de fontes não-convencionais como o gás de xisto. As reservas de xisto consistem em pedras sedimentares contendo minerais e matéria

orgânica, no qual contém gases como o  $\text{CH}_4$  adsorvido sobre esses materiais, ou na forma livre. A exploração de reservas de xistos se deve aos avanços das técnicas de fraturamento hidráulico, no qual produz fraturas nessas reservas utilizando alta pressão e algumas substâncias. Ainda que existam opiniões conflituosas sobre o impacto ambiental dessa técnica, a exploração do gás de xisto se tornou estratégica na utilização do  $\text{CH}_4$ , principalmente na América do Norte (TAIFAN; BALTRUSAITIS, 2016).

A terceira categoria refere-se aos biocombustíveis obtidos em biorefinarias. Análogo às refinarias de petróleo, as biorefinarias tem como objetivo promover a transformação de uma matéria-prima bruta, nesse caso a biomassa, em biocombustíveis e outros produtos de maior valor agregado. A biomassa é em geral uma matéria vegetal e os biocombustíveis (líquido ou gás) são formados durante o processo, que posteriormente podem ser aplicados no setor de transporte. Entre os principais biocombustíveis emergentes, encontra-se o biogás que tem ganhado cada vez mais atenção dentro desse contexto energético. O biogás, assim como o gás natural, tem como componente majoritário o  $\text{CH}_4$  que corresponde a 55% de sua composição, seguido do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com concentração de 30%, aproximadamente. O biogás é produzido a partir da digestão anaeróbica de resíduos orgânicos, agrícolas, esterco animal, esgoto doméstico e resíduos sólido urbanos. A partir de processos de purificação do biogás, pode-se obter o gás  $\text{CH}_4$  livre dos demais gases o qual resulta no gás biometano (95% de  $\text{CH}_4$ ).

O biometano pode ser usado como substituto ao diesel em equipamentos agrícolas, ao gás natural em veículos e ainda pode ser injetado na rede de gás natural. A produção brasileira atual de biometano é de aproximadamente 92.600  $\text{m}^3$  ao dia referente às produções da Usina de Caucaia em Fortaleza, SABESP em Franca, e a Dois Arcos em São Pedro da Aldeia (COELHO, 2018).

O potencial do biometano ainda é pouco explorado no Brasil, entretanto será fortemente aproveitado nos próximos anos principalmente a partir dos incentivos trazidos pelo RenovaBio, nova política nacional de biocombustíveis instituída pela Lei nº 13.576/2017, que agregará o biogás e biometano à matriz renovável de baixa emissão juntamente com etanol e biodiesel. Consolidando assim ainda mais o Brasil como um dos maiores produtores de energia e combustível a partir de biomassa (ANP, 2018).

Devido à necessidade de descarbonizar a matriz energética, há ainda um grande interesse em aproveitar o potencial energético dos principais gases de efeito estufa,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , como matéria-prima  $\text{C}_1$ . O  $\text{CH}_4$  tem uma carga poluente 21 vezes maior que o gás  $\text{CO}_2$ , e por esse motivo o interesse em converter  $\text{CH}_4$  em produtos de maior valor agregado tem ganhado cada vez mais a atenção de pesquisadores.

Agregar valor ao  $\text{CH}_4$  utilizando processos químicos não é uma tarefa trivial devido a elevada estabilidade da molécula, caráter apolar e ausência de grupos funcionais. A catálise tem um papel fundamental na utilização e valorização do metano fornecendo rotas de menor energia

nas transformações de CH<sub>4</sub> a outros produtos. A Tabela 1 apresentam algumas das principais rotas de conversão do CH<sub>4</sub>.

Tabela 1. Processos de conversão de metano em produtos de maior valor agregado. Adaptado de Reddy, Kim e Song (2013).

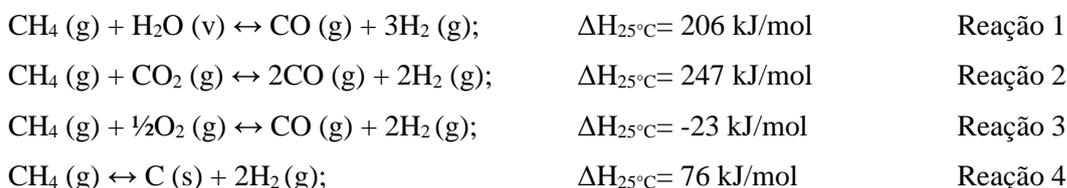
Reação	Decomposição	Oxidação	Acoplamento	<i>Splitting</i>	Aromatização
		Catálise			
		Plasma			
Rotas	Catálise	Fotocatálise	Catálise		Catálise
	Plasma	Água	Plasma	Solar	Plasma
	Solar	super-crítica	Membrana		Membrana
		Membrana			
Possíveis Produtos	H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , nanocarbono (nanotubos, nanofibras, grafite, grafeno)	CH <sub>3</sub> OH, HCHO	Hidrocarboneto C <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>

O fato de o CH<sub>4</sub> ser um hidrocarboneto de elevada relação H/C o torna interessante na geração do produto H<sub>2</sub>, conforme já mostrado na Tabela 1. Por esse motivo, cerca de 48% da produção mundial de H<sub>2</sub> é proveniente de processos utilizando o gás natural (MURADOV, 2017). O H<sub>2</sub>, por sua vez, não é encontrado livre na natureza e por isso processos químicos são necessários para obtê-lo, dessa forma ele é denominado de vetor energético. O H<sub>2</sub> é considerado um vetor energético sustentável que quando oxidado produz apenas vapor d'água como subproduto. Além disso, o H<sub>2</sub> possui uma carga energética muito superior aos demais combustíveis (NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017). Tais fatores o torna um produto de destaque na valorização do CH<sub>4</sub>.

## 1.2 ROTAS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE METANO

A valorização e utilização energética do CH<sub>4</sub> se tornaram imprescindíveis diante das demandas do cenário mundial. Há décadas existe o interesse em transformar o CH<sub>4</sub> em produtos de maior valor agregado, como por exemplo a conversão do metano em H<sub>2</sub> através de processos de reforma a vapor (Reação 1), a seco (Reação 2), oxidação parcial (Reação 3) e a reforma autotérmica (combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial). Essas reações são processos indiretos para a produção de H<sub>2</sub>, no qual o CH<sub>4</sub> interage com espécies como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>

e/ou O<sub>2</sub>. Entretanto, apesar das diversas otimizações já implementadas nesses processos, a formação de CO e/ou CO<sub>2</sub> como subproduto é inevitável para a produção de H<sub>2</sub>, o que aumenta os custos do processo de produção do hidrogênio tendo em vista que existe a necessidade de purificar o H<sub>2</sub> por processos de adsorção ou utilização de membranas (JI et al., 2018).



A decomposição do metano (DCM) é uma rota alternativa para a produção de H<sub>2</sub> e uma estratégia ambientalmente e economicamente atraente já que, ao contrário das rotas de reforma do metano, o gás H<sub>2</sub> é obtido em uma única etapa, e livre de CO<sub>x</sub>, segundo representado na Reação 4. Isso se deve à ausência de agentes oxidantes como H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> que evita a formação de gases CO<sub>x</sub>.

### 1.2.1 Decomposição catalítica do CH<sub>4</sub>

A DCM é uma abordagem interessante na geração de H<sub>2</sub> e produção de nanopartículas de carbono (ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2015; LI; LI; WANG, 2011; MURADOV, 2017). A reforma a vapor do metano (SRM) seguida da reação de deslocamento de água-gás é um dos processos mais desenvolvidos para a geração de hidrogênio utilizando CH<sub>4</sub> (ABDALLA et al., 2018). Uma das desvantagens da DCM em relação a SRM é que através da DCM é produzido menos H<sub>2</sub> por molécula de CH<sub>4</sub>. Entretanto, o gasto de energia por unidade de molécula de H<sub>2</sub> é muito similar entre os processos, sendo ΔH<sup>0</sup>= 38 kJ/mol H<sub>2</sub> na DCM e ΔH<sup>0</sup> = 41 kJ/mol H<sub>2</sub> na SRM, aproximadamente. Um aspecto positivo da DCM é produzir nanoestruturas de carbono de alto valor comercial em uma única etapa (Reação 4). Logo, os principais fatores que tornam a DCM altamente competitiva são: custos negativo ou ausência de um imposto atribuído ao CO<sub>2</sub> produzido e o valor comercial atribuído ao carbono formado (KEIPI; TOLVANEN; KONTTINEN, 2018).

Nesse sentido, a DCM ganhou recentemente grande atenção como uma rota alternativa em potencial. As nanoestruturas de carbono formadas neste processo incluem nanotubos de carbono e/ou nanofibras e em casos mais específicos estruturas de grafite ou grafeno. Há várias aplicações dessas estruturas de nanocarbono devido às suas propriedades físicas e químicas, como nas áreas de armazenamento de gás (G. E. GADD, M. BLACKFORD, S. MORICCA, N. WEBB, P. J. EVANS, A. M. SMITH, G. JACOBSEN, S. LEUNG, A. DAY, 1997),

supercapacitores (SCHOPF; ES-SOUNI, 2017), polímeros (COLEMAN et al., 2006), tratamento de água (LIU et al., 2013), catálise (GEORGAKILAS et al., 2016), medicina, indústria farmacêutica e outros.

A decomposição do metano (Reação 4) pode acontecer sem ou com a presença de catalisador (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017; AYODELE et al., 2018). Reações em temperaturas abaixo de 1100 °C e sem a presença de catalisadores proporciona uma velocidade de reação lenta, alta seletividade para hidrocarbonetos (etileno, acetileno e aromáticos) e baixa seletividade para o H<sub>2</sub>. Já o uso de catalisadores metálicos permite utilizar temperaturas entre 500 e 900 °C, com velocidade de reação elevada e ausência de formação de intermediários (KANG et al., 2020).

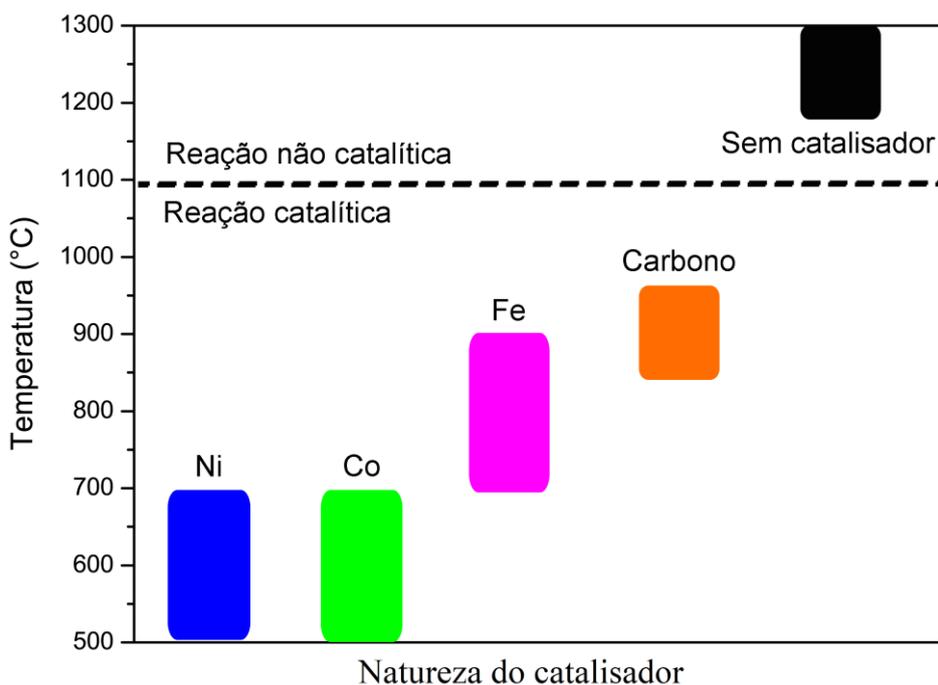


Figura 2. Temperatura de operação do reator de acordo com a natureza do catalisador. Adaptado de Zhang et al. (2017).

Entre os catalisadores metálicos, os mais estudados são Ni, Fe e Co (LI; LI; WANG, 2011). A Figura 2 apresenta as faixas de temperatura do reator para os principais catalisadores. Os catalisadores à base de Ni são ativos e estáveis em temperaturas entre 500 e 700 °C, entretanto desativam rapidamente com o aumento da temperatura o que pode impedir a obtenção de conversões maiores (LUA; WANG, 2013). Com menor atividade catalítica, materiais à base de Co podem ser usados em temperaturas semelhantes ao Ni, porém apresentam alta toxicidade (JANA et al., 2010). Os materiais à base de Fe requerem temperaturas de operação entre 700 e 900 °C, o que pode ser interessante já que o uso de temperaturas mais altas fornece um deslocamento positivo do equilíbrio termodinâmico da

reação de DCM e, portanto, uma conversão de metano mais elevada pode ser alcançada, bem como uma melhor ordem estrutural nos nanomateriais obtidos (TAKENAKA; SERIZAWA; OTSUKA, 2004; WANG et al., 2017).

A desativação de catalisadores por deposição de carbono e sinterização da fase metálica são os principais obstáculos encontrados no processo de DCM (QIAN et al., 2020a). Para promover uma vida útil mais longa para o catalisador, diferentes cargas de metal (AWADALLAH et al., 2014; SIKANDER et al., 2019), suportes (ERMAKOVA et al., 2001), aditivos (ZHOU et al., 2017), métodos de síntese (ECHEGOYEN et al., 2007; PUDUKUDY et al., 2017), ligas metálicas (TORRES; PINILLA; SUELVES, 2018), condições de reação (PUDUKUDY et al., 2016) e configurações de reatores (PINILLA et al., 2009; QIAN et al., 2019) tem sido estudados.

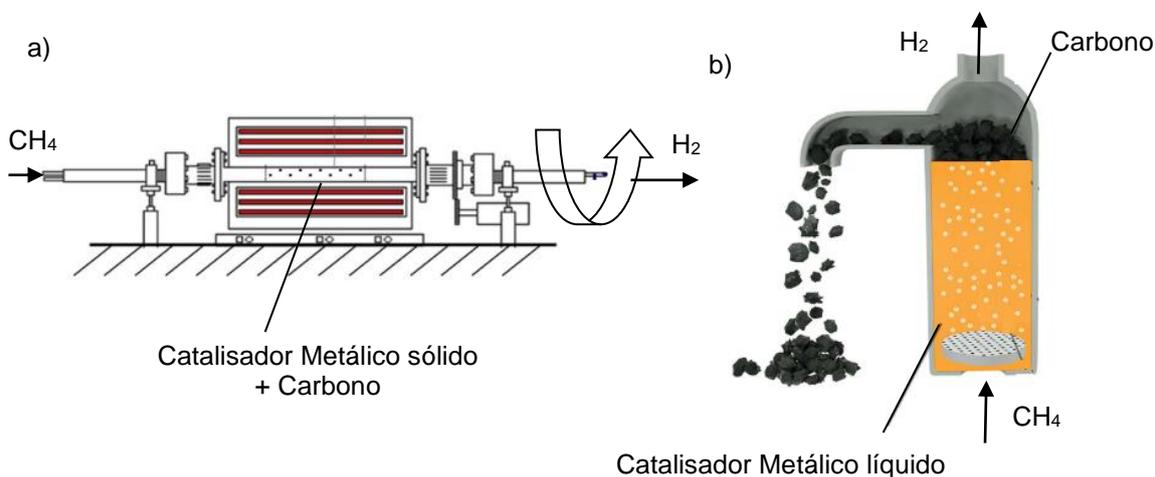


Figura 3. Representação das configurações do a) reator rotativo e b) coluna de bolhas. Adaptado de Pinilla et al., (2009) e Upham et al., (2017).

Durante a reação é possível que problemas operacionais ocorram dependendo da configuração do reator devido ao grande acúmulo de carbono. Por exemplo, como há a formação considerável de carbono no leito do reator, é recorrente o aumento de pressão e eventual bloqueio e obstrução do fluxo de gás principalmente quando utilizado reatores de leito-fixos (PINILLA et al., 2011). Entretanto, o uso de reatores de leito fluidizado e rotativos não causam a obstrução do fluxo de gás e apresentaram resultados de conversão promissores por longos períodos de tempo. Por exemplo, 145 e 88 g de nanofibras de carbono foram produzidos a partir de 5 g de catalisador de NiCu suportado em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando reator rotativo e leito fluidizado, respectivamente (PINILLA et al., 2009). A Figura 3-a representa a configuração do reator rotativo, no qual tem-se uma rotação para aumentar o contato sólido e gás. Outras

alternativas para evitar o aumento da pressão e bloqueio do reator surgiram recentemente. Uma nova abordagem inclui a decomposição contínua do metano em um reator de coluna de bolhas utilizando metais líquidos (temperaturas próximas ou acima de 1100 °C) como um fluido de transferência de calor (Figura 3-b). A DCM ocorre na interface líquido-gás e o carbono é recuperado por separações sólido-líquido. Apesar dos resultados de conversão de CH<sub>4</sub> serem promissores na coluna de bolhas, não foi visualizado até o momento a viabilidade econômica desse processo devido ao elevado consumo de energia (GEISSLER et al., 2016).

A reação apesar de parecer simples envolve diversos elementos que dificultam ainda o pleno entendimento do processo, e por isso grande parte dos estudos relatados são essencialmente empíricos.

## **Capítulo 02**

### **Catalisadores metálicos sintéticos e naturais**

## 1 INTRODUÇÃO

Os catalisadores são capazes de reduzir a energia de ativação e aumentar a velocidade de reação. Dentre os catalisadores mais estudados na DCM, se destacam os catalisadores metálicos. Deck e Vecchio, (2006) avaliaram uma série de metais de transição (Fe, Co, Ni, Cr, Mn, Zn, Cd, Ti, Zr, La, Cu, V, Gd) na formação de nanotubos de carbono a partir da pirólise de deposição de vapor químico do benzeno e observaram que apenas Fe, Ni e Co foram capazes de gerar nanotubos de carbono nas condições utilizadas. Segundo os autores, a solubilidade de carbono de aproximadamente de 1% atômica em temperatura entre 800 e 900 °C nesses metais e formação de poucos intermediários contribuíram para a catálise e crescimento da nanoestrutura de carbono a partir do ferro, níquel e cobalto. Os demais metais apresentaram solubilidade praticamente nula e formação de múltiplo carbeto intermediários.

Os diagramas de fase dos sistemas metal-carbono podem contribuir com algumas percepções sobre a possível solubilidade do carbono nos metais de acordo com a temperatura. Por exemplo, de acordo com o diagrama de fases Ni-C, a solubilidade máxima de carbono (%m/m) nas partículas de Ni é de 0,55% a 1300 °C, no qual o carbono se encontra localizado entre os interstícios da rede cristalina do níquel. É provável também que o tamanho de partícula metálica influencie a solubilidade do carbono (JOURDAIN; BICHARA, 2013). Ao atingir a solubilidade máxima do carbono no metal ou no carbeto, a segregação do carbono começa a acontecer.

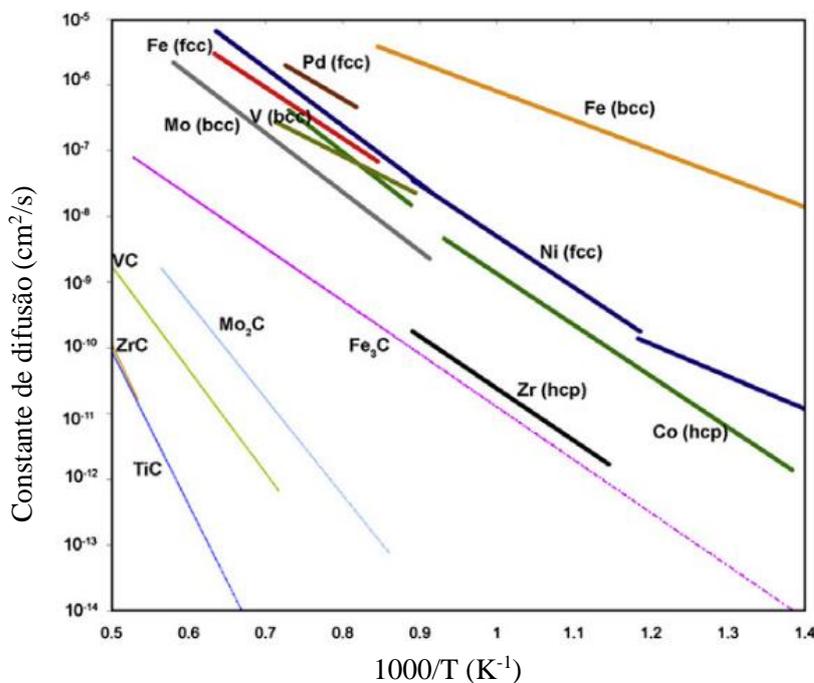


Figura 4. Constantes de difusão *bulk* de carbono em vários metais e carbeto metálicos em função da temperatura. Adaptado de Jourdain e Bichara (2013).

Outro fator importante é a difusão do carbono no *bulk*, subsuperfície ou superfície do metal. A Figura 4 mostra a relação entre constante de difusão *bulk* e temperatura. De acordo com Pudukudy et al. (2016), o coeficiente de difusão de carbono elevado contribui para o não acúmulo de carbono e conseqüentemente não leva a desativação desse material. A difusão do carbono no *bulk* pode ter como força motriz o gradiente de temperatura ou de concentração (CHEN et al., 2005; LI; LI; WANG, 2011). Assim como a solubilidade, a difusão de carbono pode depender do tamanho de partícula (LI; LI; WANG, 2011). Observa-se também que as constantes de difusão *bulk* de carbono em carbetos metálicos são geralmente muito mais baixas do que nos metais correspondentes.

Os catalisadores de metal precisam exibir solubilidade de carbono suficiente, difusão rápida de carbono e formação limitada de carbetos para ter um desempenho satisfatório durante a reação DCM (DECK; VECCHIO, 2006).

O principal objetivo deste capítulo é demonstrar que a DCM pode ser realizada tanto com catalisadores sintéticos como naturais, no qual as propriedades do carbono dependem das características do catalisador. Nos resultados apresentados nesse capítulo (seção Resultados e Discussões) foram observados que os catalisadores sintéticos de Ni e Fe tem grande influência do método de síntese e que a natureza, interação metal-suporte e tamanho de partícula são fatores determinantes na atividade catalítica. Nos estudos com catalisadores naturais como o minério de ferro observou-se que esse tipo de material pode ser ativo e estável na produção de H<sub>2</sub> e de nanoestruturas híbridas de carbono composto por grafite e nanotubos de carbono.

## 1.1 Catalisadores de níquel

As partículas de Ni são capazes de produzir tanto estruturas de grafeno de poucas camadas como nanofibras ou nanotubos de carbono a partir da decomposição do CH<sub>4</sub>. Segundo Kim et al. (2009), a síntese de grafeno de poucas camadas pode ser obtido a partir de um filme de Ni pouco espesso (< 300 nm) depositado previamente sobre substrato de SiO<sub>2</sub>/Si por evaporador de feixe de elétrons. A amostra é aquecida até 1000 °C sob atmosfera de Ar, e em seguida exposta a uma mistura contendo CH<sub>4</sub> (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>:Ar=50:65:200) por poucos minutos. Em seguida é resfriado rapidamente sob atmosfera inerte para evitar a geração de mais camadas de grafeno. A espessura do níquel metálico, tempo de crescimento do carbono e taxa de resfriamento definem e controlam o número de camadas de grafeno formadas durante o processo.

Li et al. (2009) avaliaram o mecanismo de formação de carbono na superfície de filmes de Ni e Cu utilizando carbono isotópico. Esse estudo mostrou que como a solubilidade do carbono no Ni é alta, o carbono se difunde no metal formando uma solução uniforme metal-

carbono. Em seguida, o carbono segrega e precipita na superfície do Ni formando grafeno ou grafite. Em contrapartida, materiais à base de Cu tem baixa solubilidade a carbono, impedindo assim a difusão no metal e resultando em uma ou poucas camadas de grafeno na superfície do metal, no qual o crescimento de grafeno ocorre por adsorção superficial.

As etapas de produção de nanotubos ou nanofibras de carbono são as seguintes para partículas de níquel (Figura 5): as reações de superfície de dissociação do  $\text{CH}_4$ , dissolução do carbono, difusão e saturação de carbono nas partículas de níquel, precipitação e crescimento do carbono (CHEN et al., 2005). Inicialmente, as reações de superfície do metal produzem átomos de carbono adsorvidos, através da quebra do  $\text{CH}_4$  ou da reação de Boudouard. A superfície passa a ser enriquecida com carbono e os átomos de carbono adsorvidos isolados se dissolvem na partícula de níquel e se difundem dentro da partícula de Ni em direção ao suporte. A difusão do carbono no metal origina um gradiente de concentração, entre a concentração de carbono superficial e a concentração do *bulk*. A nucleação do carbono filamentososo pode passar a ocorrer desde que a supersaturação seja suficientemente alta, seguido pela reconstrução das partículas e precipitação das camadas gráficas (SNOECK; FROMENT; FOWLES, 1997).

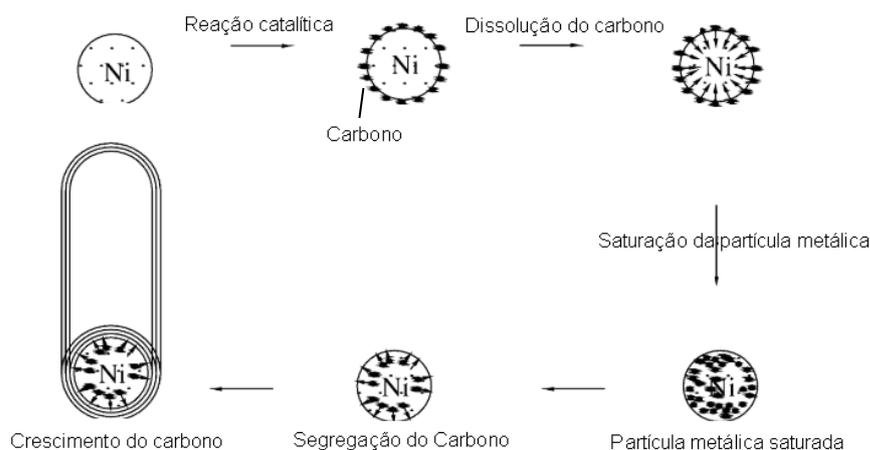


Figura 5. Representação das etapas de reação para as partículas de Ni. Adaptado de Li, Li e Wang, (2011).

À medida que as paredes de grafeno se formam, há também um aumento significativo na pressão interna sobre as partículas metálicas, essa mesma pressão pode ocasionar no aumento do número de paredes formadas. Durante esse processo, as partículas metálicas sofrem grandes deformações, ocasionando a formação de defeitos, distorções e quebras (BEHR; MKHOYAN; AYDIL, 2010).

Considera-se que para manter o crescimento contínuo das estruturas de nanocarbono, a taxa de decomposição do metano, a taxa de difusão do carbono e a taxa de precipitação devem

estar em equilíbrio, e isso poderia ser alcançado utilizando as características adequadas do catalisador e condições de reação apropriada (LUA; WANG, 2013). Quando a taxa de dissociação é muito mais rápida que a taxa de difusão do carbono, camadas de carbono são formadas nas superfícies ativas dos catalisadores, resultando no chamado processo de encapsulamento (LUA; WANG, 2013). O crescimento dos nanotubos ou nanofibras se encerra quando o metal se encapsula e deixa de ter contato direto com o gás (YOSHIDA et al., 2008).

O estudo realizado por Chen et al. (2005) sugere que o crescimento ideal de nanofibras de carbono pode ser influenciado pelo tamanho de Ni. Nesse estudo utilizou-se impregnação incipiente como método de preparação e os suportes foram hidrotalcitas, alumina e aluminato de cálcio. As reações foram realizadas em uma termobalança a 580 °C e com fluxo de 100 mL/min de 90% de CH<sub>4</sub> em argônio. Para os catalisadores à base de Ni foi observado que a desativação ocorre mais rapidamente para os cristalitos menores. Um cristal pequeno de Ni resulta em uma alta concentração de saturação de nanofibras nos sítios de Ni, reduzindo a força motriz da difusão de carbono através dos cristais de Ni. Isso levou a uma desativação rápida e a um baixo rendimento final de carbono. Enquanto cristalitos muito grandes de Ni produziram uma decomposição lenta na superfície devido à baixa área de superfície, o que reduziu a formação de nanofibras. Para os autores, o tamanho de cristalito metálico apropriado foi de 34 nm nas condições empregadas.

No trabalho de Echegoyen et al. (2007) foi observado que o tamanho do cristalito metálico variou consideravelmente com o método de preparo. Catalisadores contendo Ni e Mg foram preparados pelos métodos de fusão, coprecipitação e impregnação, contendo concentrações de Ni superior ou igual a 67%. Para os catalisadores de Ni-Mg, notou-se que quanto maior o tamanho do cristalito, menor o rendimento de hidrogênio. A adição de promotores como o Cu apesar de aumentar a quantidade de H<sub>2</sub> produzido, modificou significativamente as características do carbono final. A inserção do promotor Cu aumentou tanto o diâmetro das nanofibras como a faixa de distribuição do diâmetro do carbono, ou seja, o carbono passou a ser mais heterogêneo com a presença do Cu. Ainda, a adição de Cu provocou o aumento do grau de desordem do carbono.

Embora diversos trabalhos tenham variado diferentes aspectos dos catalisadores como suporte, método de preparação e condição de reação, não é clara a relação existente entre o catalisador e o tipo de nanofibra formada.

## **1.2 Catalisadores de ferro**

Materiais à base de ferro tem como principais vantagens: baixo custo e ampla disponibilidade (THEOFANIDIS et al., 2018). Outra característica interessante dos materiais à base de ferro é a versatilidade desse material devido a seus múltiplos estados de oxidação. A

atividade dominante varia de acordo com o estado redox do ferro. Quanto maior o estado de oxidação do ferro ( $\text{Fe}^{3+}$ ), maior a capacidade de transporte de oxigênio (MENDIARA et al., 2019). Enquanto que espécies de ferro presentes em menor estado de oxidação, como  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^0$ , tendem a ser mais ativo na catálise (WANG et al., 2017).

Quando transformado em  $\text{Fe}^0$ , o ferro pode possuir construções cristalinas diferentes (transformações alotrópicas) de acordo com a temperatura e pressão. As configurações do ferro metálico mais comuns são:  $\alpha$ -Fe também conhecida como ferrita, o qual possui uma estrutura cúbica de corpo centrado; e  $\gamma$ -Fe que possui uma estrutura cúbica de face centrada.

Ambas configurações de ferro metálico apresentam alta afinidade com o carbono. O sistema de diagrama de fases Fe-C é descrito em termos de Fe e  $\text{Fe}_3\text{C}$  (cementita) metaestável, e também em termos de Fe-C (grafite) estável, conforme apresentado na Figura 6. O carbono ao se inserir na estrutura, ocupa um lugar entre os interstícios da rede cristalina do ferro. A diferença de solubilidade do carbono entre  $\alpha$ -Fe e  $\gamma$ -Fe é justificada pelo tipo de estrutura cristalina, por exemplo, a cúbica de face centrada consegue acomodar maior concentração de carbono.

Essas ligas são formadas a partir da inserção de carbono nos interstícios da rede cristalina do  $\alpha$ - e  $\gamma$ -Fe, que precisa se expandir para acomodar o carbono. Esse rearranjo diminui parte da energia metal-metal associada e provoca mudanças que podem ser observadas no difratograma de raios-X (HÄGLUND et al., 1993; TAKENAKA; SERIZAWA; OTSUKA, 2004).

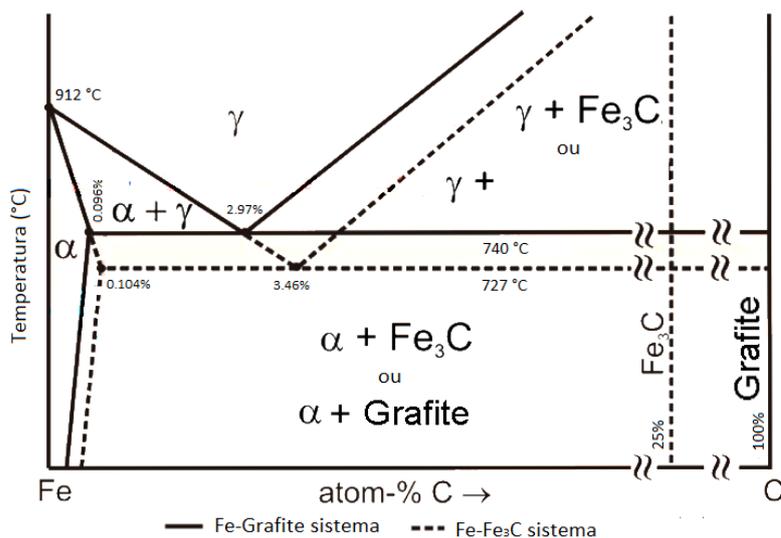


Figura 6. Diagrama de fases de sistemas Fe-C e Fe-Fe<sub>3</sub>C. Adaptado de Wirth et al. (2012).

Baker, Chludzinski e Lund (1987) avaliaram essas diferentes fases ativas na decomposição do acetileno e observaram que a forma  $\gamma$ -Fe é muito mais ativa que  $\alpha$ -Fe, tanto

em termos da porcentagem dos filamentos gerados de metal quanto em termos da taxa de crescimento dos filamentos.

$\text{Fe}_3\text{C}$  é uma metáfase com estrutura cristalina ortorrômbica que se decompõe em altas temperaturas. Além do  $\text{Fe}_3\text{C}$ , existe uma série de outros carbeto de ferro como  $\text{FeC}$ ,  $\text{Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_6\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_{20}\text{C}_9$ ,  $\text{Fe}_{23}\text{C}$ , entre outros, que são fases de transição ou são fases que foram estabilizadas por impurezas (OKAMOTO, 1992).

He et al. (2011) avaliaram filmes de ferro, contendo  $\alpha\text{-Fe}$  ou  $\text{Fe}_3\text{C}$ , na síntese de nanofibras ou nanotubos de carbono em um reator de deposição química a vapor assistida por plasma. Nesse estudo foi observado que as estruturas de  $\text{Fe}_3\text{C}$  deram origem a nanofibras de carbono do tipo “bambu”, enquanto partículas de  $\alpha\text{-Fe}$  produziram nanotubos. Outra característica observada foi que as nanoestruturas de carbono eram mais longas quando obtidas a partir de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}$  do que nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

Ermakova et al. (2001) avaliaram catalisadores de ferro puro e ferro combinado com os aditivos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  preparados pelo método de precipitação na DCM em temperaturas entre  $650\text{ }^\circ\text{C}$  e  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Nesse trabalho foi observado que os filamentos de carbono foram formados na presença de  $\alpha\text{-Fe}$  em temperaturas superiores a  $680\text{ }^\circ\text{C}$ . De acordo com os autores, o catalisador 100% Fe originou emaranhados de filamentos curtos de carbono, ao passo que a introdução de promotores texturais promoveu filamentos longos de carbono, sendo que cada óxido foi responsável pela síntese de carbono com morfologia única. A máxima produção de carbono foi de 45 gramas de carbono por grama de catalisador e foi obtida utilizando o catalisador de Fe/ $\text{SiO}_2$  contendo 15% de  $\text{SiO}_2$ .

Conforme visto, para que a reação de DCM aconteça, os catalisadores de óxido de ferro devem ser reduzidos com  $\text{H}_2$  ou  $\text{CH}_4$ . Entretanto, a pré-redução do catalisador usando hidrogênio não é necessária, podendo ser feita diretamente com  $\text{CH}_4$  (INABA et al., 2019). Enakonda et al. (2016) mostraram que  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  podem ser formados durante a redução com  $\text{CH}_4$ , porém após atingir elevadas temperaturas não são detectados mais esses gases. A adição de  $\text{CO}_2$  ao gás de alimentação aumenta a temperatura de ativação do  $\text{CH}_4$  e promove maior vida útil ao catalisador (INABA et al., 2019).

Keller, Matsumura, Sharma (2020) estudaram catalisadores de 10% em peso de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 90% em peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados pelo método de secagem por pulverização na DCM utilizando um reator fluidizado. Nos resultados catalíticos, a atividade diminuiu linearmente com a quantidade de carbono depositado. O carbono se inseriu nos poros do catalisador, porém a desintegração do catalisador ocorreu a partir de 10% em peso de carbono. Foi observado também a formação da fase intermediária de espinélio hercinita,  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . A participação de estruturas como  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  pode desfavorecer a reação DCM pois a energia de ativação do  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  utilizando  $\text{CH}_4$  na etapa de redução é maior do que do  $\text{FeO}$ , entretanto, essa mesma

estrutura pode minimizar o processo de sinterização das partículas metálicas (KELLER; MATSUMURA; SHARMA, 2020).

Pudukudy et al. (2020) avaliaram o efeito da concentração da fase ativa de Fe (5, 10, 25 e 50%) sobre o suporte de  $ZrO_2$  preparados pelo método de combustão na produção de carbono e no gás de síntese rico em  $H_2$  via decomposição do biogás. As conversões de  $CH_4$  e  $CO_2$  aumentaram com o aumento da quantidade de ferro e da temperatura da reação. As conversões máximas foram obtidas com o catalisador 50% Fe/ $ZrO_2$  a 900 °C, no qual a conversão de  $CH_4$  foi de 92% e de  $CO_2$  foi de 89%, com uma razão  $H_2/CO$  de 2,25. Segundo os autores, tal resultado pode ser atribuído à dispersão de nanocristais de ferro na superfície de  $ZrO_2$ .

Em termos de aplicação do processo, CDM encontra-se em estágios de laboratório e planta-piloto. Essa tecnologia apresenta-se viável para a produção local de hidrogênio orientada pela demanda de pequena ou média escala industrial (QIAN et al., 2020a). Segundo Qian et al. (2020b), apesar dos catalisadores de Ni apresentarem rendimento de  $H_2$  ( $0,39 \text{ mol}_{H_2}/\text{g}_{cat}/\text{h}$ ) superior ao catalisadores de Fe ( $0,22 \text{ mol}_{H_2}/\text{g}_{cat}/\text{h}$ ), o custo do hidrogênio utilizando catalisador à base de Ni seria 100 vezes maior (\$ 0,01 contra \$ 0,89). Nesse sentido, catalisadores de Fe são mais viáveis na comercialização dessa rota, e uma das alternativas é aplicar minério de ferro como catalisador nessa reação (QIAN et al., 2020a).

Para iniciar os estudos com catalisadores de ferro nesta tese, foi avaliado o uso de minérios de ferro na produção de nanomateriais de carbono e  $H_2$ . A escolha foi feita principalmente devido ao baixo custo do material, elevada carga metálica e alta reatividade com  $CH_4$ . Tais fatores são relevantes para a viabilização do processo DCM. Essa etapa do estudo foi realizada durante o intercâmbio no Instituto Carboquímica por 6 meses, no qual o estudo completo se encontra no Anexo 1. Os resultados obtidos com o minério de ferro foram publicados no periódico *International Journal of Hydrogen Energy* em 2021.

No estudo do Anexo 1 foram utilizados dois minérios de ferro distintos: Tierga e Ilmenite. O Tierga era constituído de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (52,6% Fe) e o Ilmenite continha  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em menor quantidade e outras espécies de ferro e titânio (33,3% Fe). Ambos foram ativos na reação DCM, atingindo 32 e 10% de conversão de  $CH_4$  a 800 °C para Tierga e Ilmenite, respectivamente. Com o aumento da temperatura de reação para 850 °C, maior estabilidade e atividade (concentração de até 70 vol% de hidrogênio) foi obtida para o catalisador Tierga. Sob a superfície do Tierga foram observados carbono híbridos compostos de nanotubos de carbono e grafite com elevado grau de grafitação. Nesse mesmo trabalho foi avaliado a influência da atmosfera redutora de  $H_2$  e  $CH_4$ , na produção de  $H_2$  e no carbono. Ao final, conclui-se que o catalisador Tierga reduzido com  $CH_4$  teve resultados catalíticos superiores a 800 e 850 °C após 3 h de reação, e que não houve diferenças significativas na qualidade do carbono, o que representa uma grande vantagem em termos de aplicação uma vez que seria mais viável realizar o tratamento sob atmosfera de  $CH_4$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi desenvolver materiais à base de Ni e Fe, ativos e estáveis, para produção de nanoestruturas de carbono e H<sub>2</sub>. Nesse sentido, foram avaliados o efeito do método de síntese dos catalisadores Ni-Al e Fe-Al que incluem o método de coprecipitação, impregnação e fusão na produção de nanofibras ou nanotubos de carbono. Após a síntese, os catalisadores foram submetidos a etapa de calcinação e reação catalítica com CH<sub>4</sub>. Ao passo que catalisadores à base de Fe são mais ativos em maiores temperaturas, os catalisadores de Fe foram submetidos a temperaturas de calcinação e de reação superior ao de Ni, de forma a garantir condições necessárias para a atividade catalítica. O desempenho dos catalisadores foi analisado e os materiais carbonáceos formados na superfície do catalisador foram caracterizados.

### 2.2 Objetivos específicos

- a) Verificar a influência do método de preparação dos materiais à base de Ni-Al e Fe-Al;
- b) Estabelecer relações entre as características do catalisador e carbono obtido.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais

Nitrato de níquel (II) hexahidratado [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 97,0\%$ ], nitrato de ferro (III) nonahidratado [ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ], alumina comercial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\geq 99,0\%$ ), nitrato de alumínio nonahidratado ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99,0\%$ ), trietilamina [ $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ ,  $\geq 99,0\%$ ].

#### 3.2 Preparação de catalisadores

Os catalisadores de Ni-Al e Fe-Al foram sintetizados por três métodos diferentes, incluindo impregnação, fusão e coprecipitação. O método de impregnação consistiu na adição de uma solução aquosa de nitrato de níquel ou ferro a uma quantidade de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial. Essa mistura foi mantida sob agitação a 400 rpm durante 30 minutos e o excesso de água foi eliminado num evaporador rotativo a 90 °C. O método de fusão consistiu na mistura sob agitação magnética vigorosa dos nitratos de níquel ou ferro junto ao de alumínio em solução aquosa, seguida por secagem sob agitação a 90 °C (CHEN et al., 2005). Os catalisadores coprecipitados foram sintetizados a partir de uma solução aquosa contendo os nitratos e a trietilamina. Os nitratos em solução foram mantidos a 30 °C sob agitação, enquanto uma solução de trietilamina (1 M) foi adicionada gota a gota até pH=8, conforme a metodologia empregada por Alejandre et al., (1999). Todas as amostras preparadas foram secas a 80 °C por 6 h. Os catalisadores foram calcinados em temperaturas distintas, que correspondem a temperatura máxima de reação conduzidas durante os experimentos, sendo os catalisadores de Ni-Al calcinados a 700 °C, e os de Fe-Al calcinados a 800 °C, ambos por 4 h.

Os catalisadores foram denominados de acordo com o metal de transição, método e a concentração. Os catalisadores impregnados, contendo 40% e 10% em peso de níquel ou ferro, foram denominados 40Ni-I, 10Ni-I e 40Fe-I. Os materiais contendo 40% de Ni preparados pelos métodos de fusão e coprecipitação, foram denominados 40Ni-F e 40Ni-Cop, respectivamente. Enquanto os catalisadores contendo 40% de Fe sintetizados pelos métodos de fusão e coprecipitação, foram denominados 40Fe-F e 40Fe-Cop, respectivamente.

#### 3.3 Caracterização dos catalisadores

As estruturas cristalinas dos materiais foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) usando um difratômetro Rigaku Multiflex 2kW com radiação  $\text{Cu K}\alpha$ . O difratômetro foi operado a 40 kV e 20 mA e os materiais foram analisados em uma faixa de  $2\theta$  de 10 a 90 ° com um passo de 0,02 ° e uma velocidade de varredura de 4 °/min. O cálculo do tamanho de cristalito foi feito a partir dos difratogramas de DRX utilizando a Equação de Scherrer.

A microestrutura das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Philips XL-30 FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET, FEI TECNAI G<sup>2</sup> F20 HRTEM, tensão de aceleração = 200 kV). A espectroscopia de raios-X por energia

dispersiva (EDS) acoplada à microscopia eletrônica foi utilizada na quantificação de elementos. A determinação das concentrações mássicas dos elementos foi calculada a partir de uma média em três regiões distintas das amostras utilizando o EDS. O tamanho de partículas e o ângulo formado entre os planos de grafite foram calculados a partir das imagens de MET com o auxílio do software ImageJ. O número de partículas contadas variou entre 100 e 200 partículas.

Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram realizados no equipamento Micromeritics AutoChem II. Inicialmente, aproximadamente 35 mg da amostra foi aquecida sob fluxo de 30 mL/min de N<sub>2</sub> a 10 °C/min até 150 °C, permanecendo por 30 min nesta temperatura. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. O gás N<sub>2</sub> foi trocado para 30 mL/min de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> e a amostra foi aquecida a 10 °C/min até 950 °C para completa redução das amostras. O consumo de H<sub>2</sub> foi registrado pelo TCD.

Os experimentos de fisissorção de N<sub>2</sub> foram analisados em um analisador Micromeritics ASAP 2010. A adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram determinadas a -196 °C. Antes das medições de fisissorção de N<sub>2</sub>, as amostras foram tratadas sob vácuo a 200 °C por 2 h. As áreas de superfície das amostras foram calculadas pela equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

A quantidade de carbono produzida foi medida em uma termobalança DTG-60H da marca Shimadzu. Essa análise consistiu no aquecimento do catalisador após a etapa de reação desde a temperatura ambiente até 1000 °C a 10 °C/min, sob atmosfera de 10% de O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min e massa de catalisador de 15 mg.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos através de um espectrômetro Mössbauer convencional, usando aceleração constante, fonte de <sup>57</sup>Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo a temperatura ambiente. Os espectros foram ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido como "NORMOS".

Os espectros Raman foram medidos em um espectrômetro de UV Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 equipado com um detector CCD. O carbono acumulado foi caracterizado na faixa de 100-3500 cm<sup>-1</sup>, com tempos de exposição típicos de 5 s, utilizando a linha verde do laser de argônio a 532 nm.

### **3.4 Testes catalíticos**

As reações com os catalisadores de Ni-Al foram realizadas em um reator vertical de leito fixo contendo 50 a 200 mg de catalisador previamente calcinado a 700 °C. Primeiramente, o catalisador foi reduzido a 700 °C por 1 h com 25 mL/min de H<sub>2</sub>. A reação foi realizada a 500 °C com uma vazão de 25 mL/min de 20% de CH<sub>4</sub> em He.

Os testes catalíticos com os catalisadores de Fe-Al foram realizados em um reator horizontal com uma navícula de alumina contendo o catalisador previamente calcinado a 800 °C. Nos testes catalíticos foram aquecidos 150 mg de catalisador da temperatura ambiente a 700, 750 e 800 °C durante 4 h sob fluxo de CH<sub>4</sub> diluído (40 vol.%) em argônio com velocidade espacial de 20 L/(h.g). Após a reação, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente sob atmosfera inerte.

A análise dos produtos da reação foi feita em um cromatógrafo a gás (Bruker 450) equipado com uma coluna Hayesep Q, peneiras moleculares 5A e detector de condutividade térmica. A porcentagem de concentração de H<sub>2</sub> (y<sub>H2</sub>) produzida durante a reação foi obtida a partir cromatografia gasosa previamente calibrado com concentrações conhecidas de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. O cálculo da conversão de metano (X<sub>CH4</sub>) foi feito a partir de  $X_{CH4} = [y_{H2} / (200 - y_{H2} - 2 * y_{inerte})]$ , sendo y<sub>inerte</sub> a porcentagem de concentração do inerte na saída do reator.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização dos catalisadores de Ni

A Figura 7 apresenta os resultados de difração de raios-X dos materiais calcinados. É possível observar os picos referentes ao NiO (ICSD PDF 01-071-1179) em todos os materiais sintetizados, e picos referentes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ICSD PDF 01-088-0107) nos catalisadores preparados pelo método de impregnação. No material 10Ni-I os picos de NiO são bem menos intensos que os demais devido à baixa concentração de óxido de níquel. Não foram detectados picos característicos de estruturas cristalinas contendo Ni-Al-O em nenhum dos materiais.

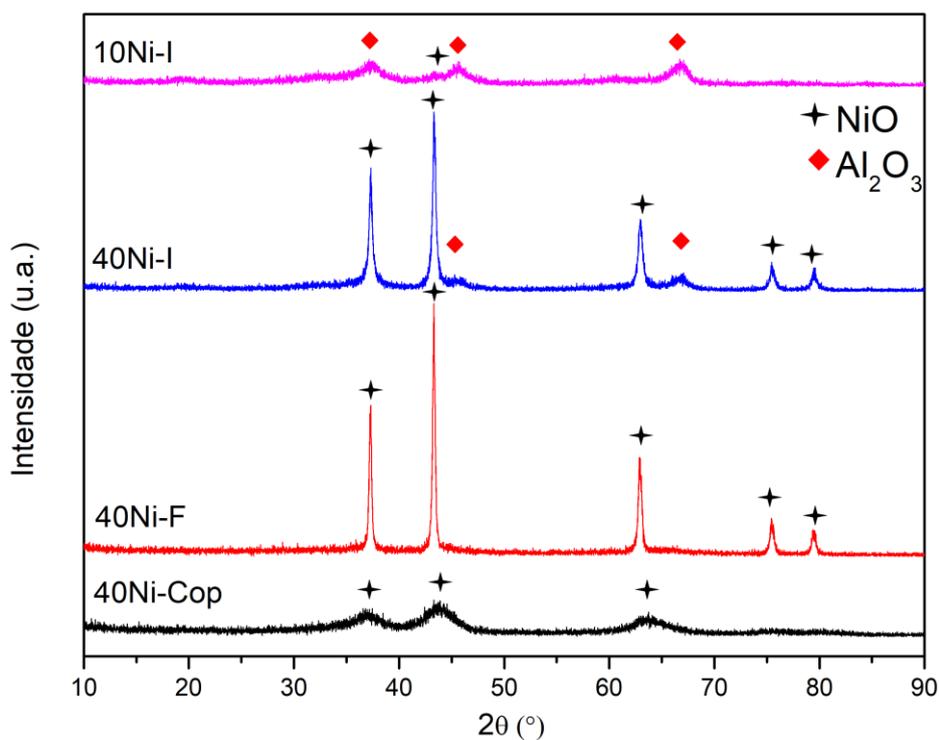


Figura 7. Difratogramas de raios-X das amostras calcinadas a 700 °C.

O alto grau de cristalinidade observado no DRX dos catalisadores 40Ni-F e 40Ni-I permitiu o cálculo do tamanho aparente de cristalito de NiO (pico  $2\theta=43,3^\circ$ ) que foi de 33 e 24 nm, respectivamente. Enquanto que foi observada uma baixa cristalinidade da amostra 40Ni-Cop e a amostra contendo 10Ni-I mostrou um DRX similar ao da alumina. A Figura 8 apresenta as imagens de MET dos catalisadores após a calcinação preparados pelo método de fusão e coprecipitação, o qual indicam um tamanho médio de partículas de 2,6 ( $\pm 0,8$ ) nm para o material 40Ni-Cop e 54,9 ( $\pm 13$ ) nm para o material 40Ni-F. De acordo com Martins e Schmal (2014), cristalitos de NiO de aproximadamente 15 nm favorecem a dissociação do metano e inibem a agregação e a formação de partículas maiores que conduzem à desativação.

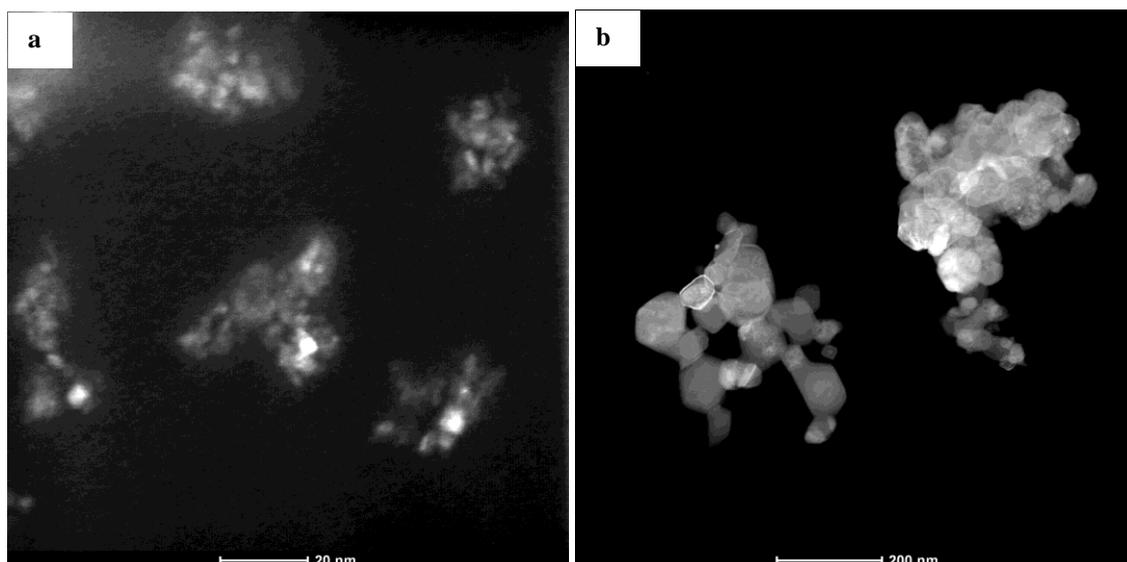


Figura 8. Micrografias de MET das amostras após a calcinação (a) 40Ni-Cop e (b) 40Ni-F.

As concentrações mássicas do NiO foram determinadas usando EDS (Tabela 2). Os valores obtidos através do EDS foram muito próximos a concentração nominal. A elevada área superficial específica do suporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Tabela 2) pode contribuir para que 10Ni-I tenha uma dispersão consideravelmente superior em comparação aos demais, bem como partículas menores de NiO.

Tabela 2. Área superficial BET, concentrações de óxidos e consumo de  $\text{H}_2$  dos materiais calcinados.

	40Ni-Cop	40Ni-F	40Ni-I	10Ni-I	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Área superficial específica BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	247	83	72	125	153
Ni (% em massa) <sup>a</sup>	54,6	52,6	40,0	8,7	-
Al (% em massa) <sup>a</sup>	45,4	47,4	60,0	91,3	100
Consumo específico de $\text{H}_2$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	178,4	198,1	213,7	81,4	-

<sup>a</sup> Concentração mássica calculada a partir de EDS dos catalisadores após a calcinação.

A Figura 9 apresenta os resultados de TPR. Os picos entre 300 e 400 °C se referem à redução de partículas grandes de NiO com fraca interação com o suporte, enquanto que os picos a partir de 600 °C indicam a presença de partículas menores de NiO com forte interação com o suporte. Conforme observado, o material 40Ni-F foi o que apresentou partículas maiores e com menor interação Ni-Al do que os demais, já o material 40Ni-Cop foi o que apresentou maior quantidade de partículas menores e, portanto, de maior interação metal-suporte. Os resultados de TPR corroboram com o que foi visto no DRX e MET. Guo et al. (2018) também observaram que a redução do NiO com forte interação com o suporte ocorre em altas temperaturas, e que dependendo da interação e das condições de reação empregadas pode-se inibir a redução do NiO

e, conseqüentemente, diminuir a fração da fase ativa presente durante a DCM. O consumo de  $H_2$  foi calculado e os valores ficaram próximos a  $200 \text{ cm}^3/\text{g}$  para os catalisadores contendo 40% de NiO, enquanto que para o catalisador contendo 10% de NiO foi de  $81,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

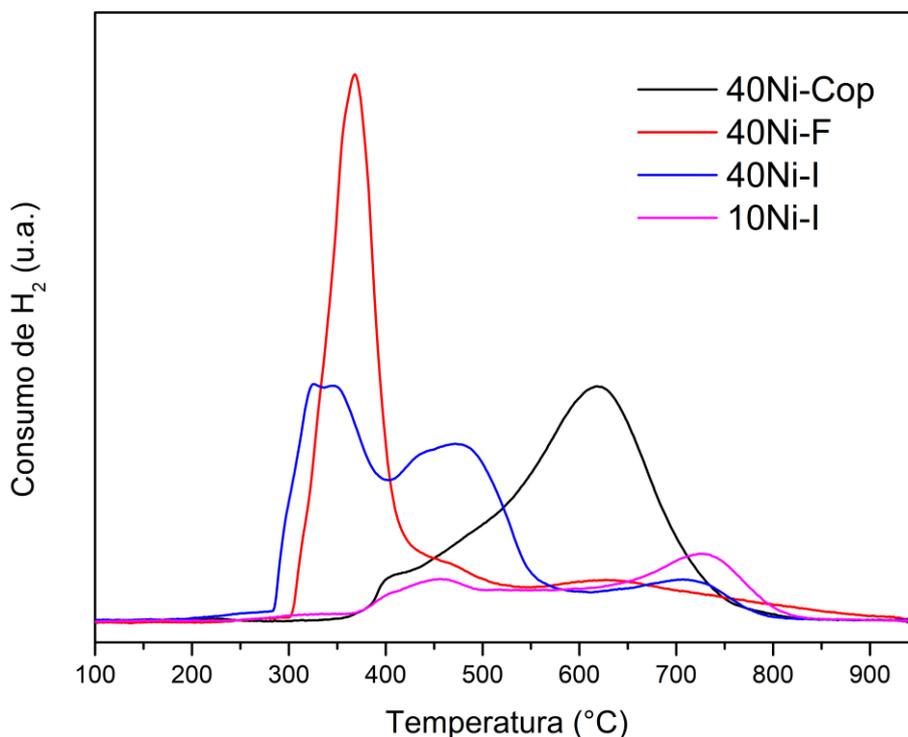


Figura 9. Perfil de TPR com  $H_2$  das amostras calcinadas a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.2 Testes catalíticos e caracterização dos materiais de Ni após a reação

A Figura 10 mostra os resultados da DCM a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  usando 20%  $CH_4$  em Ar. O catalisador foi reduzido com  $H_2$  a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h antes da DCM. O material preparado pelo método de fusão, 40Ni-F, mostrou elevada atividade no início da reação (27% de conversão), mas foi rapidamente desativado ao longo do tempo. A decomposição do  $CH_4$  sobre o material 40Ni-Cop apresentou a etapa de indução durante os primeiros 90 minutos e em seguida permaneceu estável, atingindo a conversão de 35% após 4 h de reação. A conversão do  $CH_4$  diminuiu de 8,5% para 3,0% durante as 4 h de reação para os materiais impregnados, 40Ni-I e 10Ni-I. Os resultados mostram que o método de preparação do catalisador com 40% de Ni tem grande influência na atividade catalítica e na estabilidade. Echegoyen et al. (2007) utilizaram diferentes métodos de preparação (impregnação, coprecipitação e fusão) na síntese de Ni-Mg nas proporções de 67:33. Esses materiais foram reduzidos a  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  com  $H_2$  por 3 h, e a reação com  $CH_4$  puro ocorreu a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Segundo esses autores, o catalisador mais estável e ativo foi o material preparado pelo método de fusão, no qual apresentou o menor tamanho de cristalito.

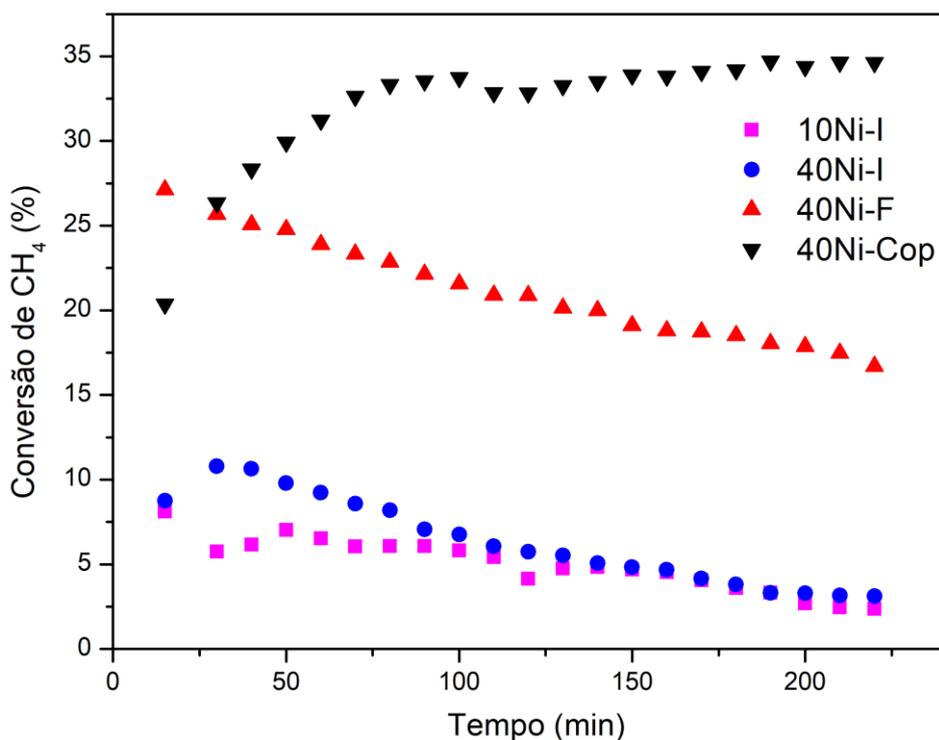


Figura 10. Conversão do CH<sub>4</sub> em função do tempo de reação, medida a 500 °C, para as amostras 40Ni-Cop, 40Ni-F, 40Ni-I e 10Ni-I.

Observa-se que as áreas superficiais específicas, interação metal-suporte e tamanho de partícula afetaram a atividade catalítica e estabilidade. O material de maior área superficial específica, 40Ni-Cop, foi o mais ativo e estável devido a maior exposição da fase ativa, interação relativamente forte com o suporte e presença de nanopartículas. Os materiais 40Ni-F e 40Ni-I foram os que possivelmente apresentaram maior aglomeração de partículas e por isso foram rapidamente desativados. Por fim, o material 10Ni-I apesar de estar bem disperso, teve forte interação com o suporte o que impediu provavelmente a ativação completa da fase ativa.

As micrografias de MET das amostras usadas na DCM (Figura 11) apresentam nanofibras ou nanotubos extensas de carbono e partículas metálicas (pontos mais escuros). Aparentemente, o material 40Ni-Cop tem preferencialmente partículas metálicas nos extremos das nanofibras, enquanto que nos demais é possível ver nanofibras no formato de “polvo” ao redor de partículas metálicas de níquel conforme já descrito na literatura (ERMAKOVA et al., 2001; WANG; LUA, 2015).

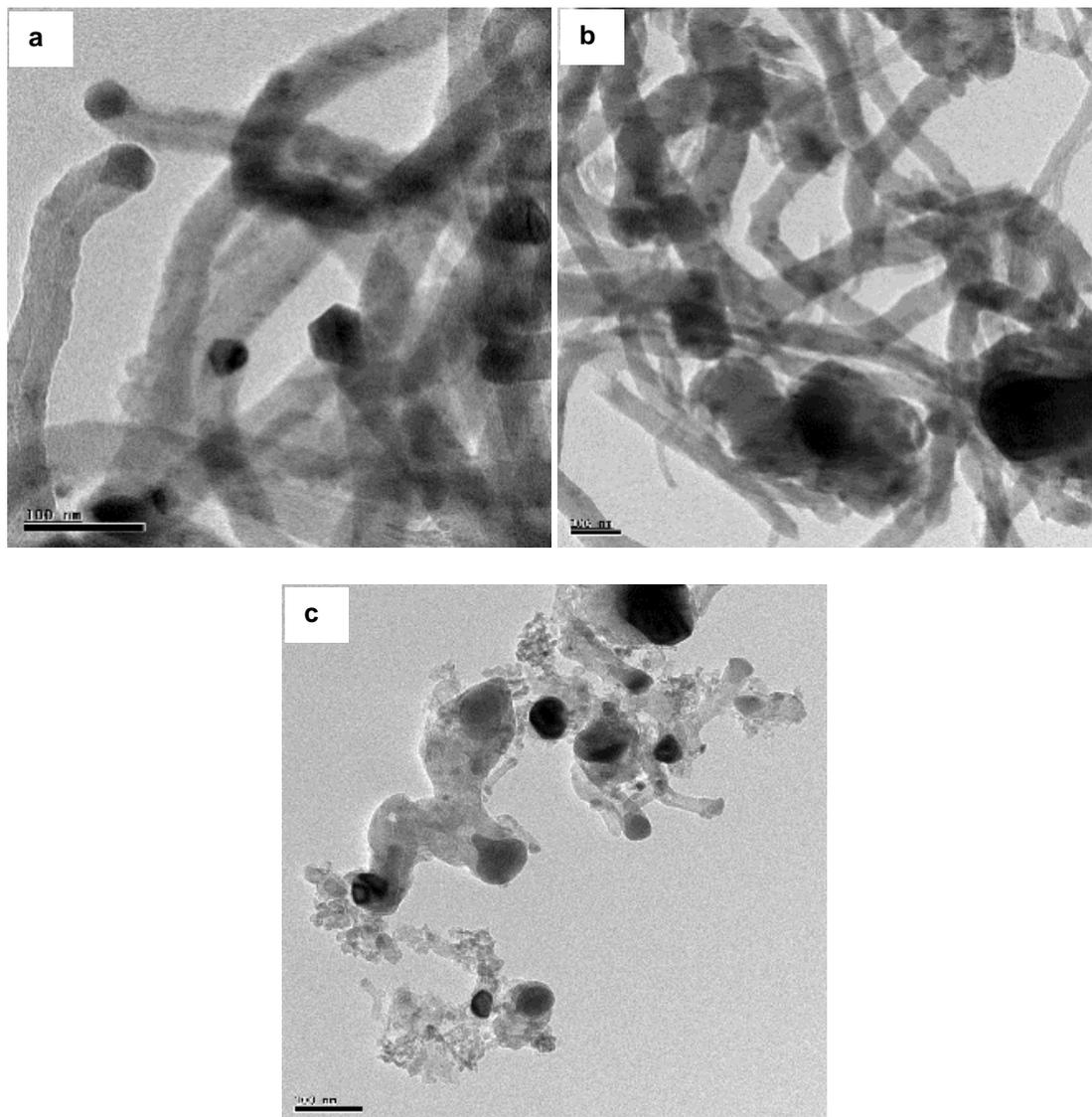


Figura 11. Micrografias de MET das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F e (c) 40Ni-I.

A Figura 12 apresenta as morfologias das amostras após a DCM utilizando o MEV. Nota-se que o material sintetizado pelo método de coprecipitação, 40Ni-Cop, é capaz de produzir nanofibras de carbono bem definidas, uniformes e longas quando comparado com os demais. Os pontos mais claros nas imagens (Figura 11) correspondem a presença de metal, que conforme observado está localizado principalmente nas extremidades das fibras nas amostras 40Ni-Cop e 40Ni-F, enquanto que para o material 40Ni-I há aparentemente partículas metálicas (regiões mais claras) encapsuladas por uma camada de grafite. Nas amostras 40Ni-I e 10Ni-I não foi identificado as nanofibras ou nanotubos de carbono, somente alguns filamentos curtos de carbono.

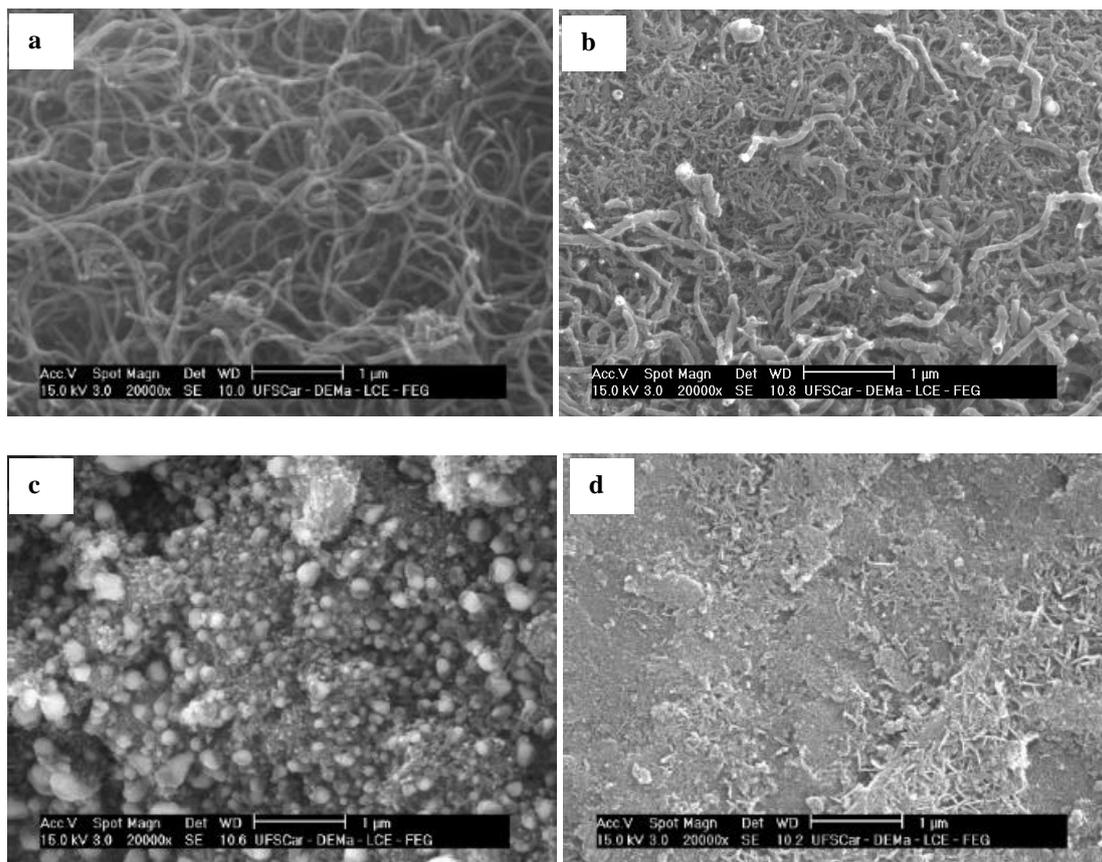


Figura 12. Micrografias de MEV com ampliação de 20.000 vezes das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F, (c) 40Ni-I e (d) 10Ni-I.

O tamanho médio do diâmetro das nanofibras foram estimados a partir das imagens de MET e para as amostras 40Ni-Cop e 40Ni-F foram obtidos tamanhos de 40,8 ( $\pm 6,7$ ) nm e 82,6 ( $\pm 10,9$ ) nm, respectivamente. Esses resultados de diâmetro da fibra corroboram com o que foi observado nas imagens de MEV e MET, onde as nanofibras de carbono sintetizadas a partir do 40Ni-Cop é composta por filamentos uniformes, entretanto, as nanofibras de carbono obtidas a partir 40Ni-F formam um sistema heterogêneo. Não foi calculado para o 40Ni-I porque não houve uma formação clara de nanofibras de carbono. Esse resultado corrobora com o que foi observado na literatura, que quanto menor o tamanho de partículas da fase ativa, menor será o diâmetro dos nanofibras de carbono (LI; LI; WANG, 2011).

A Figura 13 apresenta as micrografias de MET de alta resolução das amostras usadas na DCM, no qual observa-se que as nanofibras de carbono formadas foram do tipo “espinha de peixe” (SERP; MACHADO, 2015) com angulação entre os planos de grafite variando entre 40 e 75 ° e com aproximadamente 15 paredes gráficas em cada fibra.

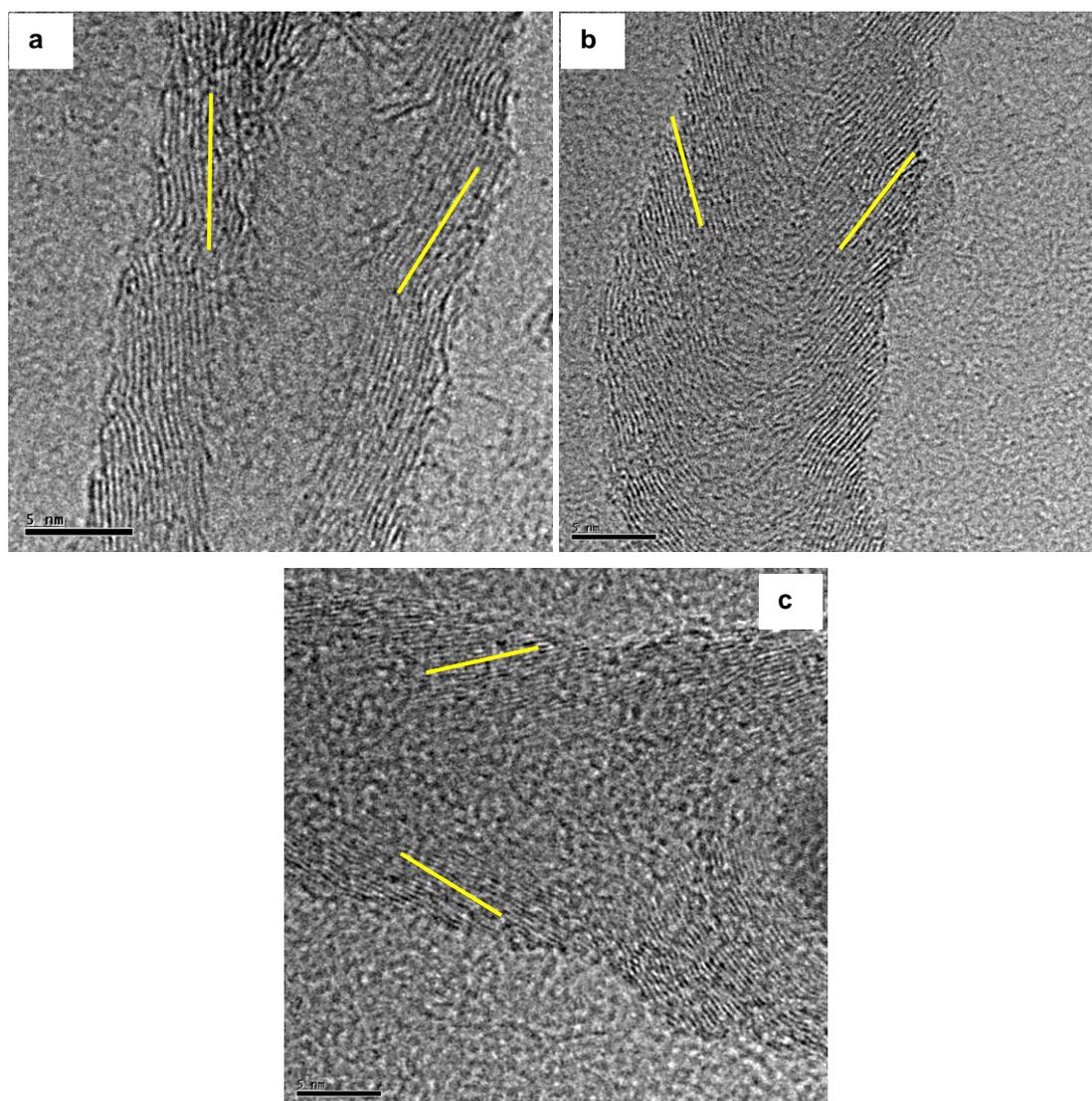


Figura 13. Micrografias de MET de alta resolução das amostras após 4 h de reação (a) 40Ni-Cop, (b) 40Ni-F e (c) 40Ni-I com a indicação da angulação dos planos de grafite em relação ao eixo da nanofibra.

A Figura 14 mostra o DRX das amostras após a reação, no qual observa-se a presença das fases do níquel metálico (ICSD PDF 01-089-7128) e grafite (ICSD 76767), com exceção da amostra 10Ni-I que apresenta apenas picos característicos do suporte e Ni metálico. O Ni se apresenta na forma metálica em todas as amostras pois durante a reação o NiO é reduzido a Ni<sup>0</sup> e em seguida é encapsulado por carbono o que protege contra a oxidação e mantém a fase na forma reduzida. Picos mais intensos da fase característica do grafite no catalisador 40Ni-Cop sugere que maiores quantidades de carbono foram depositadas sobre esse material quando comparado aos demais catalisadores, o que corrobora com o que foi observado nos testes catalíticos, onde maiores conversões foram alcançadas com o 40Ni-Cop. Já os materiais impregnados formaram quantidades de carbono desprezíveis.

O tamanho médio do cristalito do Ni metálico das amostras 40Ni-Cop, 40Ni-F, 40Ni-I utilizadas na DCM a 500 °C foi estimado pela equação de Scherrer em  $2\theta = 44,5^\circ$  e os resultados foram de 31, 33 e 29 nm, respectivamente.

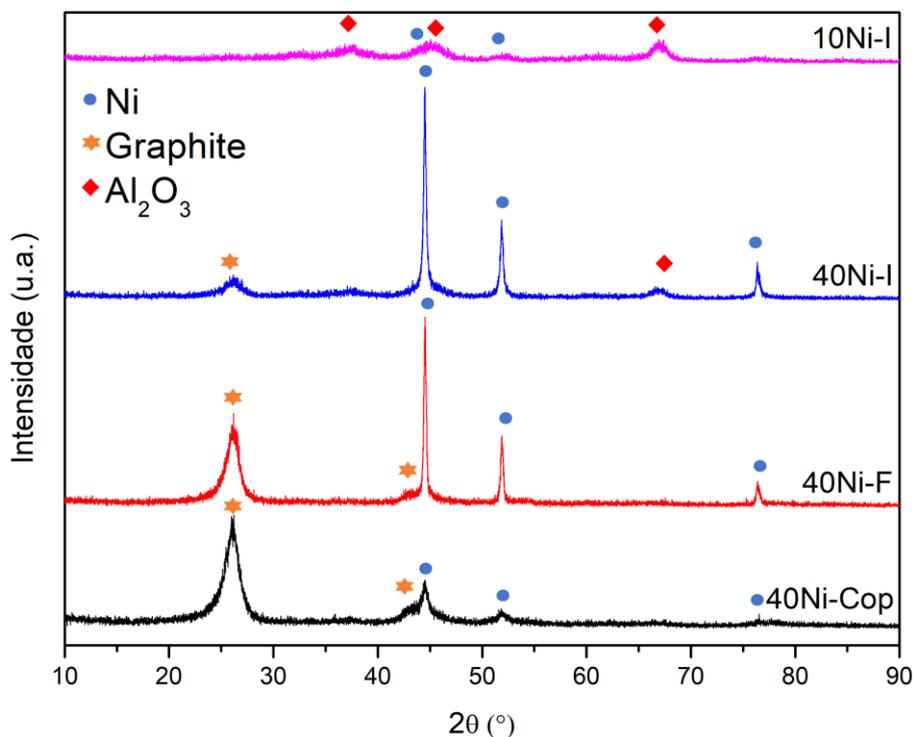


Figura 14. Difratogramas de raios-X das amostras após 4 h de reação.

O perfil de perda de massa obtido a partir da análise termogravimétrica (ATG) sob atmosfera oxidativa (Figura 15) possivelmente compreende dois fenômenos que ocorrem simultaneamente durante essa análise, a perda de massa resultante da oxidação do carbono que está na superfície da fase metálica e o ganho de massa resultante da oxidação do metal à óxido metálico. Contudo, não é possível distinguir tais eventos por essa técnica pois as temperaturas de oxidação tanto do carbono como do metal são muito próximas. Por ser materiais ricos em carbono, muitos autores ao realizarem as análises de ATG-O<sub>2</sub> associam a perda de massa do catalisador diretamente à quantidade de carbono formado na reação, desconsiderando a oxidação da fase metálica (GAO et al., 2019; LIANG et al., 2020). Logo, ao final desses testes, o resultado obtido foi uma perda de massa total de 0,76, 0,67, 0,3 gramas de carbono por grama de catalisador para os materiais 40Ni-Cop, 40Ni-F, 40Ni-I, respectivamente. Ou ainda em termos de carbono depositado por metal, tem-se 1,4, 1,3, 0,8 gramas de carbono por grama de níquel para os materiais 40Ni-Cop, 40Ni-F, 40Ni-I, respectivamente. A temperatura de oxidação foi entre 540 e 580 °C, o que indica a formação de estruturas de carbono ordenadas e inexistência de carbono amorfo (~ 400 °C).

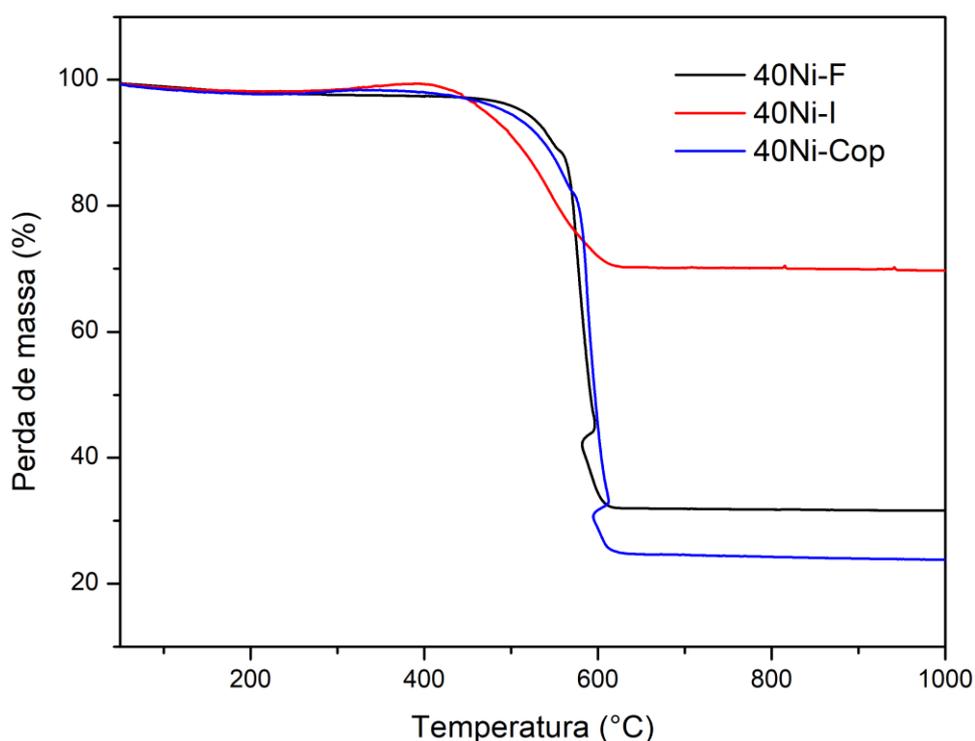


Figura 15. Perda de massa sob fluxo de ar sintético das amostras de Ni após 4 h de reação.

### 5.3 Caracterização dos catalisadores de Fe

A Tabela 3 apresenta a composição média dos catalisadores preparados por diferentes métodos e concentrações de Fe após a calcinação. Observa-se que as porcentagens mássicas experimentais obtidas (Tabela 3) foram próximas as porcentagens mássicas nominais.

Tabela 3. Porcentagem mássica média dos elementos determinados por EDS, área BET e consumo de H<sub>2</sub> dos catalisadores de Fe calcinados.

	40Fe-Cop	40Fe-F	40Fe-I
Fe (% em massa)	64,4	63,1	68,7
Al (% em massa)	35,6	36,9	31,3
Área superficial específica BET (m <sup>2</sup> /g)	86	12	29
Consumo específico de H <sub>2</sub> (mol de H <sub>2</sub> /g)	0,35	0,18	0,26

A Figura 16 apresenta os difratogramas de DRX das amostras calcinadas a 800 °C. Os catalisadores são compostos majoritariamente pelas fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e alumina, com exceção do catalisador 40Fe-Cop que não foi possível identificar a estrutura cristalina. Os materiais 40Fe-F e 40Fe-I tem elevada cristalinidade e apresenta diferentes fases contendo alumínio, sendo  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 75-0782) para 40Fe-F e  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 04-0880) para 40Fe-I. A baixa

cristalinidade da amostra 40Fe-Cop pode estar relacionada a presença de nanopartículas ou partículas amorfas. A não detecção da reflexão dos picos característicos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  pode também estar associada a inserção de  $\text{Fe}^{3+}$  na rede do suporte, conforme visto em outros trabalhos (LI et al., 2011; ZHOU et al., 2017). O tamanho do cristalito da estrutura  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  em  $2\theta=33,3^\circ$  foi de 25 nm para 40Fe-F e 24 nm para 40Fe-I, não foi calculado para 40Fe-Cop em razão da baixa cristalinidade.

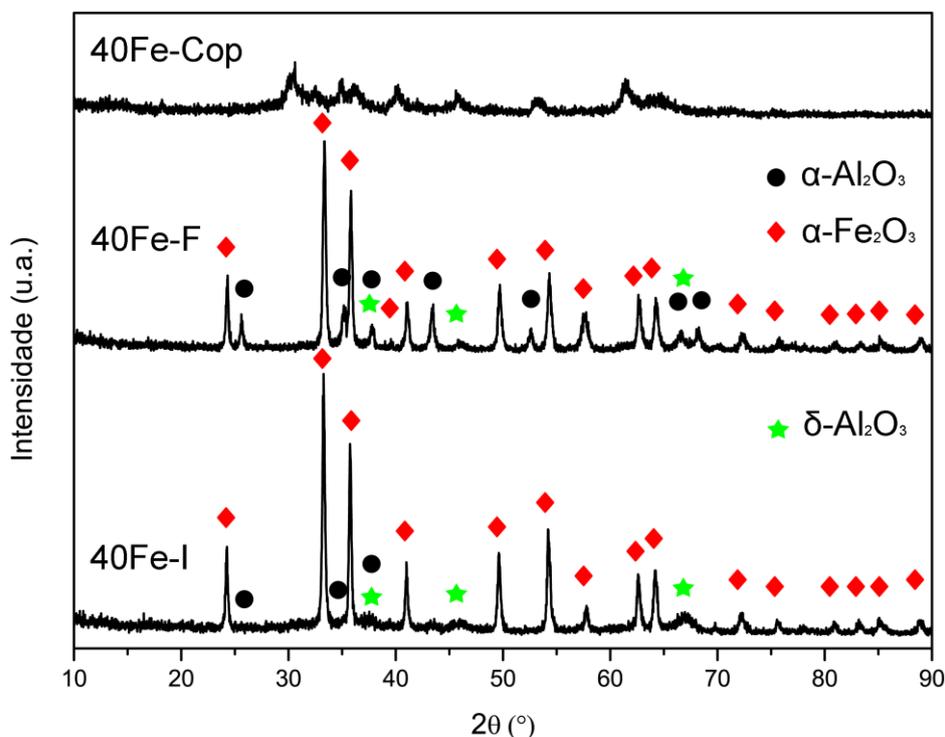


Figura 16. Difratograma de raios-X das amostras de ferro calcinadas.

A identificação das estruturas de ferro pela técnica de DRX é dificultada por causa da sobreposição dos picos. Nesse sentido, a espectrometria Mössbauer foi empregada para obter uma melhor compreensão das espécies de Fe. A avaliação dos espectros de Mössbauer é feita através de ajustes de linhas superpostas com formato Lorentziana pelo método de mínimos quadrados. A partir do ajuste, três parâmetros espectrais principais descrevem as espécies de Fe, são eles: o deslocamento do isômero (IS), divisão de quadrupolo (QS) e campo magnético hiperfino (H). Os valores de IS e QS podem fornecer informações sobre o estado de oxidação e ambiente de coordenação de espécies de Fe, respectivamente, enquanto o valor de H pode determinar vários locais diferentes em uma fase de Fe. Os espectros e os parâmetros hiperfinos medidos a temperatura ambiente das amostras calcinadas são mostrados na Figura 17 e listados na Tabela 4, respectivamente. Em termos gerais os espectros das amostras foram ajustados com conjuntos dubletos e sextetos, revelando a existência de óxidos de ferro e também substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , na estrutura dos óxidos. Os dubletos foram associados a óxidos de ferro, como hematita com comportamento superparamagnético a temperatura ambiente e/ou a

substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ , na estrutura dos óxidos. Por outro lado, os sextetos indicam a presença de uma fração de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com ordenamento magnético típico de material com maior tamanho de partícula e maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). No caso do sexteto da hematita, o campo hiperfins observado é menor que o do padrão, 51.2 Tesla, que pode ser um indício de uma provável substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$ . A provável substituição isomórfica observada nos espectros de Mössbauer já foi reportada em outros catalisadores de ferro preparados pelo método de coprecipitação contendo ferro e alumínio (DHARANIPRAGADA et al., 2015).

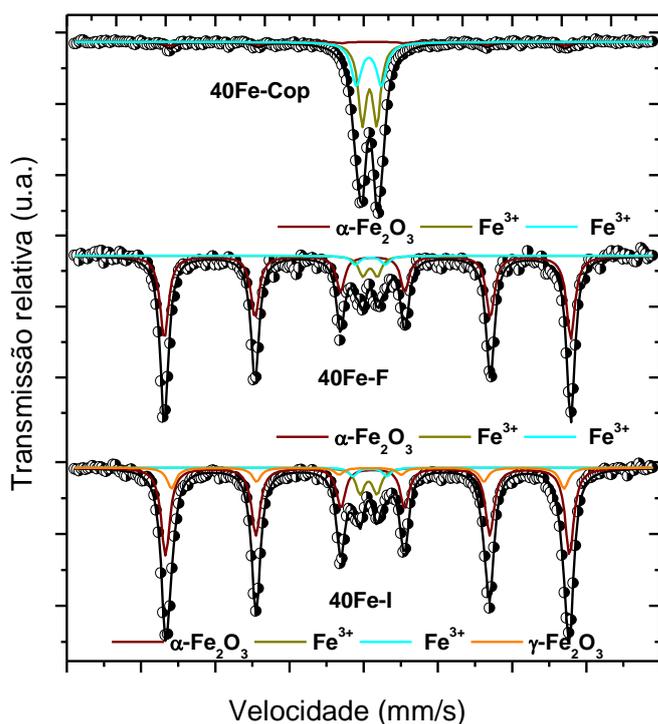


Figura 17. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores calcinados.

Tabela 4. Parâmetros hiperfins dos catalisadores de ferro calcinados

Amostra	Fase	IS (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	QS (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	H (T) $\pm$ (0,5 T)	Área relativa $\pm$ (1 %)
40Fe-Cop	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	49,5	8
	$\text{Fe}^{3+}$	0,33	0,58	-	50
	$\text{Fe}^{3+}$	0,31	1,00	-	42
40Fe-F	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	50,9	87
	$\text{Fe}^{3+}$	0,29	0,68	-	9
	$\text{Fe}^{3+}$	0,37	1,37	-	4
40Fe-I	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	50,6	78
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,09	49,2	16
	$\text{Fe}^{3+}$	0,33	0,58	-	9
	$\text{Fe}^{3+}$	0,31	1,0	-	3

A redutibilidade dos materiais foi avaliada pela TPR-H<sub>2</sub> apresentados no Figura 18. Para os catalisadores 40Fe-F e 40Fe-I que contém quantidades expressivas de óxido de ferro (III) os picos centrados entre 350 e 520 são referentes a transição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Em seguida, tem-se picos largos centrados entre 530 e 800 que são referentes a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO. E por fim, na última etapa em temperaturas próxima a 800 °C ocorre a transformação de FeO → Fe metálico (JOZWIAK et al., 2007). Ao comparar os catalisadores de elevada carga metálica (40Fe-I e 40Fe-F) com outros de menor carga metálica na literatura, nota-se que os catalisadores com maior carga metálica sofrem um deslocamento de picos para temperaturas mais altas (PUDUKUDY et al., 2020). Segundo Pudukudy et al., (2020) esse deslocamento de picos pode estar relacionado a deformação das partículas ocasionado pela elevada carga metálica. Observa-se ainda que a existência de diferentes fases de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 16) não tem efeito no perfil de redução da fase ativa do catalisador 40Fe-F e 40Fe-I.

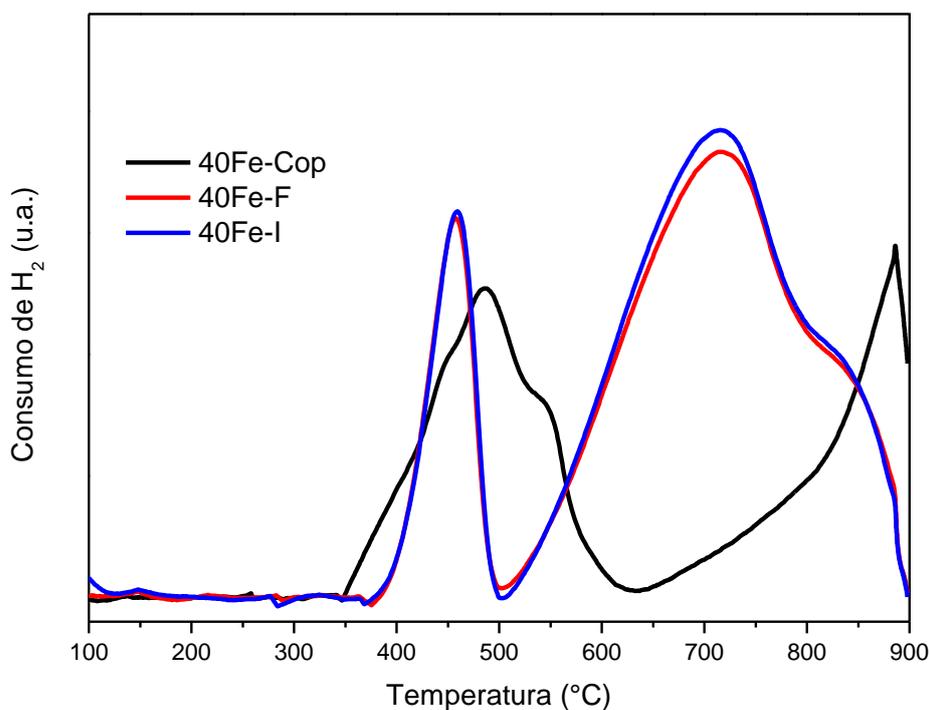


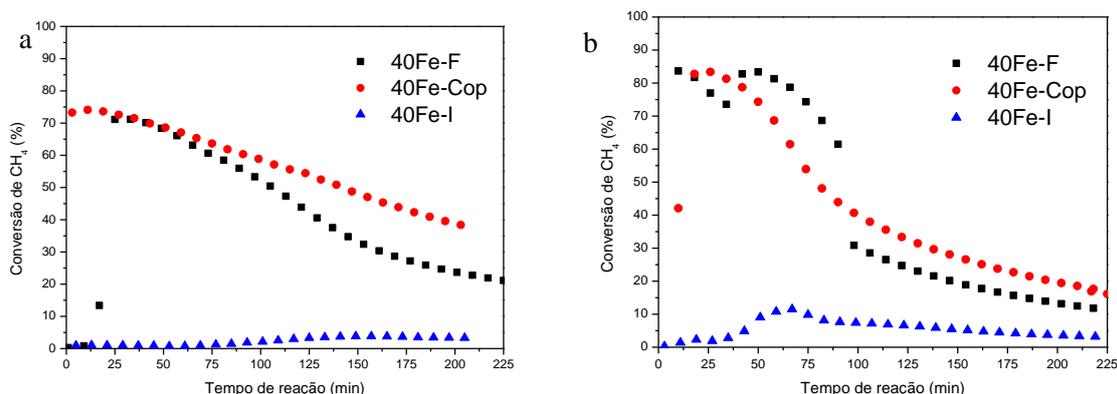
Figura 18. TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores calcinados.

Para o catalisador 40Fe-Cop que contém principalmente Fe<sup>3+</sup> resultante de hematita com comportamento superparamagnético e/ou da substituição isomórfica de Fe<sup>3+</sup> (Tabela 4), observa-se picos entre 400 e 550 °C e outra transição de fase acima de 700 °C. O perfil de TPR-H<sub>2</sub> desse catalisador se assemelha ao de partículas de hematita com comportamento superparamagnético (GERVASINI et al., 2008; XIAO et al., 2012), onde os picos próximo a 450 °C podem estar associados a transformação de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO, enquanto o pico

acima de 700 °C pode estar relacionado a transformação de óxido de ferro a ferro metálico. Entretanto, é possível que parte do  $\text{Fe}^{3+}$  também se encontre nas posições octaédricas da solução sólida e que ocorra a redução e segregação em temperaturas acima de 600 °C (DHARANIPRAGADA et al., 2015). O consumo de  $\text{H}_2$  para cada amostra foi calculado e apresentados na Tabela 3 que seguiu a sequência 40Fe-Cop > 40Fe-I > 40Fe-F.

#### 4.4 Testes catalíticos e caracterização dos materiais de Fe após a reação

Os resultados catalíticos dos catalisadores a base de ferro a 700, 750 e 800 °C estão representados na Figura 19. Pode-se observar uma forte influência dos métodos de síntese e da temperatura na atividade e estabilidade do material. Os catalisadores 40Fe-F e 40Fe-Cop atingiram conversões máximas de  $\text{CH}_4$  de 75% nos primeiros 30 minutos de reação a 700 °C seguido por uma queda gradual, alcançando conversões de 38% e 20% após 200 minutos, respectivamente. Nesse mesmo patamar de temperatura o catalisador 40Fe-I foi pouco ativo e atingiu 3% de conversão. A 750 °C, os catalisadores 40Fe-Cop e 40Fe-F atingiram conversões iniciais de no máximo 85% na primeira meia hora de reação e após 1 h sofreu um decréscimo rápido na conversão e alcançou 14% após 200 minutos. Enquanto o catalisador 40Fe-I apresentou uma conversão de aproximadamente 10% após 1 h. Na temperatura de 800 °C, os materiais 40Fe-Cop e 40Fe-F tiveram conversões de 90% nos primeiros minutos e um drástico declínio na atividade catalítica. Dentre os patamares de temperatura estudados, o catalisador 40Fe-I foi mais ativo a 800 °C, alcançando 27% de conversão. A menor atividade catalítica obtida pelo catalisador impregnado indica que parte do ferro não foi ativado durante a reação, devido a inserção e obstrução dos poros do suporte pela fase ativa. Durante os testes de DCM representado na Figura 19 não foi detectado outro gás além de  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .



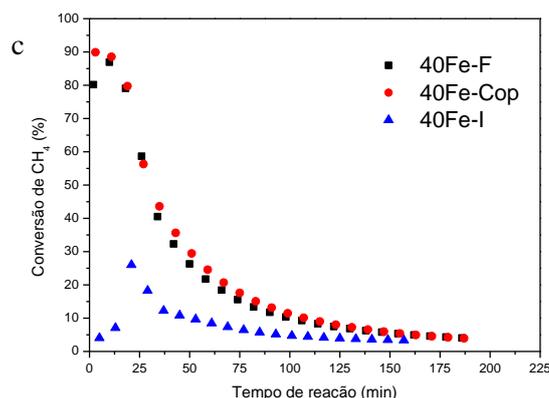


Figura 19. Conversão de CH<sub>4</sub> dos catalisadores em função do tempo à (a) 700, (b) 750 e (c) 800 °C.

A produção de nanofilamento de carbono na DCM pode acontecer em três etapas: período de indução, estado estacionário e desativação. O período inicial, comumente denominado período de indução, é geralmente caracterizado por um rápido aumento na atividade (VILLACAMPA et al., 2003). Este estágio inicial é associado à migração e saturação de carbono e a reconstrução de metal (SHAIKHUTDINOV; ZAIKOVSKII; AVDEEVA, 1996). Nessa etapa, a formação de grandes partículas de metal é favorecida. Em seguida, tem-se o segundo estágio de reação chamado de estado estacionário, onde as partículas metálicas promovem a formação das camadas de carbono e alongamento das nanofibras. Por fim, a desativação do catalisador pode ser atribuída a diversos fatores, como o encapsulamento do metal pelo carbono, sinterização das partículas metálicas, e fragmentação das partículas metálicas em unidades menores que não são ativas (AVDEEVA et al., 1996). Em geral, pode-se observar na Figura 19 que os catalisadores apresentaram o período de indução e desativação bem claros, contudo, o período de estabilidade foi muito curto, sugerindo que o crescimento das nanofibras foram rapidamente interrompidas pela desativação da fase metálica.

A Tabela 5 apresenta a produção de carbono após a reação em diferentes temperaturas. O cálculo da quantidade de carbono foi feito a partir da diferença da massa do catalisador antes e após a reação com o auxílio de uma balança semi analítica, que variou entre 7,6 e 0,05 gramas de carbono por grama de catalisador ou 11,8 e 0,07 gramas de carbono por grama de ferro. Os catalisadores que se mantiveram ativos por um período de tempo maior ao longo da reação (Figura 19) foram os que mais geraram carbono, conforme observado para os catalisadores preparados pelo método de coprecipitação e fusão com reação DCM a 700 °C. Isso indica que uma desativação gradual para esses catalisadores a 700 °C possibilitou um maior crescimento nas nanoestruturas de grafite. Entretanto, a desativação rápida dos catalisadores 40Fe-Cop e

40Fe-F a 800 °C e baixa atividade do catalisador 40Fe-I resultaram em quantidades poucas expressivas de material carbonáceo.

Tabela 5. Produção de carbono após DCM em diferentes temperaturas para os catalisadores de Fe.

Catalisador	Quantidade de carbono formado					
	700 °C		750 °C		800 °C	
	(g-C/g-cat)	(g-C/g-Fe)	(g-C/g-cat)	(g-C/g-Fe)	(g-C/g-cat)	(g-C/g-Fe)
40Fe-Cop	7,62	11,83	4,33	6,72	2,92	4,53
40Fe-F	5,68	9	4,26	6,75	2,60	4,12
40Fe-I	0,05	0,07	0,50	0,73	0,62	0,9

A estrutura cristalina dos catalisadores após a reação a 800 °C está representada na Figura 20. Os catalisadores contêm a fase do suporte alumina, grafite, Fe<sub>3</sub>C e a fase metálica de ferro ( $\alpha$ -Fe e/ou  $\gamma$ -Fe). Através do DRX observa-se que o as espécies de ferro foram completamente reduzidas a fase metálica e encapsuladas por camadas de grafite.

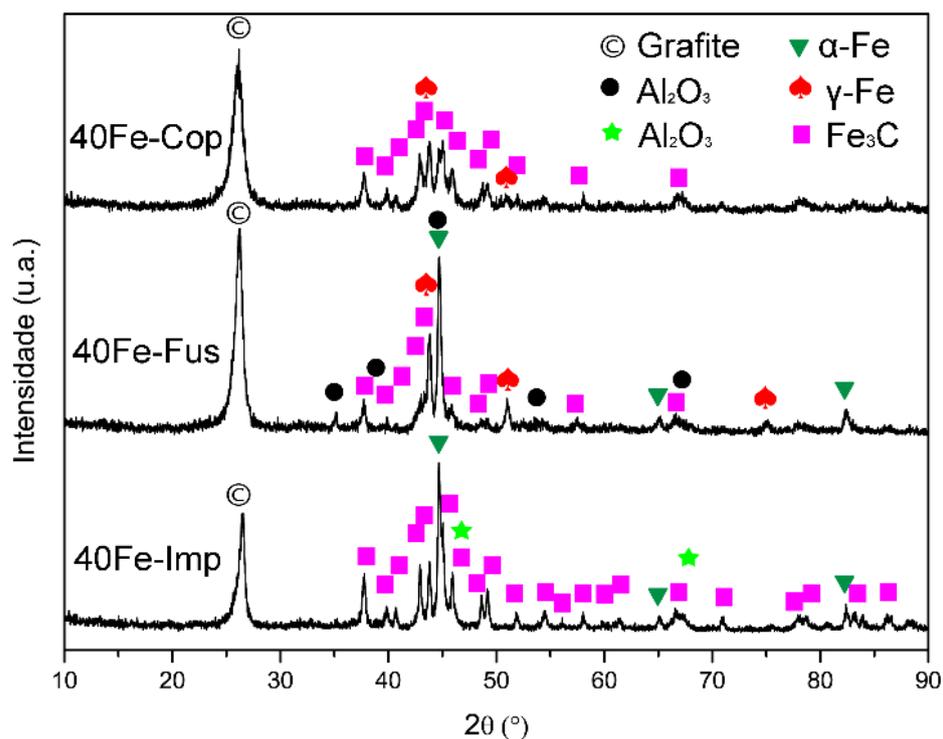


Figura 20. Difratoograma de raios-X das amostras após reação DCM a 800 °C.

Para maior compreensão dos componentes da fase ativa de ferro existentes após a reação a 800 °C, foi também aplicado a espectrometria de Mössbauer nos catalisadores usados de 40Fe-Cop, 40Fe-F e 40Fe-I. Os espectros e parâmetros hiperfinos das amostras após a DCM são mostrados na Figura 21 e Tabela 6. Os espectros foram ajustados com um conjunto de dois

sextetos associados às fases magnéticas de  $\text{Fe}_x\text{C}_y$  ( $x=2,3$  e  $y= 5$  e  $7$ ) e  $\text{Fe}^0$  ( $\alpha\text{-Fe}$ ). Além dos sextetos as amostras 40Fe-Cop e 40Fe-F apresentaram um singteto que foi associado a solução sólida  $\gamma\text{-Fe(C)}$ , conforme descrito na literatura (BENAICHOUBA; P.; J.C., 1995).

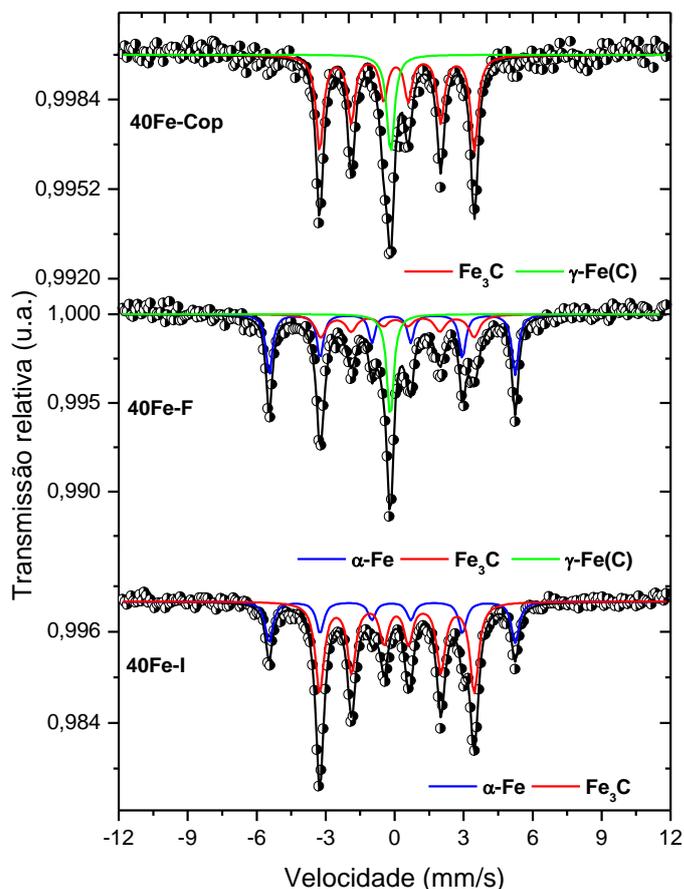


Figura 21. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores de Fe após reação DCM a 800 °C.

Tabela 6. Parâmetros hiperfinos dos catalisadores de Fe após DCM a 800 °C.

Amostra	Fase	IS (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	QS (mm/s) $\pm$ (0,05 mm/s)	H (T) $\pm$ (0,5 T)	Área relativa $\pm$ (1 %)
40Fe-Cop	$\text{Fe}_x\text{C}_y$ ( $x=2,3$ e $y= 5$ e $7$ )	0,18	0,04	20,8	80
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	20
40Fe-F	$\text{Fe}_x\text{C}_y$ ( $x=2,3$ e $y= 5$ e $7$ )	0,17	0,06	20,6	42
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	18
	$\alpha\text{-Fe}$	0,0	0,0	33,1	40
40Fe-I	$\text{Fe}_x\text{C}_y$ ( $x=2,3$ e $y= 5$ e $7$ )	0,18	0,02	20,8	74
	$\alpha\text{-Fe}$	0,0	0,0	33,1	26

As fases detectadas tanto no DRX como no Mössbauer evidenciam que as espécies de óxido de ferro (III) e de  $\text{Fe}^{3+}$  foram completamente transformadas em  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Fe}$  ou carbeto de ferro. De acordo com a literatura, as diferentes formas alótropas do ferro metálico,  $\alpha\text{-Fe}$  e  $\gamma\text{-Fe}$ , surgem de acordo com o tamanho de cristalito do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (TAKENAKA; SERIZAWA; OTSUKA, 2004) e a concentração (WIRTH et al., 2012). Já o carbeto de ferro é o produto da reação entre o ferro metálico e o carbono formado na decomposição do metano (ZHOU et al., 2017).

A Figura 22 mostra as imagens de MEV das amostras após a reação DCM. Conforme indicado nas imagens, os materiais 40Fe-F e 40Fe-Cop foram capazes de gerar nanofibras de carbono extensas e em quantidades significativas, enquanto que no catalisador 40Fe-I foi visualizado apenas filamentos de carbonos curtos e partículas metálicas recobertas por uma fina camada de carbono.

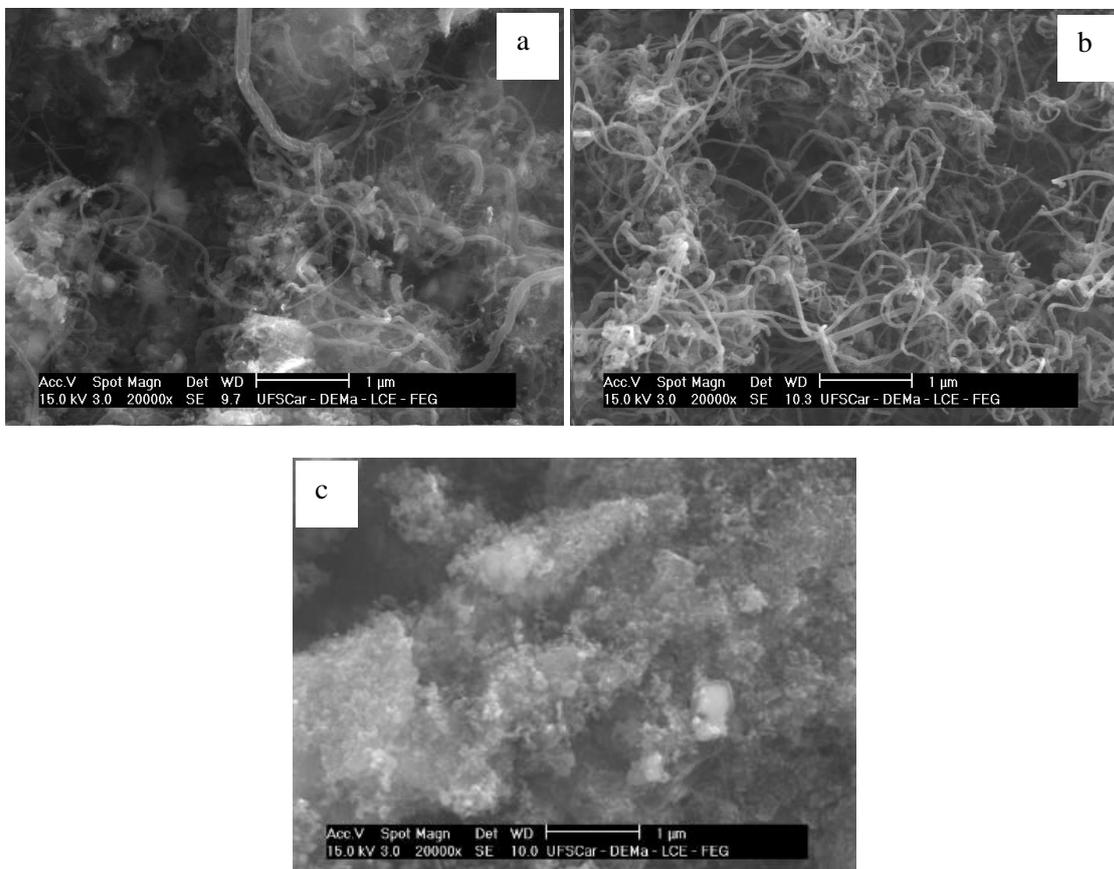
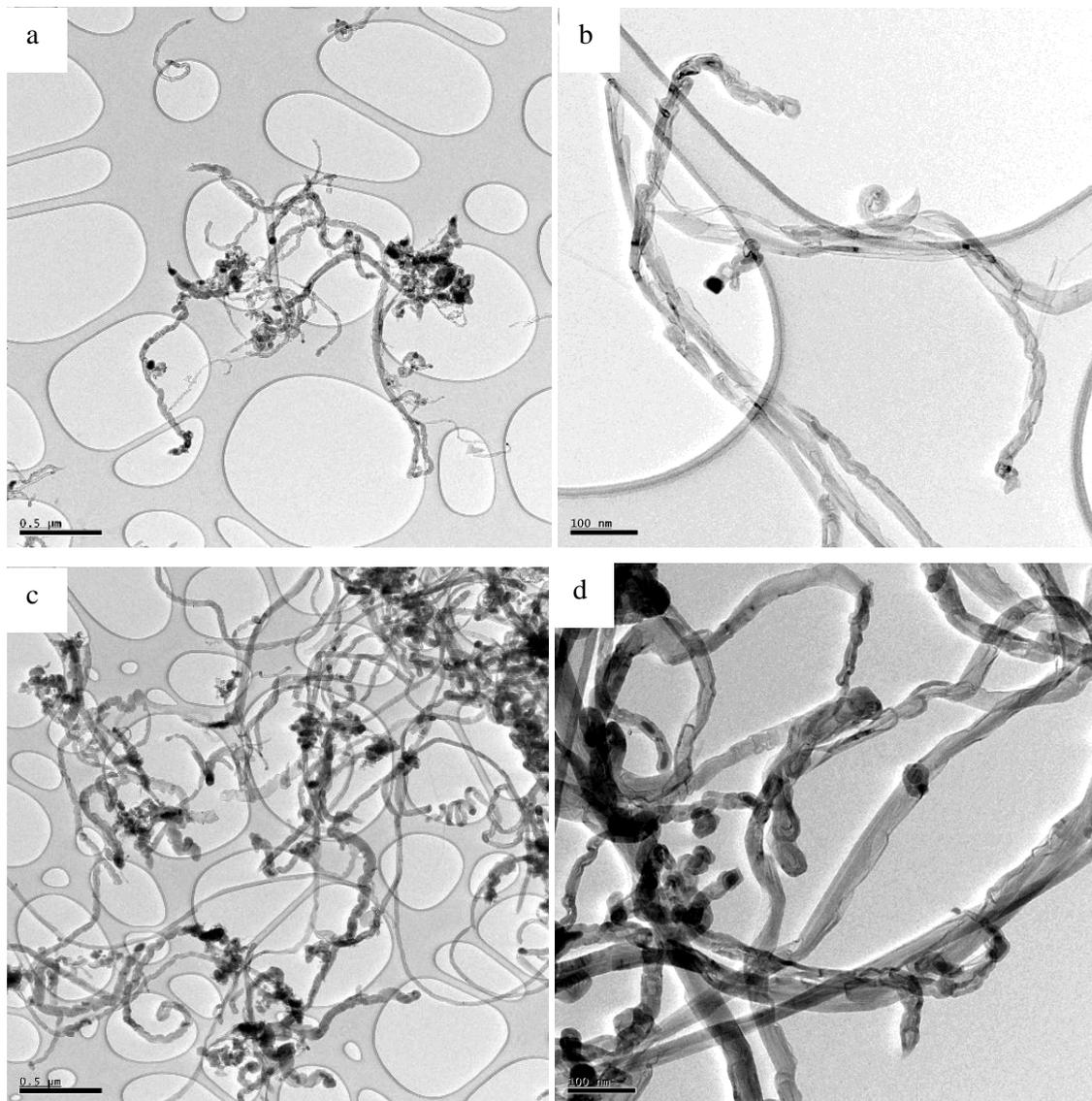


Figura 22. Micrografias de MEV das amostras (a) 40Fe-F, (b) 40Fe-Cop e (c) 40Fe-I após a DCM.

A Figura 23 mostra as imagens de MET das amostras após a reação DCM a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para os catalisadores usados 40Fe-F e 40Fe-Cop, a morfologia de nanofibra de carbono depositado é do tipo “bambu” ou do tipo “corrente” (ERMAKOVA et al., 2001), onde nanopartículas de ferro se localizam ao longo da nanofibra de carbono e em suas extremidades. O diâmetro das nanofibras de carbono dos catalisadores 40Fe-F e 40Fe-Cop foram  $31,5 (\pm 0,5)$

nm e  $40,9 (\pm 0,7)$  nm, respectivamente. O catalisador 40Fe-I usado não promoveu o crescimento das nanofibras de carbono e apresentam apenas partículas metálicas encapsuladas por camadas de grafite.



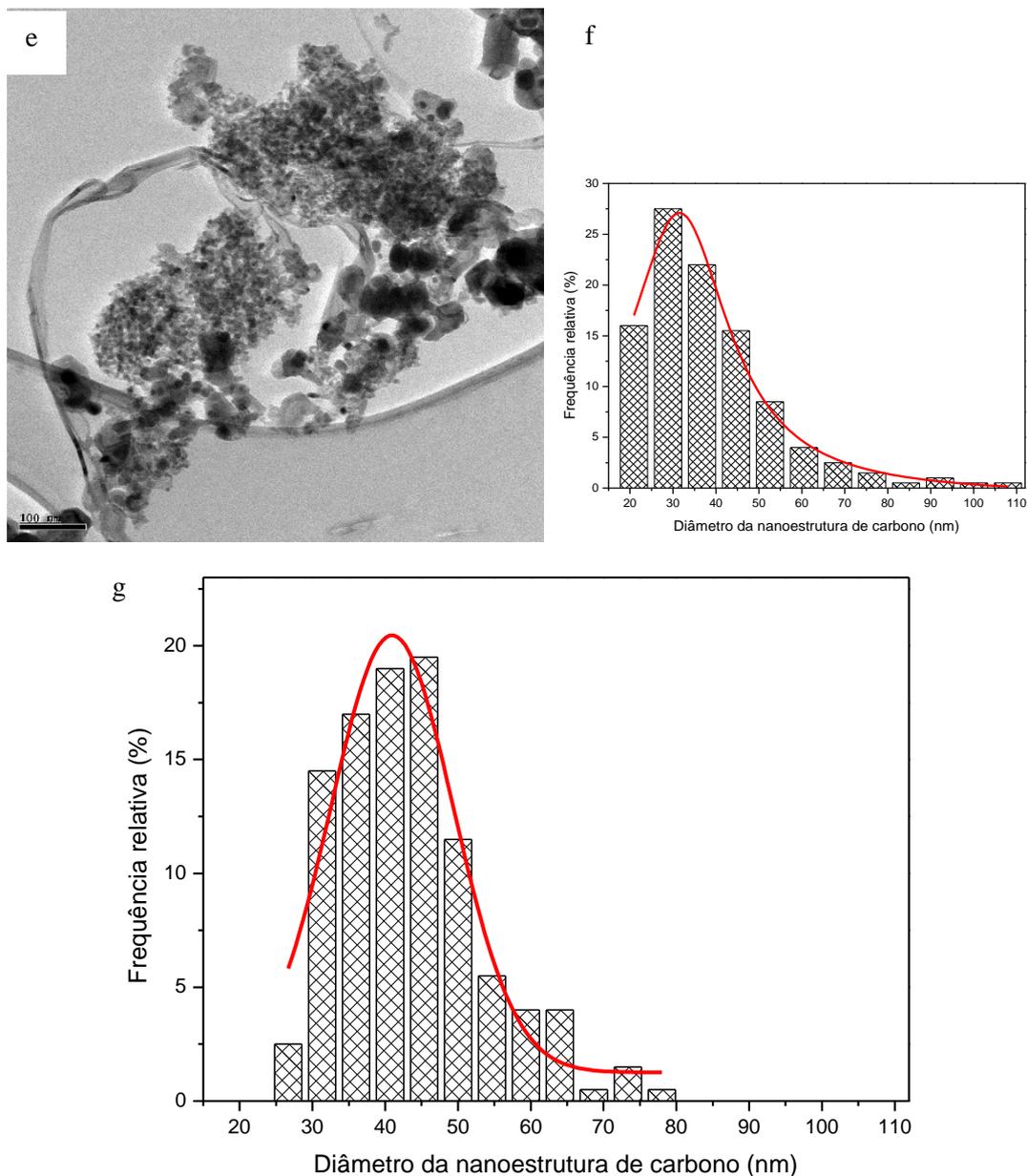


Figura 23. Micrografias de MET das amostras (a-b) 40Fe-F, (c-d) 40Fe-Cop e (e) 40Fe-I após DCM e distribuição de tamanho de diâmetro das nanofibras de carbono da amostra (f) 40Fe-F e (g) 40Fe-Cop.

O mapeamento de elemento e os dados de EDS da Figura 24 revelam que a composição do ponto 1 e 2 são as mesmas de 87% de Fe e 13% de O e no ponto 3 é de 71% de Fe e 29% de O. Em ambos não foram identificados o elemento alumínio, o que indica que somente a fase metálica foi arrastada do suporte durante o crescimento da nanofibra.

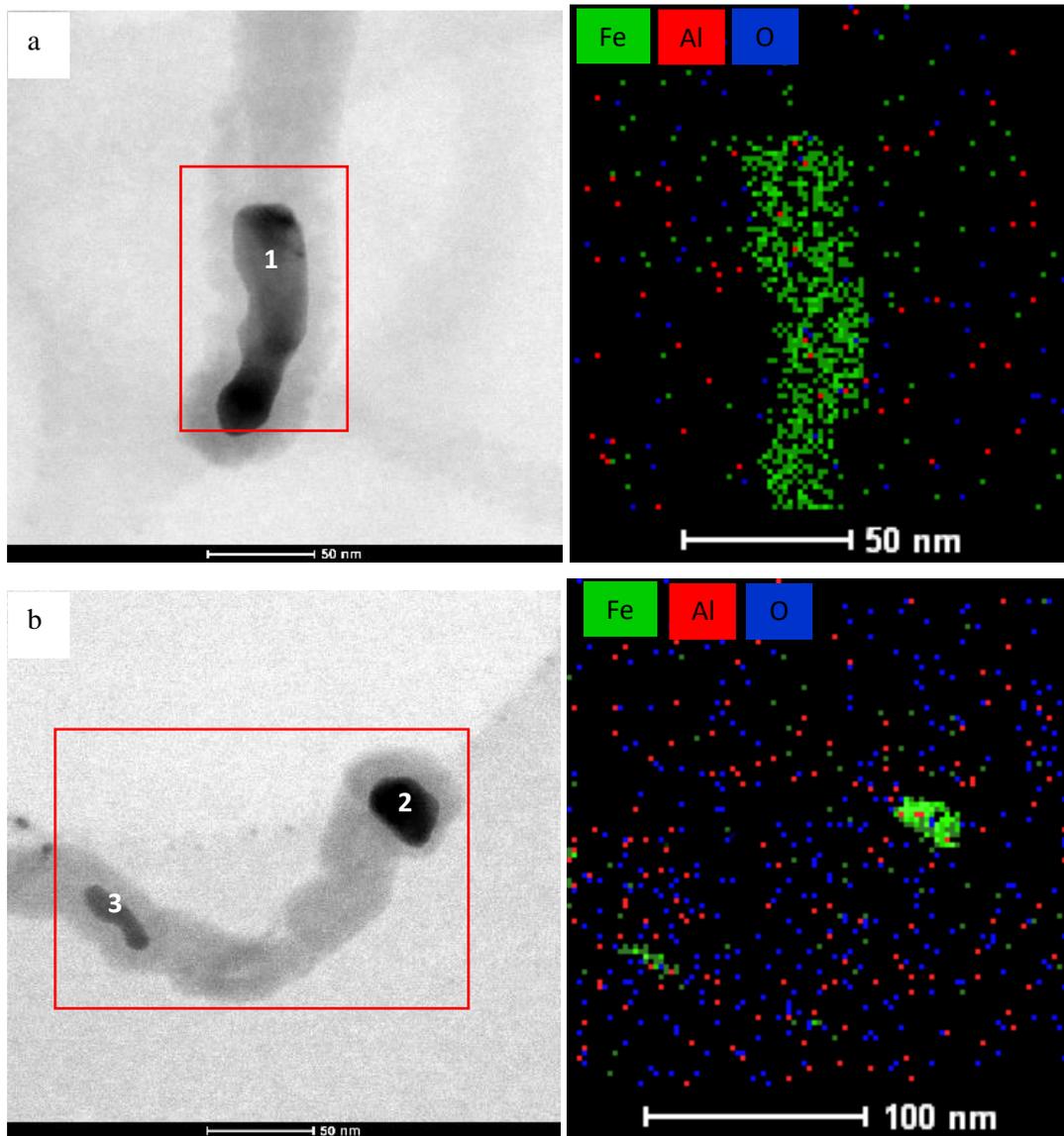


Figura 24. Mapeamento de elemento acoplado ao MET dos catalisadores usados (a) 40Fe-Cop e (b) 40Fe-F.

O ferro encapsulado nas nanofibras tem formato esférico ou cilíndrico. Para identificar o tipo de espécie de ferro presente na extremidade da partícula, imagens de alta resolução de microscopia foram obtidas para o catalisador usado 40Fe-F. Na imagem de alta resolução de microscopia eletrônica da Figura 25 foram detectados os planos (111) do  $\alpha$ -Fe e (002) do grafite paralelos entre si que correspondem a distância interplanares de 0,16 nm e 0,34 nm, respectivamente. Segundo He et al. (2011) as nanopartículas de  $\alpha$ -Fe são capazes de promover nanofibras de carbono mais longas do que as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

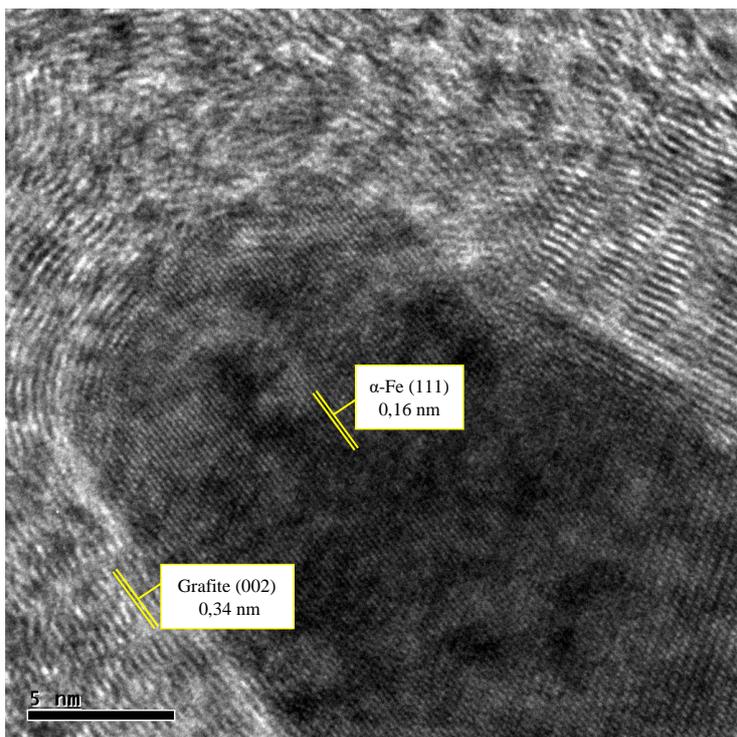
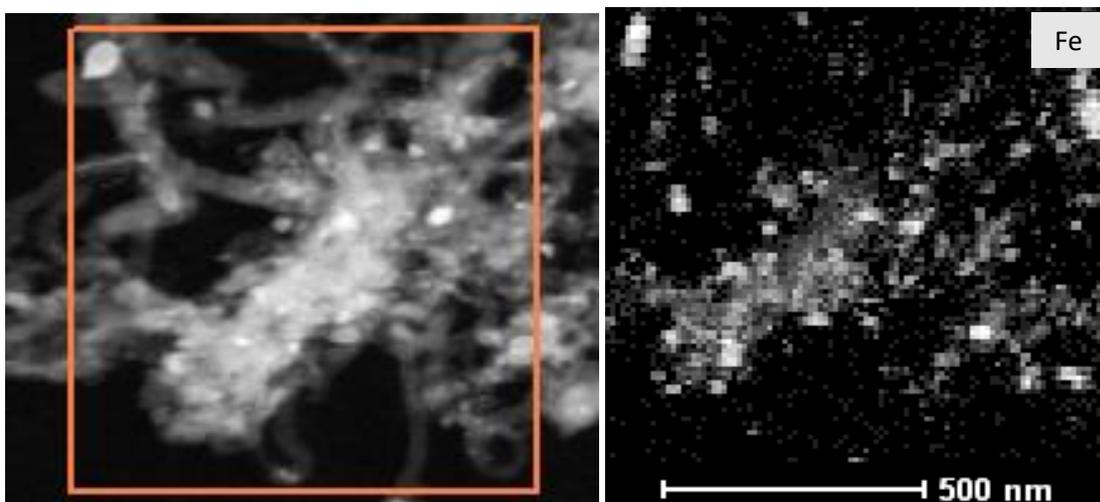


Figura 25. Imagens de alta resolução de MET da interface de camadas de grafeno e da fase ativa do catalisador usado 40Fe-F.

Para localizar o suporte de alumina na catalisador 40Fe-F após a reação, foi realizado o mapeamento de elementos que está representado na Figura 26. Observa-se que o Fe está localizado nas extremidades e dentro das nanofibras de carbono conforme visto Figuras 23 e 24, enquanto que o Al e O estão presentes majoritariamente nos aglomerados grandes junto ao Fe remanescente, o que corrobora com o que foi sugerido anteriormente na literatura de que o Al e O não são arrastados para o interior do filamento (SNOECK; FROMENT; FOWLES, 1997).



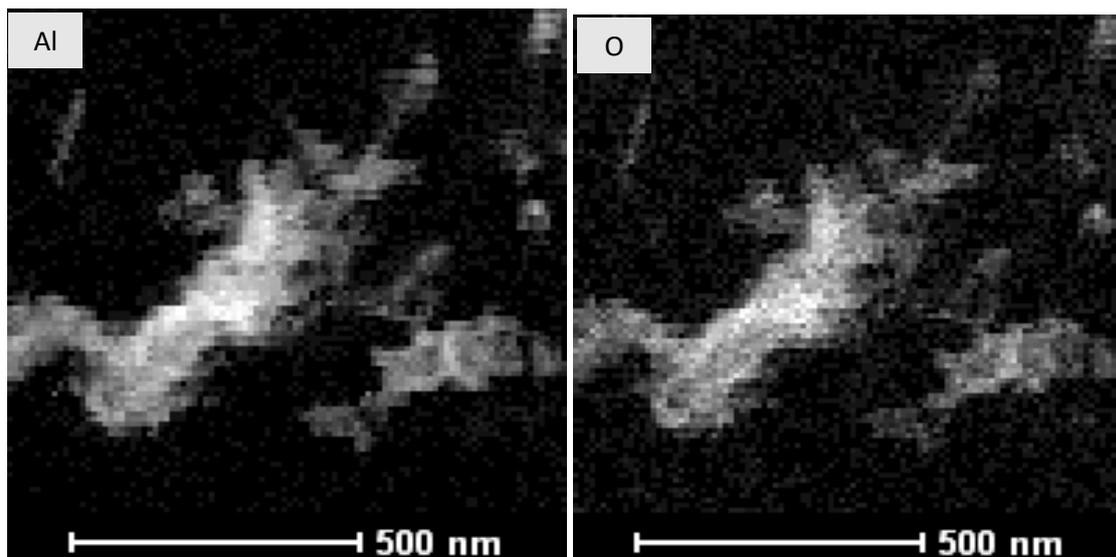


Figura 26. Mapeamento de elemento acoplado ao MET do catalisador usado 40Fe-F.

A espectroscopia Raman é uma ferramenta útil para obter informações sobre as estruturas cristalinas e moleculares de materiais carbonáceos. Os espectros de Raman das nanoestruturas de carbono formadas sobre os catalisadores são apresentados na Figura 27. Nos espectros de Raman de primeira ordem ( $1100$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) dos materiais, é possível observar as bandas características de grafite desordenada D e G em  $1350$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. A banda G é comumente associada a um modo de vibração de rede gráfitica ideal com simetria  $E_{2g}$ . Já a banda D está relacionada à desordem estrutural da rede gráfitica com simetria  $A_{1g}$ . A segunda ordem ( $2500$ - $3300\text{ cm}^{-1}$ ) do espectro é o resultado de sobretons e combinações das bandas de primeira ordem, e para os materiais estudados foram observadas bandas em aproximadamente em  $2700\text{ cm}^{-1}$ , que são atribuídos ao primeiro sobreton de bandas em  $1350\text{ cm}^{-1}$ . A banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) é característica de estruturas com poucos e múltiplas camadas de grafeno e grafite. A razão  $I_D/I_G$  obtido a partir dos espectros de Raman é comumente utilizado em materiais carbonáceos para verificar a quantidade de defeitos na estrutura do carbono. Os valores de  $I_D/I_G$  obtidos a partir dos espectros foram próximos a zero (Tabela 7), o que indica materiais carbonáceos com alto grau de grafitização, ou seja, quantidade de defeitos desprezível (SON et al., 2008).

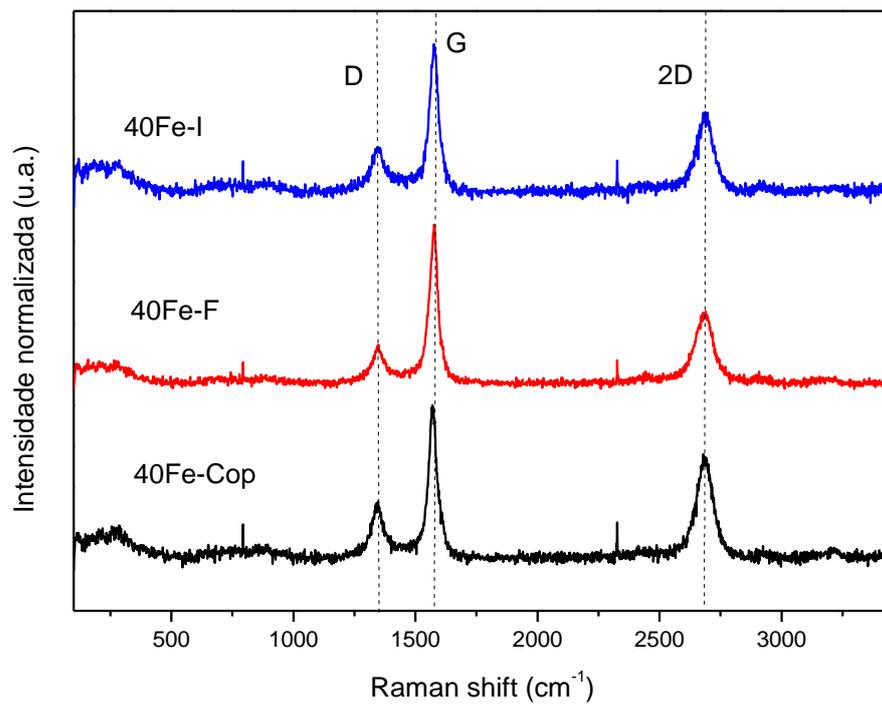


Figura 27. Espectros de Raman dos catalisados usados de ferro após a DCM a 800 °C.

Tabela 7. Parâmetro  $I_D/I_G$  obtido a partir dos espectros de Raman

Catalisador	$I_D/I_G$
40Fe-F	0,27
40Fe-Cop	0,4
40Fe-I	0,37

## **Capítulo 03**

### **Nanofibras de carbono: caracterização e funcionalização**

## 1 INTRODUÇÃO

O carbono é um dos elementos mais abundantes no planeta e na sua forma sólida natural pode ser encontrado em grafitas e diamantes, apresentando propriedades bastante distintas principalmente em termos de dureza e condutividade elétrica. Nas indústrias, o carbono também se destaca como insumo industrial sendo as formas mais comercializadas o negro-de-fumo e carvão ativado. O carvão ativado em geral possui uma elevada área superficial e porosidade, amplamente aplicado na adsorção de produtos químicos e impurezas contidos em gases e líquidos, podendo ser originado a partir de carburização e ativação do carvão, casca de coco, líquidos, resíduos à base de petróleo ou resíduos agrícolas (SERP; MACHADO, 2015). Já o negro-de-fumo é um dos principais constituintes de pneus, tintas, artefatos de borracha, revestimento de condutores elétricos, no qual em geral procura-se resistência a abrasão, pigmentação ao produto, entre outras propriedades. O negro-de-fumo consiste em 97% do elemento carbono e quantidades menores de oxigênio, hidrogênio e enxofre. Sua forma é pouco definida e consiste em grandes aglomerados de carbono (SERP; MACHADO, 2015).

O carbono apresenta uma ampla variedade de estruturas carbonáceas devido aos diferentes tipos de hibridação de átomos de carbono. A configuração eletrônica do carbono no estado fundamental é  $(1s^2)(2s^2 2p_x 2p_y)$ . Os elétrons na camada mais interna de um átomo de carbono constituem no núcleo eletrônico, que é suficientemente compacto para permitir que os elétrons da valência se organizem de forma que a hibridização aconteça, formando assim ligações lineares ( $sp$ ), planares ( $sp^2$ ) ou tetraédricas ( $sp^3$ ) com os demais elétrons vizinhos. As formas mais comuns de carbono para os materiais inorgânicos são  $sp^2$  e  $sp^3$  por razões cinéticas e termodinâmicas. A família  $sp^2$  inclui grafeno, grafite, nanotubos, nanofibras de carbono, fulereno, negro-de-fumo e  $sp^3$  os diamantes. Enquanto que a hibridação  $sp$  é mais rara e inclui o carbono acetilênico linear de estrutura  $-(C\equiv C)_n-$ .

Com o avanço das técnicas de caracterização e das pesquisas, foi possível explorar cada vez mais os nanomateriais carbonáceos e classifica-los quanto a sua dimensão, podendo ir de 0D a 3D. O fulereno é considerado 0D e é composto por uma única camada de grafeno enrolada no formato de uma esfera. O nanotubo e nanofibra de carbono são classificados como 1D e consistem em tubos ou fibras nanométricos construídos por diversas camadas gráficas. O grafeno consiste em uma única camada plana de carbono com configuração 2D, no qual camadas duplas ou de até 10 camadas de grafeno são ainda considerados 2D. Acima de 10 camadas planas de grafeno, são os materiais de grafite com dimensão 3D.

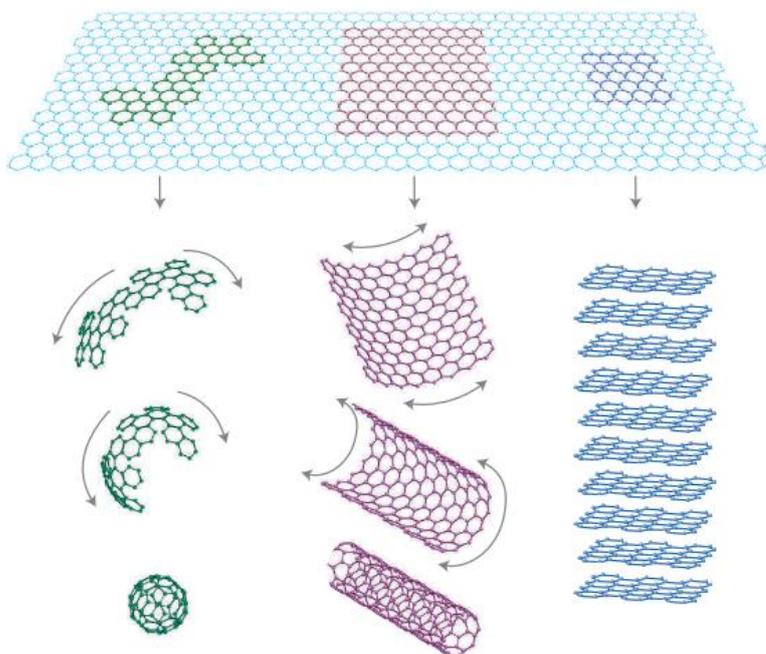


Figura 28. Representação do fulereno em sua forma 0D, nanotubos 1D e paredes empilhadas 3D que tem como base a folha de grafeno. Adaptado de (GEIM A. K., 2007).

### 1.1 Nanofibras e nanotubos de carbono

Nanofibras ou nanotubos de carbono são folhas de grafeno de uma ou mais camadas na forma de tubos ou agulhas com dimensão 1D com ligações do tipo  $sp^2$  com extremidades abertas ou fechadas. Essas estruturas podem ser denominadas de nanofibras e nanotubos de nanotubos de uma única parede (sigla em inglês: single-walled carbon nanotubes, SWCNTs) ou de paredes múltiplas (sigla em inglês: multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs) com distâncias entre as paredes de aproximadamente 0,34 nm. Os diâmetros dos tubos ou fibras podem variar entre 0,8 e 2 nm para as nanoestruturas de única parede, e entre 5 e 100 nm para a de múltiplas paredes.

Na literatura, muitas vezes não há um consenso sobre a distinção entre nanotubos e nanofibras de carbono, entretanto uma possível classificação se refere a angulação dos planos de grafite presentes nas estruturas. As nanofibras de carbono podem ter um ângulo  $\alpha$  variando entre  $180^\circ$  e  $30^\circ$ , e quando esse ângulo é próximo a  $180^\circ$  pode ser denominada nanofibras do tipo plaquetas, já  $\alpha$  variando entre  $150^\circ$  e  $30^\circ$  é chamado de espinha-de-peixe ou bambu. E quando  $\alpha$  for próximo a zero, pode ser classificado com nanotubos.

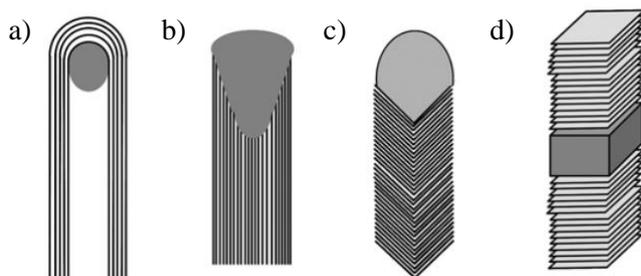


Figura 29. Possíveis nanoestruturas de carbono (a) nanotubos de carbono com vazio em seu interior, (b) nanotubo de carbono completamente preenchido, (c) nanofibras do tipo “espinha de peixe” e (d) nanofibras do tipo plaqueta.

Teoricamente, SWCNTs livres de defeitos podem se comportar como condutores metálicos ou semicondutores, dependendo de orientação das camadas de hexágonos de carbono em relação ao eixo do cilindro. Já os MWCNTs são classificados como metálicos e podem transportar correntes de até  $10^9$  A  $\text{cm}^{-2}$ . As propriedades mecânicas do MWCNT também impressionam podendo chegar a um módulo de elasticidade próximo de 1 TPa e uma resistência à tração de 100 GPa (PENG et al., 2008).

## 1.2 Métodos de Síntese

Em 1991, Iijima (IJIMA, 1991) reportou pela primeira vez a síntese de nanotubos de carbono através do método de evaporação por arco elétrico. Os nanotubos obtidos foram tubos concêntricos com 4 a 30 nm de diâmetro e contendo entre 2 a 50 folhas de carbono grafítico. O método de evaporação por arco elétrico consiste em descargas elétricas entre eletrodos de grafite em um ambiente de elevada temperatura ( $> 1700$  °C) e atmosfera inerte. A câmara é preenchida por plasma onde ocorre a evaporação (sublimação) e condensação de parte dos átomos de carbono na forma de nanotubos sobre o eletrodo negativo. Essa técnica pode produzir nanotubos com baixo grau de defeitos, porém pode ocorrer a formação de outros tipos de nanoestruturas carbonáceas como o fulereno e está limitado a escalas menores de produção devido ao elevado custo de operação.

Iijima utilizou o método de evaporação por arco elétrico que é semelhante ao método de ablação por laser, uma técnica já empregada na síntese de fulereno (BALL, 2001). A ablação por laser também consiste na evaporação de grafite e condensação de átomos de carbono, porém é utilizado como fonte de energia um laser que pode ser de  $\text{CO}_2$  ou Nd:YAG. Em 1985, Kroto e colaboradores relataram pela primeira vez a síntese de fulereno composto por uma única camada de grafeno de 60 ou 70 átomos de carbono na forma esférica e com arranjos hexagonais e pentagonais. Tal técnica permite a síntese de nanotubos de carbono com elevada pureza, porém com um alto custo de operação e equipamento, bem como a baixa taxa de produção,

limitando o aumento de escala (THESS et al., 1996). Guo e colaboradores (1995) sintetizaram nanotubos de paredes simples por essa mesma técnica utilizando grafite e um catalisador contendo Ni e Co sob atmosfera inerte e temperaturas de até 1200 °C. Nesse trabalho foi observado que o método de ablação por laser produz maiores quantidades de nanotubos do que o método evaporação por arco elétrico, porém parte do carbono caracterizado era amorfo.

Além desses métodos, tem-se a deposição química em fase vapor (chemical vapor deposition, CVD) (SUK et al., 2011), que consiste na decomposição ou deposição do precursor de carbono (hidrocarbonetos ou polímeros) na superfície de um substrato ou catalisador em altas temperaturas. O tipo de estrutura, número de camadas gráficas e quantidade de carbono gerado dependem da interação entre a fonte de carbono e o substrato ou catalisador. A grande vantagem desse método é o escalonamento do processo, podendo ser aplicado em larga escala, contudo, o controle das propriedades dos materiais carbonáceos é ainda baixo. Por ser o método mais viável, é um dos mais estudados e muitas dessas pesquisas estão relatadas no capítulo 2.

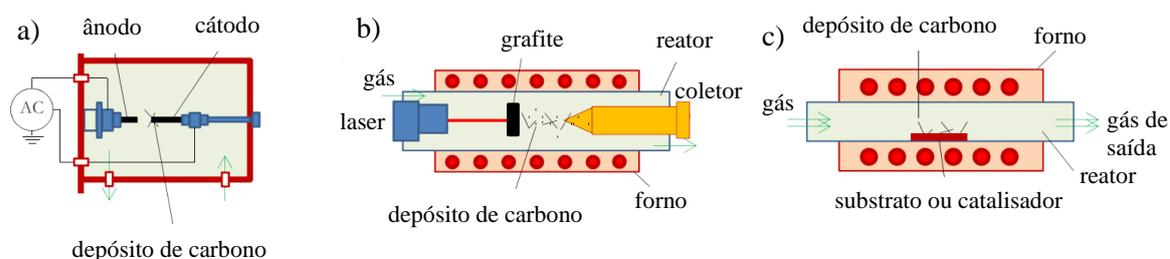


Figura 30. Preparo de nanoestruturas de carbono pelo método de a) evaporação por arco elétrico, b) ablação por laser e c) CVD.

Atualmente, tem-se demonstrações de métodos de síntese desses materiais em escala piloto e larga-escala (RAO et al., 2003; TORRES et al., 2014), porém os processos comerciais ainda são limitados a produção de estruturas de carbono com tamanhos de partículas maiores como o negro de fumo que são grandes aglomerados de carbono. Tradicionalmente, o negro-de-fumo é obtido a partir da decomposição térmica de óleos ricos em hidrocarbonetos dentro de fornalhas. A produção desses materiais carbonáceos em larga escala utilizando gases ricos em hidrocarbonetos como o  $\text{CH}_4$  (gás natural, biogás e biometano) não é comum ainda, porém temos como um atual exemplo a empresa Monolith em Nebraska nos Estados Unidos que é a primeira planta industrial em operação a realizar a decomposição do metano para a produção de negro-de-fumo e  $\text{H}_2$  utilizando um reator de plasma. Segundo a empresa, a produção estimada é de 194.000 toneladas de negro de fumo por ano. O negro de fumo resultante desse processo é aplicado em pneus, borrachas, entre outros, e o  $\text{H}_2$  produzido, por sua vez, é convertido em amônia para ser utilizado como fertilizante (<https://monolithmaterials.com/> acesso 19/07/2021).

De acordo com Keipi, Tolvanen e Konttinen (2018), a viabilidade econômica do processo comercial de DCM seria mais adequada para a produção de H<sub>2</sub> orientada a uma demanda local em pequena ou média escala industrial. E dentre os principais obstáculos a serem superados ainda na viabilização do processo DCM está o valor do carbono do produto gerado. Segundo as estimativas dos autores, para que a DCM fosse competitiva com a reforma a vapor do CH<sub>4</sub>, seria necessário que o carbono produzido fosse valorado em aproximadamente 300 euros a tonelada.

### 1.3 Funcionalização

Estruturas de carbono em geral apresentam baixa afinidade com solventes polares como água e solventes orgânicos devido as interações hidrofóbicas, interações entre os orbitais  $\pi$ - $\pi$  e ligações van der Waals existentes. Dependendo do destino e aplicação, é necessário dispersar esses materiais carbonáceos nesses solventes. Diversas estratégias tem sido empregadas e estudadas para alcançar a solubilização, entre elas processos físicos (ultra-som), tratamento com radiação (UV ou luz visível), tratamentos com compostos inorgânicos (iodo, sódio metálico em amônia líquida, peróxidos e ácidos minerais) e compostos orgânicos (ácidos, sais, polímeros e biomoléculas) (KHARISOV; KHARISSOVA; DIMAS, 2016). Uma das estratégias mais utilizadas para atingir a solubilização do carbono é através da funcionalização dos materiais carbonáceos inserindo grupos carboxílicos (-COOH) em sua superfície através de oxidação química (BERGERET et al., 2008; ROSCA et al., 2005).

Nesse capítulo foi abordado a técnica de oxidação química utilizando o composto inorgânico ácido nítrico para funcionalização do carbono. Posteriormente, foram realizadas as caracterizações após o tratamento com ácido.

De acordo com (KHARISOV; KHARISSOVA; DIMAS, 2016), além da funcionalização, o tratamento com ácido nítrico pode remover metais localizados nas extremidades dos nanotubos e nanofibras de carbono. Contudo, dependendo das condições do tratamento, parte das estruturas das fibras e tubos por ser danificadas e quebradas o que pode também favorecer o surgimento de carbono amorfo. Segundo (ROSCA et al., 2005) uma solubilidade considerável de aproximadamente 30 mg/ml foi obtida após um tratamento com ácido nítrico concentrado por 24 h, porém mais de 60% dos MWCNTs foram perdidos.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo principal deste capítulo foi verificar a funcionalização das nanofibras de carbono e possível retirada do metal utilizando ácido nítrico. Os catalisadores submetidos a etapa de funcionalização foram os catalisadores usados preparados pelo método de coprecipitação (40Ni-Cop e 40Fe-Cop), pois os materiais sintetizados por esse método apresentaram conversão e estabilidade maiores quando comparado as demais técnicas durante a reação DCM.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Funcionalização

Nos experimentos de funcionalização das nanofibras de carbono foram utilizados 0,15 g de catalisador após a reação DCM e 20 ml de ácido nítrico 65% PA sob aquecimento a 110 °C e agitação a 400 rpm, por 6 horas. Após o tratamento, o carbono foi filtrado e seco na estufa a 90 °C. Os catalisadores usados que foram submetidos a essa etapa foram 40Ni-Cop e 40Fe-Cop após a reação a 600 e 800 °C, respectivamente, conforme já descrito no capítulo anterior nos itens 5.1 e 5.3.

### 3.2 Caracterização dos materiais

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS em inglês) foi utilizada para analisar elementos e grupos funcionais que compõe a superfície das paredes das nanofibras. Para essas análises foram utilizados um espectrômetro XPS convencional denominado Scienta Omicron ESCA+ equipado com um analisador hemisférico de alto desempenho (EAC2000) e radiação monocromática  $AlK\alpha$  ( $h\nu = 1486,6$  eV). As condições das análises foram pressão na câmara de vácuo de aproximadamente 10 Pa e temperatura ambiente com resolução dos espectros de 20 eV com 0,05 eV por etapa. Os espectros XPS foram analisados usando o software Casa XPS e a energia de ligação de C 1s (284,5 eV) foi usada para calibração.

As análises de área superficial BET, DRX e MET também foram aplicadas nesse capítulo nas mesmas condições previamente descritas no capítulo 2 item 4.3.

#### 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram realizadas análises de áreas BET para os catalisadores 40Ni-Cop e 40Fe-Cop após a reação DCM e tratamento com ácido. As áreas superficiais após a reação foram 95 e 84 m<sup>2</sup>/g para os catalisadores 40Ni-Cop e 40Fe-Cop, respectivamente. Após o tratamento, foi observado um aumento da área superficial apenas para o catalisador 40Ni-Cop que passou a ter uma área BET de 125 m<sup>2</sup>/g (aumento de 19%), enquanto que o catalisador 40Fe-Cop não sofreu alteração e apresentou uma área BET final de 83 m<sup>2</sup>/g. Esses resultados indicam que possivelmente parte do metal localizado nas extremidades das nanofibras de carbono do catalisador 40Ni-Cop usado (Figura 11) foi removida no tratamento com ácido, ocasionando um aumento da área. Entretanto, em termos de área superficial o mesmo efeito não foi detectado para o catalisador 40Fe-Cop usado.

Para verificar as fases presentes após a funcionalização, foram realizadas análises de DRX e os difratogramas estão apresentados na Figura 31. No material 40Ni-Cop é notável uma ausência de picos característicos do metal níquel após a oxidação com ácido, o que indica que grande parte do metal foi consumido durante o tratamento. Contudo, no material 40Fe-Cop funcionalizado foi observado apenas um aumento na intensidade do pico característico do grafite e diminuição das fases a base de ferro, o que pode indicar uma retirada de parte do conteúdo de ferro e conseqüentemente um aumento na quantidade de carbono. Tal resultado corrobora com as análises de área superficial, nas quais o aumento da área BET da amostra 40Ni-Cop após o tratamento com ácido pode estar relacionado com a remoção do metal das extremidades das nanofibras.

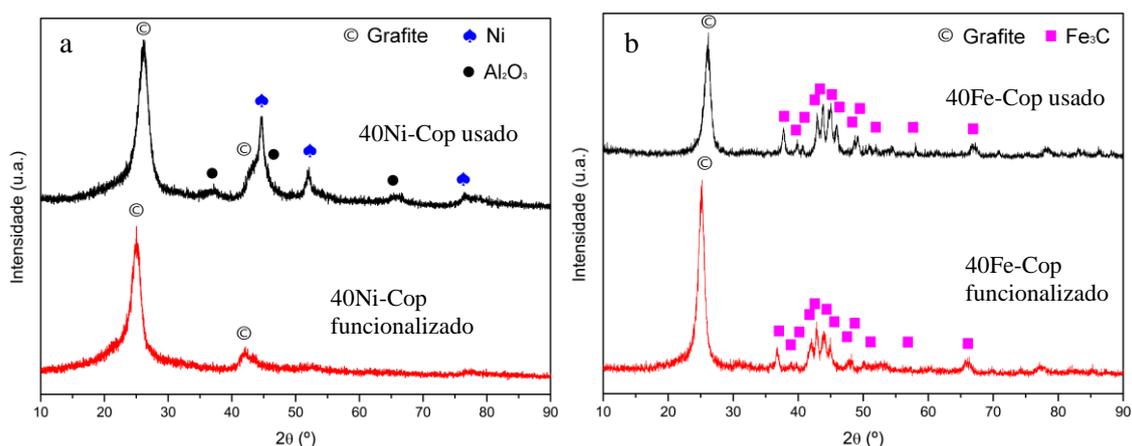


Figura 31. Difratogramas de raios-X das amostras (a) 40Ni-Cop e (b) 40Fe-Cop após a DCM e tratamento com ácido nítrico.

A Figura 32 apresenta as micrografias de MET após a oxidação com ácido e é observado que parte das extremidades dos materiais 40Ni-Cop e 40Fe-Cop funcionalizado encontram-se aberta e sem presença de metal, porém partículas de ferro permaneceram ao longo

da fibra para o material 40Fe-Cop. As imagens de MET estão de acordo com o que foi observado nas análises de BET e DRX, no qual uma quantidade significativa de níquel metálico foi eliminado das pontas das nanofibras de carbono resultando em uma maior porosidade do material.

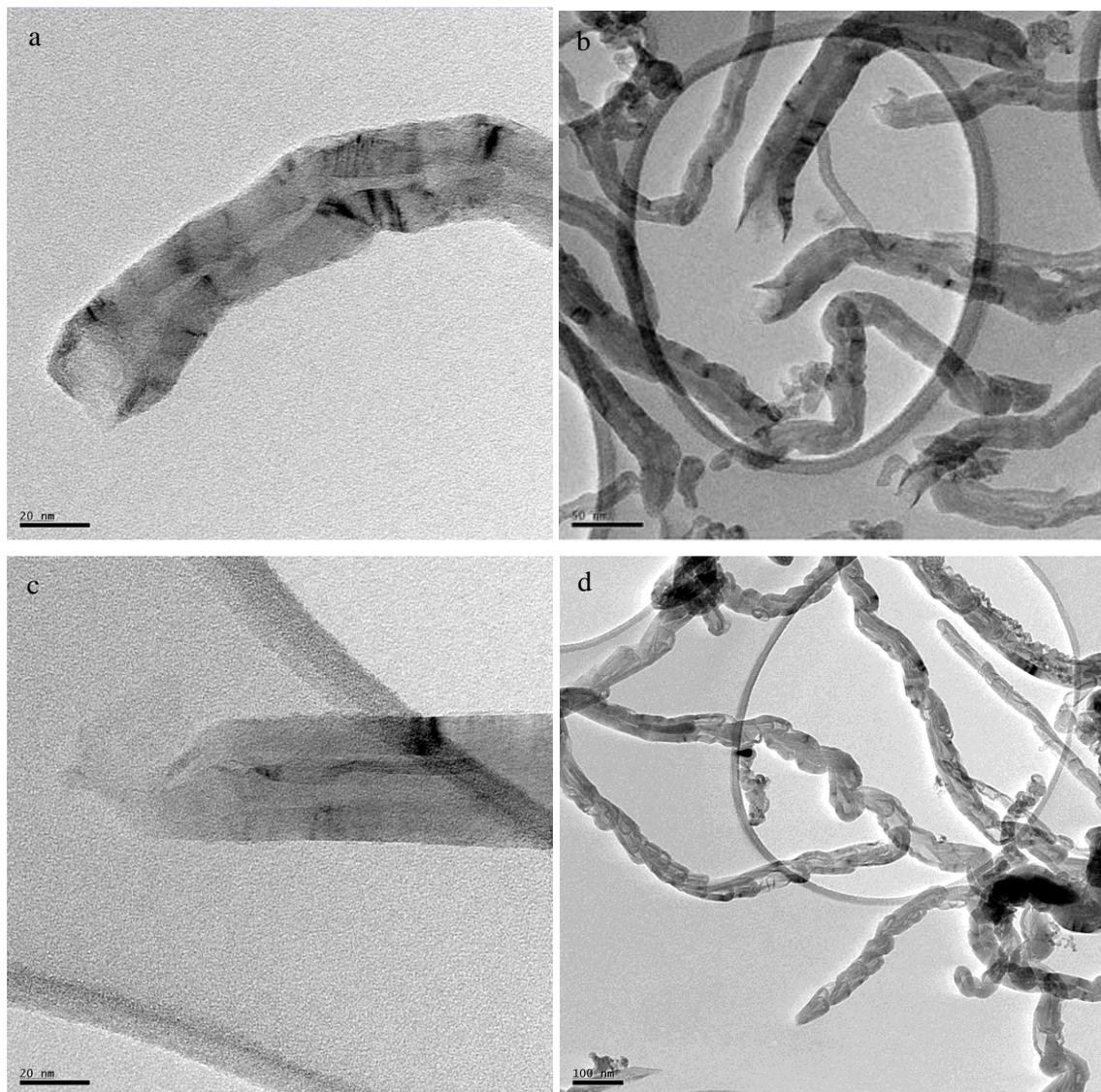


Figura 32. Micrografias de MET da amostra 40Ni-Cop (a e b) e 40Fe-Cop (c e d) após tratamento com ácido.

O espectro de *survey* XPS das amostras 40Ni-Cop e 40Fe-Cop usados e tratamento com ácido estão representadas na Figura 32, onde foram observados dois picos principais C1s e O1s, com energia de ligação próximas a 284 e 533 eV, respectivamente. Além desses picos, o espectro do 40Fe-Cop após o tratamento com ácido mostra um pico adicional em 400 eV atribuído ao N1s, que deve estar relacionado ao tratamento realizado com ácido nítrico. O surgimento do pico N1s já havia sido observado em outros trabalhos que submeteram nanotubos de carbono sob agitação a 400 rpm em uma solução com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> em temperatura

ambiente por 6h (FERREIRA et al., 2016). Esses resultados sugerem que a superfície é constituída apenas por carbono e que o oxigênio observado pode ser resultado de defeitos ou adsorção de moléculas como O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (FERREIRA et al., 2018).

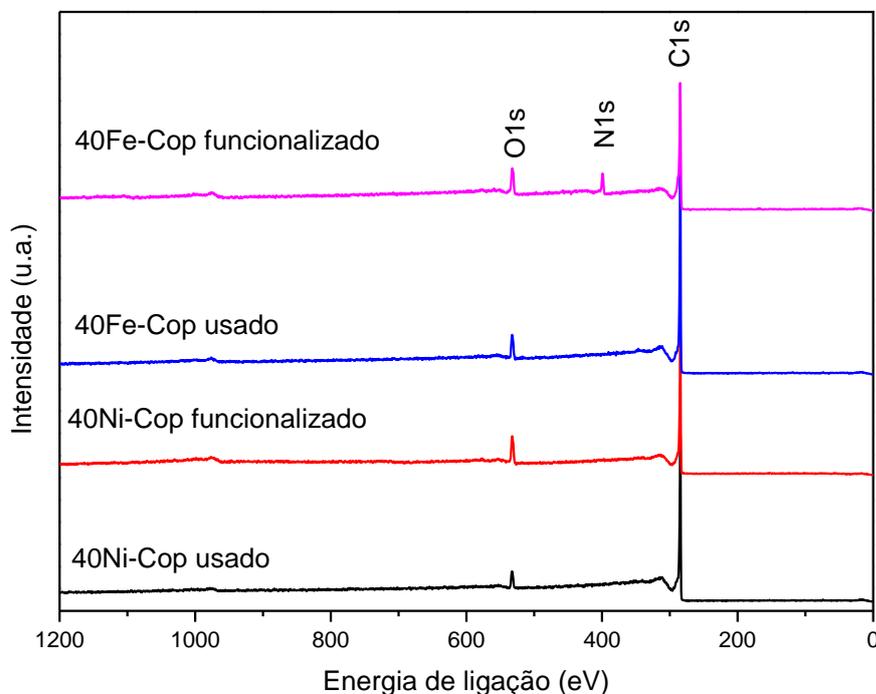


Figura 33. Espectros de *survey* XPS dos catalisadores 40Ni-Cop e 40Fe-Cop usados e após o tratamento com ácido nítrico

A Figura 34 apresenta a banda C1s dos materiais onde foi realizado a deconvolução e ajuste dos picos para a identificação dos grupos funcional na superfície nessa região. Em todos os materiais foram observados picos na banda em 284,5eV referentes a  $sp^2$  (C-C, C=C, C-H), em 285,6 eV relacionados a C-O, em 286,8 ligados a C=O, em 288,8 referentes ao grupo O-C=O, e em 291 atribuídos a banda satélite  $\pi-\pi^*$ . No material 40Fe-Cop após a funcionalização, foi observado ainda um pico extra em 287,5 eV que pode estar atribuído ao grupo funcional C-N, proveniente do tratamento com ácido nítrico. A Tabela 8 mostra a posição e porcentagem mássica de cada um dos grupos detectados. De acordo com os ajustes, houve uma diminuição dos grupos  $sp^2$  C-C e aumento dos grupos oxigenados (como C=O e O-C=O) e nitrogenado (C-N) após a oxidação, o que demonstra que grupos funcionais contendo oxigênio foram efetivamente introduzidos e ancorados na superfície das nanofibras. Outros autores relataram funcionalizações semelhantes a essas para nanotubos de carbono comerciais (FERREIRA et al., 2016).

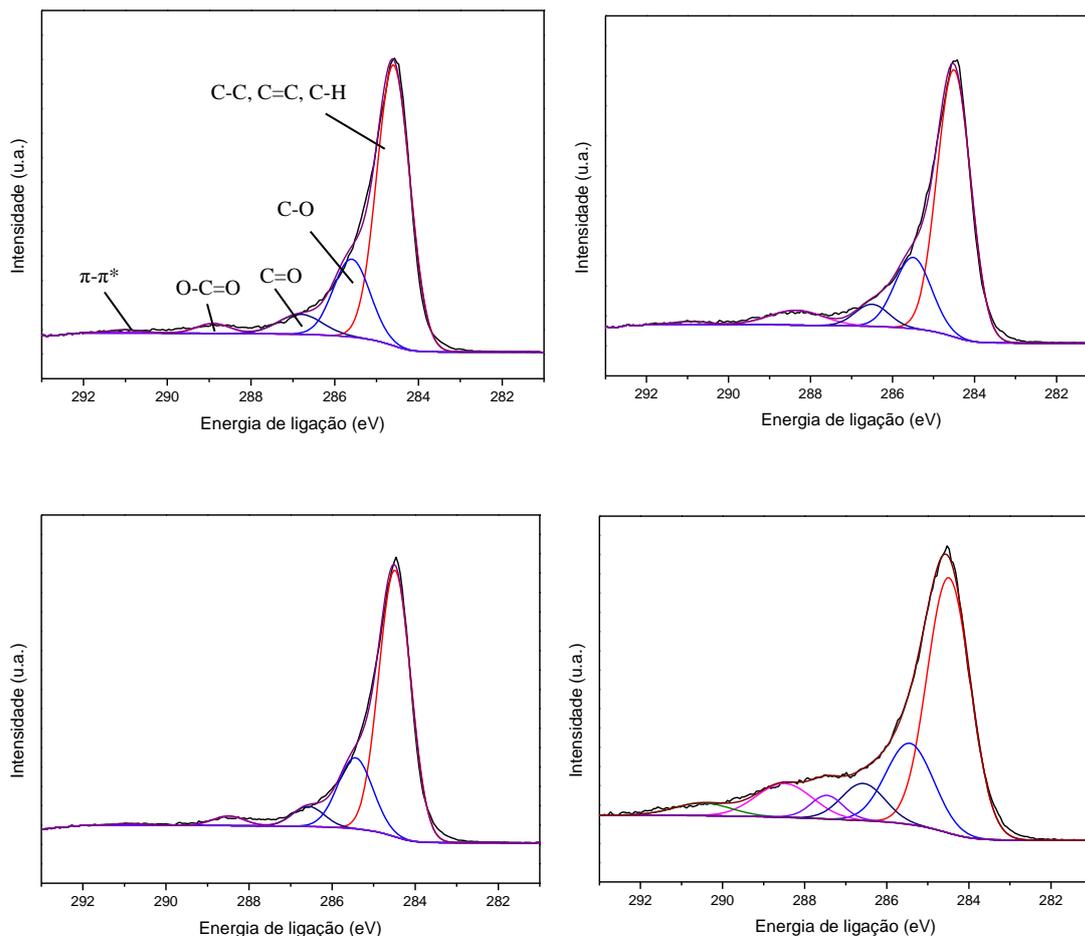


Figura 34. Deconvolução do espectro XPS na região do C1s para a amostra 40Ni-Cop e 40Fe-Cop usada e após a funcionalização.

Tabela 8. Composição da superfície dos materiais 40Ni-Cop e 40Fe-Cop após a DCM e funcionalização determinados pela deconvolução do pico C1s.

Grupo	40Ni-Cop		40Ni-Cop funcionalizado		40Fe-Cop		40Fe-Cop funcionalizado	
	Banda	% (m/m)	Banda	% (m/m)	Banda	% (m/m)	Banda	% (m/m)
C-C, C=C,								
C-H	284,6	69,1	284,5	67,7	284,5	70,9	284,5	55,4
C-O	285,6	21,1	285,5	19,9	285,4	20,7	285,4	19,4
C=O	286,8	6,6	286,5	5,6	286,6	5,3	286,6	8,1
C-N	-	-	-	-	-	-	287,5	4
O-C=O	288,9	2,4	288,4	6	288,5	2,6	288,5	9,5
$\pi$ - $\pi^*$	291	0,8	290,9	0,8	290,9	0,5	290,5	3,6

## **Capítulo 04**

### **Conclusões**

## 1 CONCLUSÕES

As amostras de Ni-Al preparadas pelo método de coprecipitação apresentaram partículas com tamanhos de aproximadamente 3 nm que permitiram maior exposição da fase ativa e conduziram a maior estabilidade e atividade durante a reação. Esses catalisadores foram eficientes na produção de nanofibras de carbono longas com tamanho de diâmetro de 40 nm, perfil de distribuição estreito e presença de partículas metálicas apenas nas extremidades. As partículas preparadas pelo método de fusão foram compostas por partículas grandes de 55 nm aproximadamente e de baixa interação Ni-Al. Esse material pode ter sofrido aglomeração de partículas, e conseqüentemente, ocorreu uma rápida desativação do catalisador. Nanofibras com diâmetros de aproximadamente 83 nm foram geradas durante a reação a partir dos catalisadores preparados pelo método de fusão. O método de impregnação proporcionou elevada interação suporte-metal e possivelmente maior dispersão da fase ativa. Contudo, foi produzido quantidades insignificantes de nanofibras de carbono e houve presença de partículas metálicas encapsulada por carbono.

Entre os catalisadores de Fe-Al, a amostra preparada pelo método de fusão apresentou cristalitos de 25 nm de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que foram ativos durante a reação de decomposição, formando nanofibras de carbono extensas. O catalisador 40Fe-Cop preparado pelo método de coprecipitação apresentou espécies Fe<sup>3+</sup> gerados pela substituição isomórfica ou hematita com comportamento superparamagnético, capazes de gerar nanofibras de carbono. As nanofibras de carbono sintetizada tanto pelo método de coprecipitação como por fusão apresentaram nanofibras do tipo “bambu” com baixa concentração de defeitos na estrutura do carbono, porém com partículas metálicas nas extremidades e ao longo da nanofibra. A amostra 40Fe-I sintetizada pelo método de impregnação foi composta por cristalitos de 24 nm assim como 40Fe-F, porém grande parte da fase ativa estava inacessível durante a reação devido a inserção do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos poros do suporte, e por isso não foi capaz de formar quantidades significativas de carbono. A compreensão do efeito do método de síntese do catalisador na produção das nanofibras contribui para a concepção futura de catalisadores mais ativos e estáveis e nanofibras de carbono com características específicas.

Após a funcionalização através do tratamento com ácido, o catalisador 40Ni-Cop usado apresentou uma área superficial maior devido a retirada de metal nas extremidades das nanofibras de carbono. Já o material 40Fe-Cop usado não sofreu alteração significativa em relação a sua quantidade de metal tampouco na área superficial BET após a oxidação. Através das análises da composição da superfície, foram detectados materiais majoritariamente recobertos por carbono e que após a funcionalização passaram a apresentar maiores quantidades de grupos funcionais oxigenados. A presença de grupos carboxílicos é relevante para que esses

materiais tenham maiores aplicabilidade em meios que requerem dispersão uniforme como agentes reforçante em compósitos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDALLA, A. M. et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, n. April, p. 602–627, 2018.
- 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.
- ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, H. F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 221–256, 2015.
- ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; HAYASHI, J. ICHIRO. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March, p. 743–767, 2017.
- AVDEEVA, L. B. et al. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 141, n. 1–2, p. 117–129, 1996.
- AWADALLAH, A. E. et al. Hydrogen production via methane decomposition over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxides supported Ni catalysts: Effect of Ti content on the catalytic efficiency. **Fuel**, v. 129, p. 68–77, 2014.
- AYODELE, B. V. et al. Hydrogen production by thermo-catalytic conversion of methane over lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Ni catalysts. **Journal of the Energy Institute**, p. 1–12, 2018.
- BAKER, R. T. K.; CHLUDZINSKI, J. J.; LUND, C. R. F. Further studies of the formation of filamentous carbon from the interaction of supported iron particles with acetylene. **Carbon**, v. 25, n. 2, p. 295–303, 1987.
- BALL, P. Roll up for the revolution. **Nature**, v. 414, n. 6860, p. 142–144, 2001.
- BEHR, M. J.; MKHOYAN, K. A.; AYDIL, E. S. Orientation and morphological evolution of catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth. **ACS Nano**, v. 4, n. 9, p. 5087–5094, 2010.
- BENAICHOUBA, B.; P., B.; J.C., V. In-situ Mossbauer spectroscopic study of iron site evolution in iron and cobalt molybdates catalysts in propene oxidation reaction conditions. n. 95, 1995.
- BERGERET, C. et al. Spectroscopic evidence of carbon nanotubes' metallic character loss induced by covalent functionalization via nitric acid purification. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 42, p. 16411–16416, 2008.
- BP. Statistical Review of World Energy. v. 67th Editi, p. 1–56, 2018.
- 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, 2005.
- COELHO, S. T. **TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO E USO DE BIOGÁS E BIOMETANO**. [s.l: s.n.]. v. 3
- COLEMAN, J. N. et al. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624–1652, 2006.
- DECK, C. P.; VECCHIO, K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. **Carbon**, v. 44, n. 2, p. 267–275, 2006.
- DHARANIPRAGADA, N. V. R. A. et al. Mg-Fe-Al-O for advanced CO<sub>2</sub> to CO conversion: Carbon monoxide yield vs. oxygen storage capacity. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 31, p. 16251–16262, 2015.
- 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.
- ENAKONDA, L. R. et al. Methane-induced activation mechanism of fused ferric oxide-alumina catalysts during methane decomposition. **ChemSusChem**, v. 9, n. 15, p. 1911–1915, 2016.
- ERMAKOVA, M. A. et al. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of

- moderate temperatures: The influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. **Journal of Catalysis**, v. 201, n. 2, p. 183–197, 2001.
- FERREIRA, F. V. et al. Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 389, p. 921–929, 2016.
- FERREIRA, F. V. et al. **Synthesis, characterization, and applications of carbon nanotubes**. [s.l.] Elsevier Inc., 2018.
- G. E. GADD, M. BLACKFORD, S. MORICCA, N. WEBB, P. J. EVANS, A. M. SMITH, G. JACOBSEN, S. LEUNG, A. DAY, Q. H. The world's smallest gas cylinders? **Science**, v. 277, n. August, p. 933–936, 1997.
- 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.
- GEIM A. K., N. K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.
- GEISSLER, T. et al. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 192–200, 2016.
- GEORGAKILAS, V. et al. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5464–5519, 2016.
- GERVASINI, A. et al. Nanodispersed Fe oxide supported catalysts with tuned properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 12, p. 4635–4642, 2008.
- GUO, T. et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics Letters**, v. 243, n. 1–2, p. 49–54, 1995.
- GUO, Z. et al. Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 555, n. January, p. 1–11, 2018.
- H. W. KROTO, A. W. ALLAF, AND S. P. B. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, n. ii, p. 1213–1235, 1985.
- HÄGLUND, J. et al. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. **Physical Review B**, v. 48, n. 16, p. 11685–11691, 1993.
- HE, Z. et al. Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe<sub>3</sub>C or both? **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 24, p. 5379–5387, 2011.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 345, p. 56, 1991.
- INABA, M. et al. Optimization of the reaction conditions for Fe-catalyzed decomposition of methane and characterization of the produced nanocarbon fibers. **Catalysis Today**, v. 332, n. May 2018, p. 11–19, 2019.
- JANA, P. et al. Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for CO<sub>2</sub>-free hydrogen production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 19, p. 10285–10294, 2010.
- JI, G. et al. Enhanced hydrogen production from thermochemical processes. **Energy & Environmental Science**, v. 11, n. 10, p. 2635–3058, 2018.
- JOURDAIN, V.; BICHARA, C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. **Carbon**, v. 58, p. 2–39, 2013.
- JOZWIAK, W. K. et al. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, n. 1, p. 17–27, 2007.
- KANG, D. et al. Catalytic Methane Pyrolysis in Molten Alkali Chloride Salts Containing Iron. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 13, p. 7032–7042, 2020.
- KEIPI, T.; TOLVANEN, H.; KONTTINEN, J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 159, n. December 2017, p. 264–273, 2018.
- KELLER, M.; MATSUMURA, A.; SHARMA, A. Spray-dried Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a carbon carrier for CO<sub>x</sub>-free hydrogen production via methane cracking in a fluidized bed process. **Chemical Engineering Journal**, v. 398, n. May, p. 125612, 2020.
- KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; DIMAS, A. V. The dispersion, solubilization and stabilization in “solution” of single-walled carbon nanotubes. **RSC Advances**, v. 6, n. 73, p.

68760–68787, 2016.

KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706–710, 2009.

LI, G. et al. Effect of iron doping into CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> on the properties and catalytic behaviour of Pd-only three-way catalyst for automotive emission control. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 911–920, 2011.

LI, X. et al. Evolution of graphene growth on Ni and Cu by carbon isotope labeling. **Nano Letters**, v. 9, n. 12, p. 4268–4272, 2009.

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.

LIANG, W. et al. NiMgAlMo catalyst derived from a guest-host MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mediated layered double hydroxide: High performance for the methane decomposition reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 597, n. April, p. 117551, 2020.

LIU, X. et al. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 7, p. 1263–1280, 2013.

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.

MARTINS, R. L.; SCHMAL, M. Activation of methane on NiO nanoparticles with different morphologies. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2399–2408, 2014.

MENDIARA, T. et al. Reduction and oxidation kinetics of Tiera iron ore for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, n. May 2018, p. 37–46, 2019.

MIGUEL, M. et al. Presidente Da República Diretora-Geral Ministério De Minas E Energia Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. 2018.

MURADOV, N. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: Status and perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 20, p. 14058–14088, 2017.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597–611, 2017.

OKAMOTO, H. The C-Fe (carbon-iron) system. **Journal of Phase Equilibria**, v. 13, n. 5, p. 543–565, 1992.

PENG, B. et al. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements. **Nature Nanotechnology**, v. 3, n. 10, p. 626–631, 2008.

PINILLA, J. L. et al. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 8016–8022, 2009.

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, 2011.

PUDUKUDY, M. et al. Non-oxidative thermocatalytic decomposition of methane into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon over unsupported porous NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 41, p. 18509–18521, 2016.

PUDUKUDY, M. et al. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 218, p. 298–316, 2017.

PUDUKUDY, M. et al. Production of hydrogen-rich syngas and multiwalled carbon nanotubes by biogas decomposition over zirconia supported iron catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 84, p. 150–166, 2020.

QIAN, J. X. et al. Optimization of a fluidized bed reactor for methane decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Activity and regeneration studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 31700–31711, 2019.

QIAN, J. X. et al. Methane decomposition to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 15, p. 7981–8001, 2020a.

- QIAN, J. X. et al. Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials: State-of-the-art and future perspectives. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 32, p. 15721–15743, 2020b.
- RAO, S. G. et al. Large-scale assembly of carbon nanotubes. **Nature**, v. 425, n. 6953, p. 36–37, 2003.
- REDDY, P. V. L.; KIM, K. H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH<sub>4</sub> to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 24, p. 578–585, 2013.
- ROSCA, I. D. et al. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3124–3131, 2005.
- SCHOPF, D.; ES-SOUNI, M. Thin film nanocarbon composites for supercapacitor applications. **Carbon**, v. 115, p. 449–459, 2017.
- SERP, P.; MACHADO, B. **Nanostructured Carbon Materials for Catalysis**. 23. ed. [s.l.] The Royal Society of Chemistry, 2015.
- SHAIKHUTDINOV, S. K.; ZAIKOVSKII, V. I.; AVDEEVA, L. B. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition III. Morphology and surface structure of the carbon filaments. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, n. 1, p. 123–133, 1996.
- SIKANDER, U. et al. Tailored hydrotalcite-based Mg-Ni-Al catalyst for hydrogen production via methane decomposition: Effect of nickel concentration and spinel-like structures. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 28, p. 14424–14433, 2019.
- SNOECK, J. W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. Filamentous carbon formation and gasification: Thermodynamics, driving force, nucleation, and steady-state growth. **Journal of Catalysis**, v. 169, n. 1, p. 240–249, 1997.
- SON, S. Y. et al. High-quality multiwalled carbon nanotubes from catalytic decomposition of carbeneous materials in gas - solid fluidized beds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 7, p. 2166–2175, 2008.
- SUK, J. W. et al. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates. **ACS Nano**, v. 5, n. 9, p. 6916–6924, 2011.
- TAIFAN, W.; BALTRUSAITIS, J. CH<sub>4</sub> conversion to value added products: Potential, limitations and extensions of a single step heterogeneous catalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 198, p. 525–547, 2016.
- TAKENAKA, S.; SERIZAWA, M.; OTSUKA, K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 222, n. 2, p. 520–531, 2004.
- THEOFANIDIS, S. A. et al. Fe-based nano-materials in catalysis. **Materials**, v. 11, n. 5, 2018.
- THESS, A. et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. v. 3, n. 1992, p. 483–488, 1996.
- TORRES, D. et al. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 8, p. 3698–3709, 2014.
- TORRES, D.; PINILLA, J. L.; SUELVE, 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, p. 300, 2018.
- UPHAM, D. C. et al. Catalytic molten metals for the direct conversion of methane to hydrogen and separable carbon. **Science**, v. 358, n. 6365, p. 917–921, 2017.
- 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, H. Y.; LUA, A. C. Methane decomposition using Ni-Cu alloy nano-particle catalysts and catalyst deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1077–1089, 2015.
- WANG, J. et al. Preparation of Fe-doped carbon catalyst for methane decomposition to hydrogen. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 39, p. 11021–11027, 2017.
- WANG, X. et al. Monolayer dispersion of MoO<sub>3</sub>, NiO and their precursors on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Applied Catalysis A: General**, v. 188, n. 1–2, p. 201–209, 1999.

WIRTH, C. T. et al. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth.

**Chemistry of Materials**, v. 24, n. 24, p. 4633–4640, 2012.

XIAO, Z. et al. Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu-Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 32, p. 16598–16605, 2012.

XIE, Y. et al. Studies on the dispersion states of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by means of Mössbauer spectroscopy and XRD. **Catalysis Letters**, v. 13, n. 3, p. 239–245, 1992.

YOSHIDA, H. et al. Atomic-scale in-situ observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 2082–2086, 2008.

ZHANG, J. et al. Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 31, p. 19755–19775, 2017.

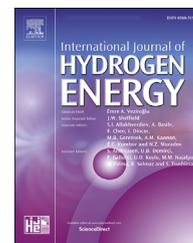
ZHOU, L. et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 208, p. 44–59, 2017.

**Anexo 1.**

SILVA, Juliana Alves et al. Natural Fe-based catalysts for the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 71, p. 35137-35148, 2021.

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/he](http://www.elsevier.com/locate/he)

# Natural Fe-based catalysts for the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition

Juliana Alves Silva<sup>a</sup>, João Batista Oliveira Santos<sup>a</sup>, Daniel Torres<sup>b</sup>, José Luis Pinilla<sup>b,\*</sup>, Isabel Suelves<sup>b</sup>

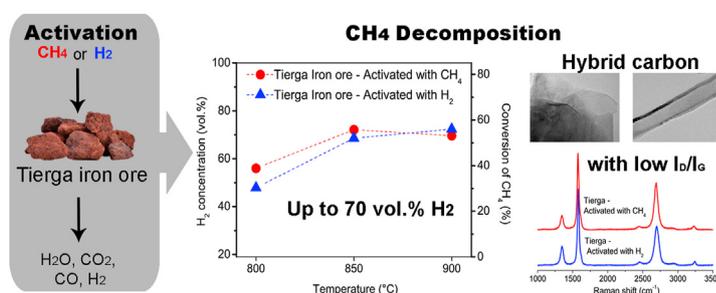
<sup>a</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 13565-905, Brazil

<sup>b</sup> Instituto de Carboquímica-CSIC, Miguel Luesma Castán, 4, Zaragoza, 50018, Spain

## HIGHLIGHTS

- Tiera and Ilmenite iron ores were used as catalyst for methane decomposition.
- Tiera was proved to be an inexpensive, stable, and active catalyst.
- Highest stability and activity (70 vol% H<sub>2</sub> concentration) was obtained at 850 °C.
- Co-production of carbon nanostructures with a high degree of graphitization.
- CH<sub>4</sub> reduction promoted active phase fragmentation and inhibited Fe<sub>3</sub>C formation.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 27 April 2021

Received in revised form

15 July 2021

Accepted 13 August 2021

Available online 27 August 2021

### Keywords:

Catalytic methane decomposition  
Tiera iron ore

## ABSTRACT

Tiera and Ilmenite Fe-based ores are studied for the first time in the catalytic decomposition of methane (CDM) for the production of carbon dioxide-free hydrogen and carbon nanomaterials. Tiera exhibits superior catalytic performance at 800 °C. The effect of the reaction temperature, space velocity and reducing atmosphere in the catalytic decomposition of methane is evaluated using Tiera. The highest stability and activity (70 vol% hydrogen concentration) is obtained at 850 °C using methane as a reducing agent. Reduction with methane causes the fragmentation of the iron active phase and inhibits the formation of iron carbide, improving its activity and stability in the CDM. Hybrid nanomaterials composed of graphite sheets and carbon nanotubes with a high degree of graphitization are obtained. Considering its catalytic activity, the carbon quality, and the

\* Corresponding author.

E-mail address: [jpginilla@icb.csic.es](mailto:jpginilla@icb.csic.es) (J.L. Pinilla).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.065>

0360-3199/© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

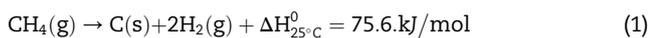
Ilmenite  
Unsupported Fe catalysts  
Carbon nanomaterial  
Hydrogen production

low cost of the material, Tierga has a competitive performance against synthetic iron-catalysts for carbon dioxide-free hydrogen and solid carbon generation.

© 2021 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Introduction

Catalytic decomposition of methane (CDM) is recognized as a promising approach for the co-production of CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub> and high value-added carbon nanomaterials (CNMs) [1]. Conventionally, steam methane reforming (SMR) followed by the water-gas shift reaction is one of the most developed processes for large-scale hydrogen generation. Despite the optimizations, SMR is associated with high emissions of CO<sub>2</sub> (ca. 12 t CO<sub>2</sub>/t H<sub>2</sub>), high capital and operating costs [2]. CDM has the advantage of producing H<sub>2</sub> and high value-added carbon nanostructures in a single step without generating greenhouse gases (Reaction 1). In this regard, the CDM process becomes increasingly cost-competitive when public policies support free taxes or negative costs related to CO<sub>2</sub> yield and the solid carbon has commercial value [3]. The carbon nanostructures formed in this process include mainly carbon nanotubes [4] or nanofibers [5] and in some cases few-layered graphene or graphite nanosheets [6].



Catalysts typically used in the CDM reactions are based on Ni and Fe, with operating temperatures between 500 and 900 °C [7–9]. Although Ni-based catalysts are the most active and stable at temperatures between 500 and 700 °C, it rapidly deactivates with increasing temperature [10,11]. On the other hand, Fe-based catalysts are cheaper and require higher temperatures (700–900 °C) [8,12,13]. This latter range of temperatures provides a positive shift of the thermodynamic equilibrium of the CDM reaction, and thus higher methane conversion may potentially be obtained, as well as an improved structural order in the obtained graphitic nanomaterials [14].

The main steps involved in the CDM reaction are: (1) methane cracking, (2) dissolution and diffusion of carbon through the metal particle, and (3) the supersaturation and subsequent precipitation of carbon for the formation of nanostructured carbon [5]. Although the stages of the formation and growth of carbon for Ni- and Fe-based catalysts are certainly related to common factors, there are some differences. The production of as-grown carbon by CDM for Ni catalysts occurs through facet mechanism [15], while for Fe catalysts it is through a complex system of different active phases composed of metallic Fe structures and Fe–C alloys, i.e., Fe<sub>3</sub>C, α-Fe, γ-Fe, and their alloys [16]. To the best of our knowledge, no studies have been concerned with the influence of each of these components on the results of catalytic reaction, which is an important aspect of the use of iron-based materials in the CDM reaction [17]. A possible reason for this remains in the difficulty to rationalize the factors that lead to the formation of iron phases and metaphase observed under different reaction conditions and catalysts.

Catalyst deactivation by carbon encapsulation and sintering is the prime challenge found in the CDM process [18]. To promote a longer catalyst lifetime, different metal loadings [19], supports [20], synthesis methods [21], reactor configurations and conditions [22] have been studied. For example, Inaba et al. [23] investigated Fe-supported alumina catalyst at different temperatures, CH<sub>4</sub> flow rates, and CO<sub>2</sub> concentrations for the production of carbon nanotubes. CH<sub>4</sub> conversion achieved 60% at temperatures higher than 700 °C. They stated that it was possible to increase stability by decreasing gas velocity. By adding CO<sub>2</sub> in the feedstock, higher temperatures and longer catalytic lifetimes can be obtained. Besides this, the prereduction of iron oxides using H<sub>2</sub> is not mandatory and their reduction can proceed during the CH<sub>4</sub> stream at temperatures higher than 680 °C to provide a sufficiently high and stable conversion.

Expensive catalysts and synthesis methods can compromise the viability of CDM [2]. Depending on the application of the carbon, it is necessary to purify the obtained carbon by removing the metal with acid treatment [4]. An alternative approach is to regenerate the spent catalyst from the CDM by oxidation to reuse the catalyst [24]. In both contexts, Fe-based catalyst is considered suitable for CDM because of its price. Table 1 presents a literature survey on Fe-based catalysts for CDM with their respective reaction conditions and main catalytic results. Table 1 shows that the studies related to CDM mostly use H<sub>2</sub> in the catalyst activation stage; however, from an industrial standpoint, it is desirable to operate with CH<sub>4</sub> in the reduction stage to minimize costs. Enakonda et al. [25] studied supported Fe–Al materials for CDM evaluating the reducing atmosphere with CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>. Interestingly, the catalytic activity using CH<sub>4</sub> activation was higher than H<sub>2</sub> activation (Table 1). The authors suggested that part of spinel FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was reduced by H<sub>2</sub>, which may result in the sintering of Fe<sup>0</sup> and the lowering of surface area. In contrast, the effect of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gases as a reducer agent on non-supported iron-based material is still poorly known, thus it was thoroughly investigated in this work.

Recently, iron ores have been identified as a promising unconventional catalyst for the CDM reaction to minimize costs [18]. Here, this work explores the use of two different iron ores as catalysts in the production of hydrogen and nanostructured carbon materials via CDM. The iron ores (Tierga and Ilmenite) were chosen because of their low price, wide availability, non-toxicity and catalytic activity in other reactions involving CH<sub>4</sub> [26,27]. Both were subjected to CDM reaction for the first time. Tierga iron ore is mainly composed of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ilmenite ore contains species of iron and titanium. After the selection of the most active ore (Tierga), several aspects were studied such as reducing atmosphere, reaction temperature and weight hourly space velocity (WHSV) to find an optimal reaction condition providing high

Table 1 – Data taken from the literature on methane decomposition catalyzed by Fe-based materials.

Catalyst	Iron content	WHSV [L/(g <sub>cat</sub> ·h)]	Reduction Conditions	CDM Conditions	Initial CH <sub>4</sub> conversion	Reaction time (min)	Final CH <sub>4</sub> conversion	Carbon yield (g <sub>c</sub> /g <sub>cat</sub> )	Carbon yield (g <sub>c</sub> /g <sub>Fe</sub> )	Ref.
Fe–Al	60% Fe	42	10% H <sub>2</sub> , 700 °C, 4 h	30% CH <sub>4</sub> , 700 °C	58%	60	20%	0.79	1.3	[4]
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	H <sub>2</sub> , 600 °C, 90 min	CH <sub>4</sub> , 800 °C	21%	360	30%	0.47	0.67	[14]
Fe–Al	40% Fe	7.5	CH <sub>4</sub> , 750 °C	CH <sub>4</sub> , 750 °C	66%	120	19%	2.4	6	[25]
Fe–Al	40% Fe	7.5	H <sub>2</sub> , 750 °C	CH <sub>4</sub> , 750 °C	62%	120	15%	1.91	4.8	[25]
Fe–Ce	27% Fe	4.5	H <sub>2</sub> , 700 °C, 90 min	CH <sub>4</sub> , 800 °C	35%	360	49%	9.6	35.5	[28]
Fe–La	27% Fe	4.5	H <sub>2</sub> , 700 °C, 90 min	CH <sub>4</sub> , 800 °C	24%	360	33%	8.95	33.1	[28]
Fe–Mo–Al	62% Fe	1.5	H <sub>2</sub> , 750 °C, 1 h	CH <sub>4</sub> , 750 °C	75%	180	70%	2	3.2	[29]
Fe–Mg	50% Fe	1.5	H <sub>2</sub> , 700 °C, 2 h	CH <sub>4</sub> , 700 °C	5%	600	27%	6	12	[30]
Fe–Ce	56% Fe	4	H <sub>2</sub> , 750 °C, 3 h	30% CH <sub>4</sub> , 750 °C	86%	250	23%	4.07	7.2	[31]
Tierga	52.6% Fe	2	CH <sub>4</sub> , 900 °C, 1 h	CH <sub>4</sub> , 900 °C	67%	180	53%	2.07	3.9	This work
Tierga	52.6% Fe	2	CH <sub>4</sub> , 900 °C, 1 h	CH <sub>4</sub> , 850 °C	41%	180	56%	1.63	3.1	This work
Tierga	52.6% Fe	2	H <sub>2</sub> , 900 °C, 1 h	CH <sub>4</sub> , 800 °C	30%	180	32%	0.82	1.6	This work
Ilmenite	33.3% Fe	2	H <sub>2</sub> , 900 °C, 1 h	CH <sub>4</sub> , 800 °C	8%	180	10%	0.23	0.7	This work

catalytic activity and stability. The reduction with CH<sub>4</sub> had a positive impact on the structure of Tierga and the yield of as-deposited nanocarbon mainly at more moderate temperatures. We observed that various types of carbon nanostructures such as graphite-like nanosheets and tubular carbon structures with a high degree of graphitization were obtained over Tierga.

## Materials and methods

### Materials

The iron ore that has iron oxide as its main component was named according to its place of origin, Tierga. The other ore containing iron and titanium was called Ilmenite. Tierga was supplied by PROMINDSA (Tierga, Spain) and the Ilmenite by Titania A/S (Sokndal, Norway). The materials were sieved to 200–300 μm, and then used as a catalyst for the CDM reaction without further treatment.

### Techniques of characterization

The crystalline structures of the materials were characterized by X-ray diffraction using a diffractometer Bruker D8 Advance Series 2. The powder XRD patterns were further processed for quantitative and qualitative analysis by applying the Rietveld refinement method (see Supplementary materials). The existence of impurities was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES; Ametek Spectroblue). Temperature programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>) tests were performed using an AutoChem Analyzer II 2920. TPR-H<sub>2</sub> profiles were acquired using 250 mg of fresh catalyst, under a hydrogen-argon mixture (10% H<sub>2</sub>) with a flow rate of 50 mL/min from room temperature to 950 °C using a heating rate of 10 °C/min. N<sub>2</sub> physisorption experiments were analyzed in a Micromeritics Tristar apparatus. The adsorption and desorption of N<sub>2</sub> were determined at –196 °C. Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out in a NETZSCH TG 209 F1 Libra thermobalance coupled with the mass spectrometer (MS), OmniStar TM. The sample (ca. 30 mg) was heated from room temperature to 900 °C in a total flow rate of 50 mL/min of methane or hydrogen diluted in argon (10% CH<sub>4</sub> or 10% H<sub>2</sub>) using a heat rate of 10 °C/min. Temperature programmed oxidation (TPO) profiles of the carbon were obtained in the same apparatus from room temperature to 900 °C using a heating rate of 10 °C/min, under an air/nitrogen flow rate of 50 mL/min (25:75 vol:vol). The microstructure of the samples was investigated by transmission electron microscopy (TEM, JEOL-2000 FXII). Raman spectra were measured in a Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 UV spectrometer equipped with a charge-coupled detector. The degree of graphitization of carbon was measured using the Raman and XRD results. From the characteristic peaks of carbon from XRD data, it was possible to obtain the interplanar distance ( $d_{002}$ ) between graphene layers of diffraction peak (002) using the Bragg equation. The graphitization index,  $g$ , was calculated using Equation (2) [54]. The layer thickness ( $L_c$ ) of carbon was calculated by Equation (3), where  $\lambda$  is the X-ray wavelength,  $B$  is the angular width of the (002) diffraction peak at half-

maximum intensity (radians) and  $\theta$  is the Bragg angle for reflection (002). The number of graphene layers ( $n_L$ ) was estimated using Equation (4).

$$g = \frac{0.3440 - d_{002}}{0.3440 - 0.3354} \quad (2)$$

$$L_c = \frac{0.89 \lambda}{B \cos \theta} \quad (3)$$

$$n_L = (L_c / d_{002}) + 1 \quad (4)$$

### Catalytic reactions

The catalytic tests were performed in a fixed bed reactor at different pretreatment and reaction conditions. In a typical run, 600 mg of fresh catalyst was reduced from room temperature to 900 °C for 1 h under H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> flow rate of 1.2 L/h. Then, the GDM reaction was carried out using a pure CH<sub>4</sub> flow rate of 1.2 L/h, at 800, 850, or 900 °C for 3 h. The samples after the reaction were named according to the reducing atmosphere and the reaction temperature. For example, the sample Tierga reduced with H<sub>2</sub> at 900 °C for 1 h was named Tierga-H<sub>2</sub>, and after CDM at 850 °C it was named Tierga-H<sub>2</sub>850. The composition of the exhausted gases was determined by gas chromatography (see Supplementary materials). The CH<sub>4</sub> conversion [ $X_{CH_4}(\%)$ ] is given by Equation (5), where  $C_{H_2} = F_{H_2} / F_T \times 100$  is referred to the percentages of the hydrogen content in the exhausted gases and  $F_{H_2}$  and  $F_T$  are the H<sub>2</sub> molar flow rate and total molar flow rate in the reactor output, respectively. The amount of carbon deposited on the catalyst ( $g_c/g_{cat}$ ) was estimated using Equation (6), where  $M_c$  is the carbon molar mass (12.0107 g/mol),  $V_m$  is the CH<sub>4</sub> molar volume (22.4 L/mol),  $Q_{CH_4}$  is the volumetric CH<sub>4</sub> flow rate fed to the reactor (1.2 L/h), and  $t$  is the run time (h).

$$X_{CH_4}(\%) = \frac{C_{H_2}}{200 - C_{H_2}} \times 100 \quad (5)$$

$$g_c = \frac{M_c}{V_m} \int_0^t Q_{CH_4} X_{CH_4} dt \quad (6)$$

## Results and discussion

### Characterization of fresh Tierga and Ilmenite

Tierga and Ilmenite presented a non-porous structure with surface area of 5.2 and 0.8 m<sup>2</sup>/g, respectively. The results of XRD and ICP can be seen in Table 2, Tierga consisted mainly of iron (III) oxide ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; hematite) and Ilmenite of pseudobrookite (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>).

The reducibility of these iron ores was studied by TPR-H<sub>2</sub>, and its profile is shown in Fig. 1. The main peaks were

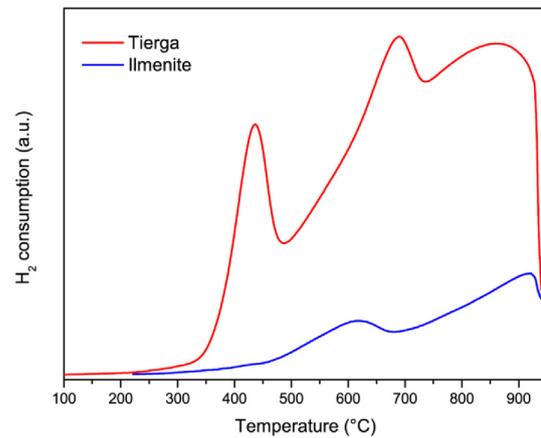
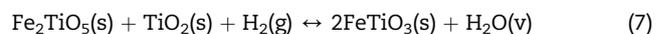


Fig. 1 – TPR-H<sub>2</sub> profile of fresh Tierga and Ilmenite.

observed in the profile at 440, 690, and 860 °C for Tierga. TPR profiles observed in the literature for unsupported  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials were analogous to those observed for Tierga [32], which suggested the following global reduction mechanism:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO →  $\alpha$ -Fe [32]. In Fig. 1, the first peak close to 400 °C was related to the transformation of hematite to magnetite, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. The existence of peaks above 570 °C in these conditions implied the occurrence of the intermediate FeO phase [32]. After that, the transformation of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> phase to metallic Fe between 500 and 900 °C occurred in a two-step magnetite reduction pathway, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe [33].

Four main peaks centered at 430, 620, 920 and 945 °C were observed for Ilmenite in Fig. 1. The peak at 430 °C corresponded to the transformation of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, followed by the stepwise reduction process previously described. The other stages of the reduction of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were overlapped by the changes of Fe–Ti–O. The peak between 500 and 650 °C was attributed to the reduction of: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> → FeTiO<sub>3</sub> (Reaction 7) and Ilmenite-Fe<sup>3+</sup> → Ilmenite-Fe<sup>2+</sup> [34,35]. Peaks above 900 °C were ascribed to the reduction of FeO → Fe and Ilmenite-Fe<sup>2+</sup> → Ilmenite-Fe<sup>0</sup> [35]. The H<sub>2</sub> consumption of Tierga was five times higher than Ilmenite, 314 and 56 cm<sup>3</sup>/g, respectively.



### Effect of reducing atmosphere

The steps of *in situ* activation with H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub> are the same for iron oxide:  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO →  $\alpha$ -Fe [25]. However, the *in situ* reduction of the catalyst with CH<sub>4</sub> may differ from that with H<sub>2</sub> in the formation of gaseous byproducts throughout the reduction process. By the reduction with CH<sub>4</sub>, the

Table 2 – Chemical composition (wt. %) of the fresh Tierga and Ilmenite determined by ICP-OES and XRD Rietveld analysis.

	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Others minor phases
Tierga	75.3	–	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (11.2), SiO <sub>2</sub> (9), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.3), K <sub>2</sub> O (1.0), Na <sub>2</sub> O (0.1), TiO <sub>2</sub> (1.0)
Ilmenite	11.2	54.7	TiO <sub>2</sub> (28.6)

formation of traces of  $\text{CO}_x$  gases is motivated by the reaction between  $\text{CH}_4$  and the oxygen of the catalyst from the metal oxide and support [25]. Regarding the properties of the catalyst, it had been pointed out that the reducing agent can modify the type of as-grown carbon [36]. Given these aspects, it is expected that the catalyst undergoes different transformations in particle size, sintering and carbon deposit when reduced with  $\text{CH}_4$ . The study of the reducing atmosphere effect was conducted with Tiera because it has a greater amount of active phase.

#### Evaluation of the formation of gas byproducts

The evaluation of byproduct formation during the reduction step of Tiera was carried out in a thermobalance using 30 mg and a flow rate of 50 mL/min containing 10% of  $\text{CH}_4$  or 10% of  $\text{H}_2$  in Ar. The gases evolved were analyzed by mass spectrometry. Fig. 2 shows the variation of each gas during the experiment, as well as the sample mass variation and temperature. The appearance of CO and  $\text{CO}_2$  mainly occurred at approximately 700 °C for both atmospheres ( $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$ ) due to the decomposition of the dolomite phase that takes place at that temperature [37]. The profile of CO and  $\text{CO}_2$  occurred differently between the two pretreatments because an additional formation of  $\text{CO}_x$  gas was expected from the interaction between  $\text{CH}_4$  and catalyst between 600 and 900 °C as aforementioned. Simultaneously, the reduction with  $\text{CH}_4$  can lead to other interactions between  $\text{CH}_4$  and the byproducts formed during the reduction ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2$ ), i.e., the gas-water shift reaction, steam and dry reforming of  $\text{CH}_4$ . This can be evidenced by the diverse water vapor profiles between  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  reduction pretreatments. For Tiera pretreated with  $\text{H}_2$

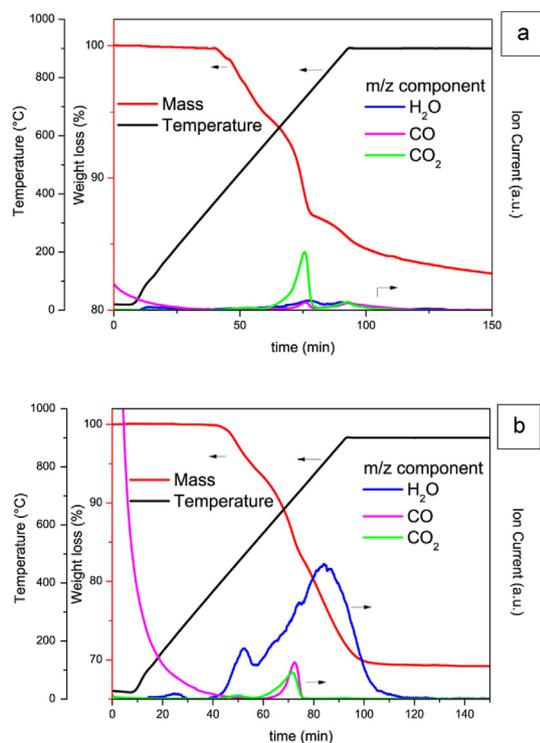


Fig. 2 – TGA and MS profiles of reduced Tiera with (a)  $\text{CH}_4$  and (b)  $\text{H}_2$ .

(Fig. 2-b), the water vapor profile had maximum peaks at 490, 710, and 810 °C, similar to that observed in the TPR- $\text{H}_2$  (Fig. 1). However, the water vapor profile for  $\text{CH}_4$  reduction pretreatment material had more discrete peaks with maximum peaks at 740 and 880 °C (Fig. 2-a), suggesting a  $\text{CH}_4$  reforming reaction along the reduction stage as also indicated in another study [38]. Additionally, it is worth mentioning that neither CO nor  $\text{CO}_2$  was found at 900 °C for Tiera- $\text{H}_2$  or Tiera- $\text{CH}_4$ , in good agreement with the previously reported results [25].

When the reduction with  $\text{CH}_4$  was carried out in a fixed bed reactor, the onset of the  $\text{CH}_4$  decomposition reaction and the formation of byproducts became more evident (Fig. 3). The  $\text{CH}_4$  decomposition started after 30 min of reduction at 900 °C as the  $\text{CH}_4$  conversion increased abruptly. The profiles of CO and  $\text{CO}_2$  were similar to those seen in the experiments using thermobalance (Fig. 2-a). The same experiment was not carried out with  $\text{H}_2$  at fixed bed because the analysis of gaseous byproducts during the reduction with  $\text{H}_2$  had already been verified in Fig. 2-b and the CDM reaction proceeds only by contacting methane. According to these reducibility tests, the reduction step for both atmospheres was established up to 900 °C after 1 h. The reduction stage for 1 h at 900 °C is called the activation step hereafter.

#### Characterization after activation

XRD patterns for Tiera pretreated with  $\text{H}_2$  or  $\text{CH}_4$  at 900 °C for 1 h are shown in Fig. 4. Both materials presented characteristic peaks of the  $\alpha$ -Fe phase (ICSD 64998),  $\text{SiO}_2$  (ICSD 42498) and new peaks regarding CaO (ICSD 673084) and MgO (ICSD 88058) phases resulting from the decomposition of dolomite. The absence of iron oxides peaks indicated the complete reduction to  $\alpha$ -Fe.  $\text{Fe}_3\text{C}$  (ICSD 064689) and graphite (ICSD 76767) were also identified in Tiera- $\text{CH}_4$ , suggesting that the CDM reaction started during the reduction step with  $\text{CH}_4$ . In fact, Zhou et al. [33] demonstrated that CDM starts with the formation of  $\text{Fe}_3\text{C}$  and graphite simultaneously on the surface of  $\alpha$ -Fe through the reaction between Fe and  $\text{CH}_4$  (Equation (8)). As soon as  $\text{Fe}_3\text{C}$  is formed, it acts as a catalyst and promotes the methane decomposition into  $\text{H}_2$  and carbon [33]. The carbon diffuses into  $\text{Fe}_3\text{C}$  to form supersaturated  $\text{Fe}_3\text{C}_{1+x}$ , which is unstable and immediately decomposes back to stoichiometric  $\text{Fe}_3\text{C}$  and graphite carbon [33].

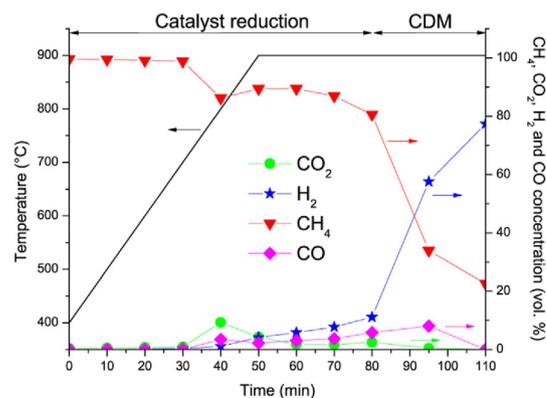


Fig. 3 –  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and CO profiles of Tiera reduced with  $\text{CH}_4$  in a fixed bed reactor.

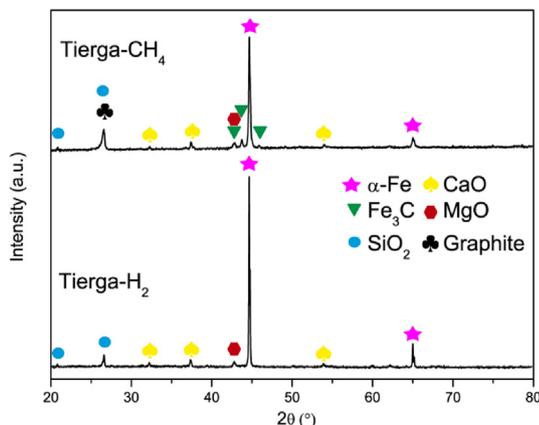
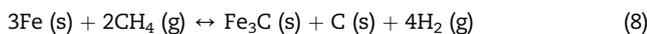


Fig. 4 – XRD patterns of the activated Tierga catalysts.



The concentration and mean crystallite size of  $\alpha$ -Fe depended on the pretreatment performed. The percentage of the  $\alpha$ -Fe phase in Tierga-H<sub>2</sub> and Tierga-CH<sub>4</sub> catalysts were 85 and 73 wt%, respectively. The lower concentration of this active phase in Tierga-CH<sub>4</sub> was explained by the transformation of this phase into Fe<sub>3</sub>C. Moreover, the mean crystallite size of  $\alpha$ -Fe in the Tierga treated with H<sub>2</sub> (80 nm) was bigger than the iron ore activated by CH<sub>4</sub> (46 nm), which indicated the fragmentation of the  $\alpha$ -Fe phase in Tierga-CH<sub>4</sub> into smaller crystals by the adjacent formation of iron carbide and graphite as previously reported in other catalysts [39,40]. Another possibility involved the effect of Fe<sub>3</sub>C and carbon on the catalyst activity. From literature, the iron carbide and carbon can act as textural promoters and prevent the sintering of  $\alpha$ -Fe particles, positively impacting in the catalytic activity, as already reported for Ni-based materials during CDM above 500 °C [41]. To confirm this hypothesis and to probe in more detail the ability of these structures to act as promoters in Tierga, different temperatures were used in the reaction (see Section [Effect of temperature](#)). Other works also report that the reduction with H<sub>2</sub> is more severe and leads to larger crystallite sizes by sintering [42]. Once the catalyst is reduced along the activation stage, the reaction step proceeds.

### Activity in the CDM

#### Preliminary activity over Tierga and Ilmenite

After pure H<sub>2</sub> prereduction at 900 °C for 1 h, Tierga and Ilmenite were subjected to a reaction with pure CH<sub>4</sub> at 800 °C. Fig. 5 shows the profiles of the samples in terms of H<sub>2</sub> production (left y axis) and CH<sub>4</sub> conversion (right y axis) during the reaction. Only H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases were detected during the reaction. The catalytic activities of both declined with time on stream, and after 1 h it increased. A more detailed discussion of this behavior was made in Section [Effect of temperature](#). Due to the lower Fe loading and higher reduction temperature of the Fe–Ti–O structures, Ilmenite exhibited worse catalytic activity than Tierga in terms of H<sub>2</sub> concentration ranged from 15 to 18%, than those of Tierga with 46–47%. The CH<sub>4</sub> conversion ranged from 8 to 10% for Ilmenite, and 30–32% for

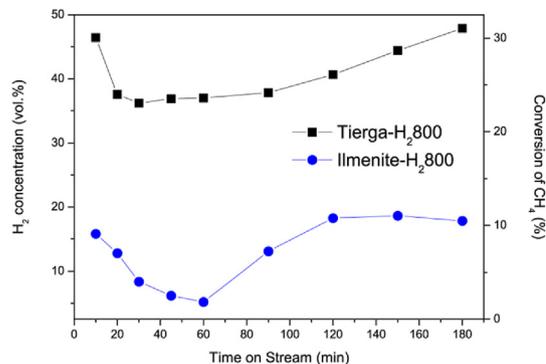


Fig. 5 – H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion evolutions for Tierga and Ilmenite in the CDM reaction at 800 °C. WHSV = 2 L/(g<sub>cat</sub>·h).

Tierga. Tierga produced a high carbon yield at 800 °C (0.82 g<sub>C</sub>/g<sub>cat</sub> and 1.6 g<sub>C</sub>/g<sub>Fe</sub>), indicating that is a promising natural catalyst to be used in CDM and, consequently, it was conducted to further experiments.

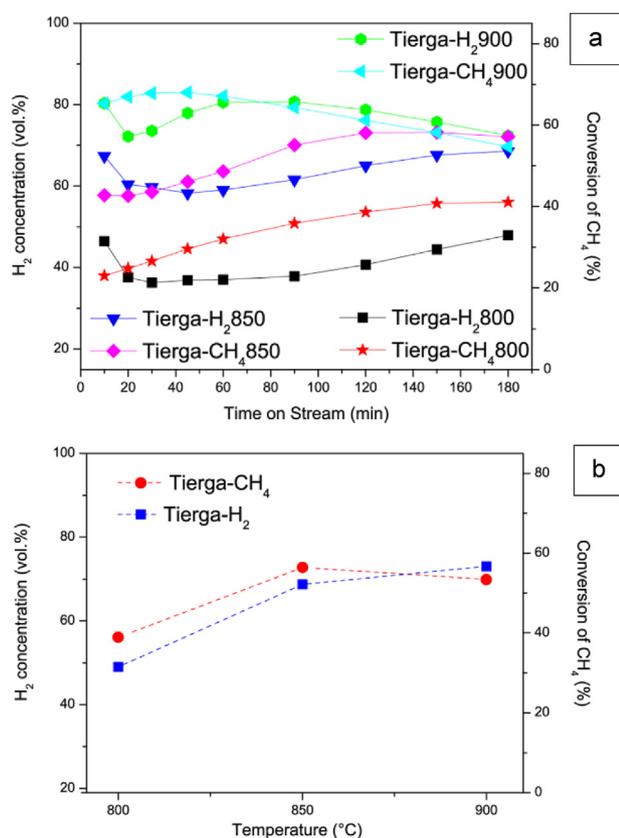
#### Effect of the WHSV

The influence of the space velocity at 850 °C, with CH<sub>4</sub> activation, and WHSV ranging from 2 to 6 L/(g<sub>cat</sub>·h) was evaluated and the corresponding H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion evolutions over Tierga catalyst are shown in Fig. S1. With decreasing the space velocity, there was a gain in contact time and consequently, an increase in conversion. The H<sub>2</sub> content profile slightly rose for a WHSV of 2 L/(g<sub>cat</sub>·h). When increasing the WHSV to 4 and 6 L/(g<sub>cat</sub>·h), the catalyst underwent a deactivation process after 1 h of reaction. The trend of the WHSV of 2 L/(g<sub>cat</sub>·h) will be described in detail in the following section.

#### Effect of temperature

The effect of the operating temperature on Tierga-CH<sub>4</sub> and Tierga-H<sub>2</sub> activities was evaluated at 800, 850 and 900 °C using WHSV = 2 L/(g<sub>cat</sub>·h). H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion changes are shown in Fig. 6-a. A significant increase in the amount of produced H<sub>2</sub> was obtained with rising temperature for both catalysts: Tierga-H<sub>2</sub> and Tierga-CH<sub>4</sub>. According to literature, the amount of produced H<sub>2</sub> by CDM increases as the temperature increases and the pressure falls [7]. High H<sub>2</sub> concentration (70%) and no deactivation were observed for Tierga-H<sub>2</sub> and Tierga-CH<sub>4</sub> at 850 °C. At 800 °C stable conversion was observed for the catalyst treated with H<sub>2</sub> during about 100 min, followed by slowly rose to 32%, while the CH<sub>4</sub> conversion increased from 24 to 40% after 3 h of reaction for the catalyst treated only with CH<sub>4</sub>. At 900 °C, although it exhibited the highest initial catalytic activity, there was a slight deactivation after the first hour of reaction for both Tierga-CH<sub>4</sub> and Tierga-H<sub>2</sub> (ca. 10% H<sub>2</sub> decay). The decrease in the catalytic activity of Tierga-CH<sub>4</sub>900 and Tierga-H<sub>2</sub>900 after 1 h can be primarily assigned to the encapsulation of the active phase.

The early period of catalytic activity, immediately before the period of constant carbon growth, is commonly named the induction period. This step in CDM is usually associated with



**Fig. 6 – a) H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion evolutions for Tierra-CH<sub>4</sub> and Tierra-H<sub>2</sub> in the CDM reaction at 800, 850, and 900 °C; b) H<sub>2</sub> concentration and CH<sub>4</sub> conversion for Tierra-CH<sub>4</sub> and Tierra-H<sub>2</sub> after 3 h of CDM. WHSV = 2 L/(g<sub>cat</sub>·h).**

carbon migration and saturation in catalysts, and metal reconstruction [15]. In Figs. 5 and 6-a, the samples Ilmenite-H<sub>2</sub>800 and Tierra-H<sub>2</sub> (at 800, 850 and 900 °C) showed an initial drop of H<sub>2</sub> production and CH<sub>4</sub> conversion between 10 and 50 min. This fall may be related to the period necessary for carbon supersaturation of  $\alpha$ -Fe and Fe<sub>3</sub>C to take place. Such induction period tended to decrease with rising temperature over Tierra (Fig. 6-a). After carbon supersaturation, carbon precipitation occurs. Regarding Tierra-CH<sub>4</sub>, the active structures were already partially saturated and therefore had an increasing trend of catalytic activity. The low initial concentrations of Fe<sub>3</sub>C and graphite were not sufficient to make these catalysts act as a structural promoter at the beginning of the reaction. As there was an increase in the concentration of Fe<sub>3</sub>C and carbon, they could act as support and possibly explain the high stability at 800 and 850 °C.

Fig. 6-b summarizes the amount of formed H<sub>2</sub> and the conversion of CH<sub>4</sub> after 3 h of reaction as a function of temperature. The final conversion of CH<sub>4</sub> at 800 °C was about 35% for Tierra-H<sub>2</sub> and Tierra-CH<sub>4</sub>. At higher temperatures, the conversion was close to 56% and it was independent on the treatment of Tierra. This result revealed that the initial fragmentation and previous saturation with carbon observed in the XRD pattern (Fig. 4) had a positive impact on the catalytic results mainly at 800 and 850 °C after 3 h of reaction. Such

initial catalyst fragmentation with CH<sub>4</sub> may have brought about the inhibition of agglomeration and sintering of iron-based materials. This disaggregation likely led to greater exposure of the active phase which resulted in higher catalytic activity for Tierra-CH<sub>4</sub> catalyst, as other authors previously reported [43].

The amount of deposited carbon from these CDM experiments is shown in Table 3. Despite the slight difference between the results for the same temperature, the carbon formation was favored with CH<sub>4</sub> as the reducing agent and with rising temperature. Comparing the carbon yield of Tierra with data taken from the literature (Table 1) is a non-trivial task owing to the diversity of experimental systems. In some cases, Tierra has superior performance than iron-based synthetic catalysts (e.g., 100% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which contribute to boosting the competitiveness of Tierra iron ore to reach a commercial level. On the other hand, Tierra material displayed inferior carbon yield than other ones possibly due to an absence of support and a small number of alkaline impurities such as potassium and sodium (Table 2) as previously reported [20]. The experimental conditions used in this work and the results obtained for Tierra without H<sub>2</sub> pretreatment could be considered as a good advantage for industrial application. In addition, Tierra presents other advantages such as low-cost and high Fe loading.

#### Characterization of spent Tierra catalysts

Fig. S2 shows the diffractograms of the Tierra catalysts after the reaction. The spent catalysts were composed mostly of  $\alpha$ -Fe (ICSD 64998),  $\gamma$ -Fe (ICSD 185721), Fe<sub>3</sub>C (ICSD 064689) and graphite (ICSD 76767) phases in all samples except for Tierra-H<sub>2</sub>800 sample that did not have the pattern of  $\gamma$ -Fe. The as-deposited carbon presented  $d_{002}$  values between 0.3376 and 0.3366 nm and  $g_p$  between 0.74 and 0.86, respectively (Table 3), i.e., parameters close to the perfect single crystal of graphite structure, which is 0.3354 nm and  $g_p$  close to 1. The characterization of carbon by XRD indicated the formation of graphite-like materials with  $L_c$  between 17 and 21 nm and a number of graphene layers ( $n_l$ ) between 52 and 64. Due to the low carbon formation over Ilmenite (0.3 g<sub>c</sub>/g<sub>cat</sub>), only Tierra catalysts were characterized after CDM.

Most samples after the reaction were composed of the  $\gamma$ -Fe structure. This phase is less characterized experimentally due to its instability at temperatures below the boiling point (727 °C).  $\gamma$ -Fe can be an intermediate phase in the production of Fe<sub>3</sub>C and graphite at high temperatures [44]. The  $\alpha$ -Fe (body-centered cubic system) and  $\gamma$ -Fe (face-centered cubic system) phases have a great affinity with carbon, which allows the dissolution of carbon atoms in the network of these metals, reaching a maximum of 0.022% wt. of C at 740 °C for  $\alpha$ -Fe, and 2.14% wt. of C at 1150 °C for  $\gamma$ -Fe. The diffractogram of  $\gamma$ -Fe without carbon saturation found in the literature (ICSD 41506) had peaks at  $2\theta = 45.8, 53.4$  and  $78.9^\circ$ ; however, the peaks at  $2\theta = 43.8, 50.9, 74.9^\circ$  presented in Fig. S2 can be attributed to  $\gamma$ -Fe saturated with carbon (ICSD 185721) [45,46]. This is because  $\gamma$ -Fe allows the insertion of carbon in the interstices of the crystalline network. The rearrangement decreases part of the associated metal-metal energy and changes the diffraction lines of  $\gamma$ -Fe metal to lower angles, as

**Table 3 – Carbon formation and structural parameters for Tierga catalysts after CDM for 3 h at different temperatures.**

	Tierga-H <sub>2</sub> 800	Tierga-CH <sub>4</sub> 800	Tierga-H <sub>2</sub> 850	Tierga-CH <sub>4</sub> 850	Tierga-H <sub>2</sub> 900	Tierga-CH <sub>4</sub> 900
$g_c$ (g <sub>c</sub> /g <sub>cat</sub> ) <sup>a</sup>	0.82	1.05	1.49	1.63	2.04	2.07
$d_{002}$ (nm)	0.3373	0.3374	0.3368	0.3376	0.3369	0.3366
$g$ <sup>b</sup>	0.78	0.77	0.84	0.74	0.83	0.86
$L_c$ (nm) <sup>c</sup>	18.55	17.30	20.85	20.77	20.47	21.24
$n_{II}$	56.1	52.4	63.3	63.0	61.8	64.1
$I_D/I_G$	0.25	0.19	0.23	0.25	0.22	0.21

<sup>a</sup> Carbon yield (Equation (6)).  
<sup>b</sup> Graphitization degree (Equation (2)).  
<sup>c</sup> The layer thickness of carbon (Equation (3)).

observed for Tierga. Similar results have been reported in earlier publications [45,46]. The carbon-saturated  $\gamma$ -Fe phase was observed only after reaction (Fig. S2), and not in the initial activation step (Fig. 4), which suggests that enough carbon was formed during the reaction to protect and stabilize this intermediate phase.

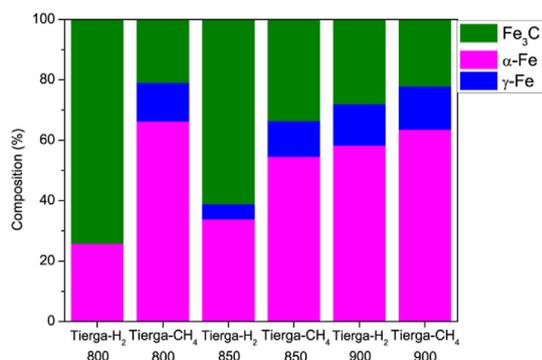
Based on the XRD data, the iron-based phases were quantified by Rietveld refinement (Fig. 7). The amount of Fe<sub>3</sub>C decreased with increasing temperature, while iron species increased. The most striking variation in the final composition of the iron phase between the materials took place at 800 °C: Fe<sub>3</sub>C was the major product in Tierga-H<sub>2</sub>800, while  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe become dominant in Tierga-CH<sub>4</sub>800. However, this difference between the catalysts gradually decreased up to 900 °C. These results indicated that the characteristics of the catalyst after diverse activation atmospheres led to distinct reaction mechanisms at moderate temperatures motivated by the generation of iron phases with distinct crystal systems and fractions.

The most widely reported reaction mechanism is based on the transformation of  $\alpha$ -Fe into Fe<sub>3</sub>C and graphite (Equation (8)). In contrast, previous studies have shown that the mechanism of carbon formation from  $\alpha$ -Fe can vary according to the concentration [47] and crystallite size [45] of the  $\alpha$ -Fe phase in reactions performed at the same temperature. Wirth et al. [47] revealed that depending on the concentration of  $\alpha$ -Fe in a temperature range close to the eutectic temperature (700–800 °C),  $\gamma$ -Fe or Fe<sub>3</sub>C can be obtained, the latter would give rise to carbon. While for Takenaka et al. [45], the  $\alpha$ -Fe

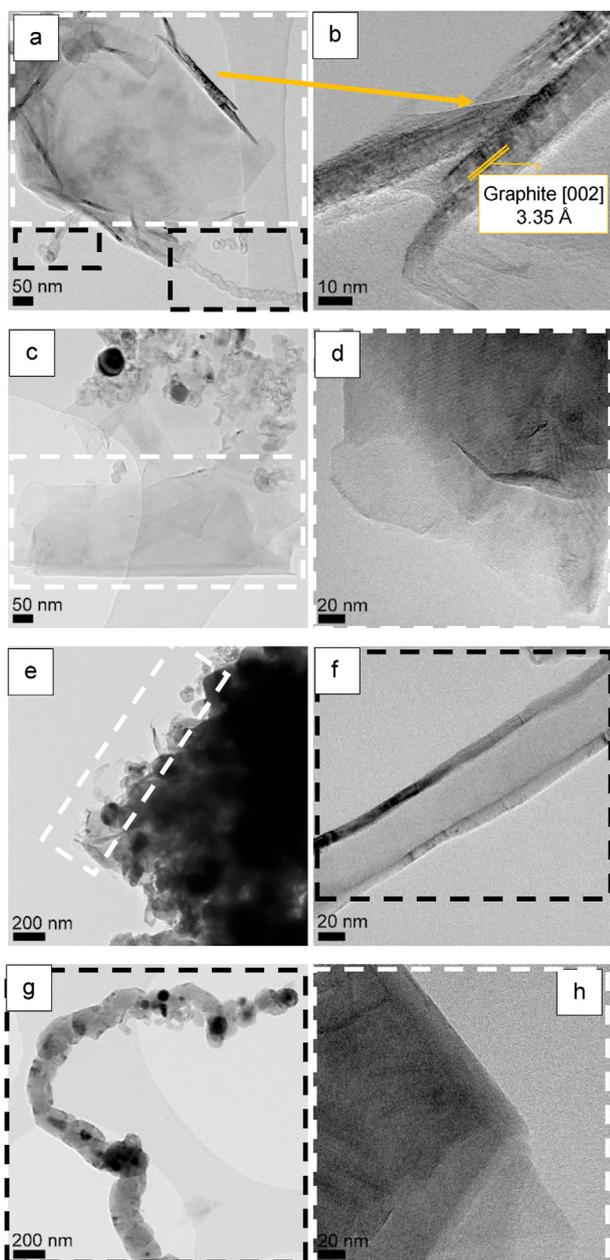
structure was transformed into Fe<sub>3</sub>C or  $\gamma$ -Fe depending on the crystallite size of iron oxide. The supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallites with smaller sizes were transformed into Fe<sub>3</sub>C, while larger ones were transformed into  $\gamma$ -Fe saturated with carbon atoms [45]. Based on these studies, it became evident that for Tierga with reaction taking place at 800 °C (close to the eutectic point), Fe<sub>3</sub>C nucleation was favored when the active phase of the catalyst was mainly composed of  $\alpha$ -Fe with larger crystallite size, i.e., Tierga-H<sub>2</sub> catalysts. Yet at 800 °C, the  $\gamma$ -Fe phase was preferably promoted by a system with a lower concentration of  $\alpha$ -Fe and smaller average crystallite size (Tierga-CH<sub>4</sub> catalysts). As the reaction temperature overpassed the eutectic point towards higher temperatures for other catalysts (Tierga-CH<sub>4</sub>850, Tierga-H<sub>2</sub>850, Tierga-CH<sub>4</sub>900 and Tierga-H<sub>2</sub>900), there was a higher tendency to promote the nucleation of  $\gamma$ -Fe [47]. Once  $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe, or Fe<sub>3</sub>C appeared, the carbon dissolution begins to happen and when it reaches the supersaturation of carbon in the metal and/or carbide, the precipitation and growth of carbon occur.

Correlating the XRD results with the catalytic tests for Tierga-CH<sub>4</sub>800 and Tierga-H<sub>2</sub>800 it was possible to evaluate the effect of the different active phases ( $\alpha$ -Fe,  $\gamma$ -Fe and Fe<sub>3</sub>C) on the conversion and H<sub>2</sub> production. The concentration of 55% H<sub>2</sub> (v/v) was obtained in CDM after 3 h for Tierga-CH<sub>4</sub>800. As Tierga-CH<sub>4</sub>800 was composed mainly of  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe at the end of the reaction, it seems to indicate that  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Fe phases were more effective catalysts than Fe<sub>3</sub>C. A possible explanation for these results may be that the carbide requires a higher amount of carbon for supersaturation than the metal, maximum of 6.67% wt. of C for Fe<sub>3</sub>C [17]. While  $\alpha$ -Fe and  $\gamma$ -Fe require a lower amount of carbon for graphite precipitation to occur, usually less than 3% wt. of C [17]. In addition, the carbide bulk diffusion coefficient is lower than that of the metals  $\gamma$ -Fe and  $\alpha$ -Fe, implying a higher difficulty in precipitating graphite using carbide [48]. Thus, the mitigation of carbide formation resulted in greater activity of the catalyst, and it was achieved by changing the activation atmosphere to CH<sub>4</sub>. As seen in the XRD results, the activation with CH<sub>4</sub> led to the initial fragmentation of the  $\alpha$ -Fe phase and inhibition of large amounts of Fe<sub>3</sub>C.

Fig. 8 shows the TEM images of the as-grown carbon from Tierga with different pretreatments and CDM reaction conditions. TEM images confirmed as-deposited carbon in all spent Tierga in the form of carbon nanomaterials (CNMs) with a high degree of graphitization ( $d_{002} = 3.35$  Å), including multi-layered graphene, graphite nanosheets (GNSs) and carbon



**Fig. 7 – Iron phase fractions in spent Tierga catalysts by Rietveld refinement of the corresponding XRD patterns (shown in Fig. S2).**



**Fig. 8** – TEM images of spent samples: (a–b) Tierga-CH<sub>4</sub>800, (c–d) Tierga-H<sub>2</sub>800, (e–f) Tierga-CH<sub>4</sub>900, (g–h) TiergaH<sub>2</sub>900.

nanofilaments. The nanofilaments were multi-walled carbon nanotubes and chain-type carbon nanofibers.

In all samples, the GNSs structures (marked with white dotted rectangles) appeared in higher quantities. Generally, they were transparent, rippled graphene/graphite layers, and disengaged from the metallic particles (Fig. 8-a, c). Tubular structures (marked with black dotted rectangles) were sparser and shorter, without (Fig. 8-f) and with (Fig. 8-g) encapsulated iron-based nanoparticles. The chain-type carbon nanofibers (Fig. 8-g) had multiple graphite walls around the metal, similar to those observed in previous works with Fe [23]. The metallic particles in the images were round and covered with a thin layer of graphite (Fig. 8-c). As the temperature increased, the

agglomeration of the metal particles increased (Fig. 8-e) as well as the number of metal particles within the chains (Fig. 8-f).

The nanocarbon structures such as GNSs and carbon nanofilaments observed in this work can be explained by the quasi-liquid state theory [16,20]. According to some studies [50,51], iron species in the quasi-liquid state combined with the absence of support can produce GNS. Iron-based species with low dispersion and large particles when in quasi-liquid state elongate and expand to form a thin film composed of metal and carbide metal [51]. This film is capable of allowing the dissolution, precipitation of carbon and growth of graphene or graphite sheets on its surface [51]. The formation and growth of short carbon nanotubes and chain-type carbon nanofibers observed in the TEM images may have happened analogously. We can infer that the segregation of the active phase during the reaction enabled the formation and growth of these carbons, as also noticed in some previous works [51,52]. The carbon was precipitated out from the smallest metallic iron particle supersaturated with carbon. The growth occurs in a cylindrical shape and extends to maintain the void inside the tube [7,20,33]. With its growth, the interface between the carbon and metal walls decreases and the insertion of the metallic particle into the tube or chain may occur during this process, thus forming the carbon nanotube or chain-type carbon nanofibers [7,20,33].

Raman spectra of the as-deposited carbon nanostructures over the Tierga catalysts are presented in Fig. S3. In the Raman first-order spectra (1100 and 1700 cm<sup>-1</sup>) of the materials, it is possible to observe the characteristic peaks of disordered graphite including D, G, D' at 1350, 1580 and 1620 cm<sup>-1</sup> respectively. The second-order (2500–3300 cm<sup>-1</sup>) is the result of overtones and combinations of the bands in the first order, and for the studied materials, peaks were observed in approximately 2450, 2720 and 3240 cm<sup>-1</sup>, which are attributed to the first overtone of bands at 1220, 1350, 1620 cm<sup>-1</sup>, and the band 2950 cm<sup>-1</sup> is a combination of band G and D. The 2D band (~2700 cm<sup>-1</sup>) is characteristic of structures with few and multiple layers of graphene and graphite. Analogous spectra are found in the literature for multilayer graphene and graphite [53].

The integral intensity ratio  $I_D/I_G$  is widely used to express the degree of graphitization for the carbon, i.e. the lower  $I_D/I_G$  ratio, the higher crystalline order of the carbon species. The average parameters of the spectra are shown in Table 3. The  $I_D/I_G$  values of all samples were all below 1 (Table 3), which means that the carbon is ordered, with minor contributions from disordered particles.

The low  $I_D/I_G$  value corroborates TEM images, showing that the carbon nanostructures were predominantly composed of multilayer graphene or graphite nanosheets and small quantities of nanofilaments. The results presented in this work agreed well with other studies in which low  $I_D/I_G$  was favored when the final product was multilayer graphene flakes, high temperatures, and flows of pure methane [36,54,55]. Compared to synthetic pure Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reported in the literature [14], Tierga generated hybrid carbon with fewer defects and a higher amount of carbon. The materials showed  $I_D/I_G$  results close at the same reaction temperature (Table 3), however, the most significant difference was between the materials Tierga-CH<sub>4</sub>800 and Tierga-H<sub>2</sub>800. The  $I_D/I_G$  value was 0.19 for Tierga-

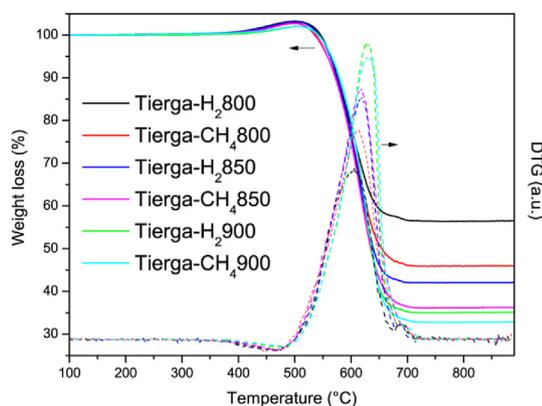


Fig. 9 – TPO profiles for spent Tierra catalysts.

CH<sub>4</sub>800 and 0.25 for Tierra-H<sub>2</sub>800, which means that the material Tierra-CH<sub>4</sub>800 was nanostructured with fewer defects than Tierra-H<sub>2</sub>800. These same materials showed the greatest difference in carbon yield, 1.05 g<sub>c</sub>/g<sub>cat</sub> for Tierra-CH<sub>4</sub>800 and 0.82 g<sub>c</sub>/g<sub>cat</sub> Tierra-H<sub>2</sub>800. This result is in concordance with previous studies [56] which suggested that one of the conditions for carbon growth is preventing disordered the carbon formation. The quality of produced carbon depended on the catalyst treatment and interestingly the results were better with the treatment of the catalyst with CH<sub>4</sub> which is an advantage in the development of the CDM industrial process.

Finally, TPO was performed to evaluate the thermal stability of the spent Tierra catalysts (Fig. 9). In all profiles, it is first observed that there was a slight gain in mass close to 450 °C, which may be related to the oxidation of the metallic iron and iron carbide phases located on the surface, followed by a sharp decay in mass between 600 and 630 °C. The higher the reaction temperature, the greater the displacement of the oxidation temperature to higher temperatures. This result is consistent with what was observed in Raman and TEM, which indicates a highly ordered crystal structures (500–700 °C) with the absence of amorphous carbon (~400 °C).

## Conclusions

Tierra and Ilmenite were confirmed as an active catalyst in the production of CO<sub>2</sub>-free H<sub>2</sub> and carbon. However, Tierra showed significantly higher catalytic results than Ilmenite and was therefore further investigated. The methane conversion and hydrogen concentration over Tierra were 56% and 70%, respectively, after 3 h of reaction. Tierra reduced with CH<sub>4</sub> demonstrated superior performance with greater activity and stability than Tierra pretreated with H<sub>2</sub> at moderate temperatures. CH<sub>4</sub> activation has contributed to the fragmentation of the active phase α-Fe which led to smaller crystallites preventing agglomeration and sintering. Such characteristics also promoted the formation of γ-Fe rather than Fe<sub>3</sub>C. The high stability of Tierra can be primarily associated with a high degree of graphitization. At 900 °C, there were no significant differences between the Tierra materials in terms of the conversion and reaction mechanism, however, the deactivation started after a certain time, which is related

to the encapsulation of chain-like carbon nanofibers. XRD, TEM and Raman revealed the production of structures with nanosheets of graphite and carbon nanotube structures with a high degree of graphitization. WHSV and reaction temperature play a central role in the stability of this material as well, in which the optimal conditions were 2 L/(g<sub>cat</sub>·h) and 850 °C. The use of iron ore as a natural and low-cost catalyst in the production of nanocarbon structures can contribute as an alternative to assessing the practical use of the CDM process.

## Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## Acknowledgments

Brazilian funding to support this work was provided by CNPq [Process 141308/2018-4], FAPESP [Process 2018/01258-5], CAPES [Finance Code 001]. Spanish funding was provided by the European Regional Development Fund and the Spanish Economy and Competitiveness Ministry (MINECO) [ENE2017-83854-R]. Authors would like to acknowledge the use of “Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza”. The authors also thank PROMINDSA and Titania A/S for providing the iron ore used in this work.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.08.065>.

## REFERENCES

- [1] Muradov N. Low to near-zero CO<sub>2</sub> production of hydrogen from fossil fuels: status and perspectives. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:14058–88. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.101>.
- [2] Keipi T, Tolvanen H, Kontinen J. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: comparison to competing technologies. *Energy Convers Manag* 2018;159:264–73. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.063>.
- [3] Qian JX, Chen TW, Enakonda LR, Liu DB, Basset JM, Zhou L. Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials: state-of-the-art and future perspectives. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:15721–43. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.100>.
- [4] Wang IW, Kutteri DA, Gao B, Tian H, Hu J. Methane pyrolysis for carbon nanotubes and CO<sub>x</sub>-free H<sub>2</sub> over transition-metal catalysts. *Energy Fuels* 2019;33:197–205. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03502>.
- [5] Chen D, Christensen KO, Ochoa-Fernández E, Yu Z, Tøtdal B, Latorre N, et al. Synthesis of carbon nanofibers: effects of Ni crystal size during methane decomposition. *J Catal* 2005;229:82–96. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.10.017>.

- [6] Awadallah AE, Aboul-Enein AA, Kandil UF, Taha MR. Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. *Mater Chem Phys* 2017;191:75–85. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.007>.
- [7] 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. *Catal Today* 2011;162:1–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.042>.
- [8] Karaismailoğlu M, Figen HE, Baykara SZ. Methane decomposition over Fe-based catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:34773–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.219>.
- [9] Wang D, Zhang J, Sun J, Gao W, Cui Y. Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in thermocatalytic decomposition of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:7205–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.272>.
- [10] Tezel E, Figen HE, Baykara SZ. Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni–Fe catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:9930–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.151>.
- [11] Karimi S, Bibak F, Meshkani F, Rastegarpanah A, Deng J, Liu Y, et al. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over the Ni-based catalysts for hydrogen production: a critical review. *Int J Hydrogen Energy* 2021;46:20435–80. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.160>.
- [12] Ramasubramanian V, Ramsurn H, Price GL. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Fe based bi-metallic catalysts supported on CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:12026–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.02.170>.
- [13] Torres D, Pinilla JL, Suelves I. Cobalt doping of α-Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the production of hydrogen and high-quality carbon nanotubes by thermal decomposition of methane. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:19313–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.104>.
- [14] Pudukudy M, Kadier A, Yaakob Z, Takriff MS. Non-oxidative thermocatalytic decomposition of methane into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon over unsupported porous NiO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:18509–21. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.160>.
- [15] Shaikhutdinov SK, Zaikovskii VI, Avdeeva LB. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition III. Morphology and surface structure of the carbon filaments. *Appl Catal Gen* 1996;148:123–33. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00226-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00226-8).
- [16] Schaper AK, Hou H, Greiner A, Philipp F. The role of iron carbide in multiwalled carbon nanotube growth. *J Catal* 2004;222:250–4. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.011>.
- [17] Deck CP, Vecchio K. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon N Y* 2006;44:267–75. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.023>.
- [18] Qian JX, Chen TW, Enakonda LR, Liu DB, Mignani G, Basset JM, et al. Methane decomposition to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: a review. *Int J Hydrogen Energy* 2020;45:7981–8001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052>.
- [19] Sikander U, Samsudin MF, Sufian S, KuShaari KZ, Kait CF, Naqvi SR, et al. Tailored hydrotalcite-based Mg-Ni-Al catalyst for hydrogen production via methane decomposition: effect of nickel concentration and spinel-like structures. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:14424–33. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.224>.
- [20] Ermakova MA, Ermakov DY, Chuvilin AL, Kuvshinov GG. Decomposition of methane over iron catalysts at the range of moderate temperatures: the influence of structure of the catalytic systems and the reaction conditions on the yield of carbon and morphology of carbon filaments. *J Catal* 2001;201:183–97. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3243>.
- [21] Pudukudy M, Yaakob Z, Mazuki MZ, Takriff MS, Jahaya SS. One-pot sol-gel synthesis of MgO nanoparticles supported nickel and iron catalysts for undiluted methane decomposition into CO<sub>x</sub> free hydrogen and nanocarbon. *Appl Catal B Environ* 2017;218:298–316. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.070>.
- [22] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:8016–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.057>.
- [23] Inaba M, Zhang Z, Matsuoka K, Soneda Y. Optimization of the reaction conditions for Fe-catalyzed decomposition of methane and characterization of the produced nanocarbon fibers. *Catal Today* 2019;332:11–9. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.014>.
- [24] Qian JX, Enakonda LR, Wang WJ, Gary D, Del-Gallo P, Basset JM, et al. Optimization of a fluidized bed reactor for methane decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: activity and regeneration studies. *Int J Hydrogen Energy* 2019;44:31700–11. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.058>.
- [25] Enakonda LR, Zhou L, Saih Y, Ould-Chikh S, Lopatin S, Gary D, et al. Methane-induced activation mechanism of fused ferric oxide–alumina catalysts during methane decomposition. *ChemSusChem* 2016;9:1911–5. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600500>.
- [26] Abad A, Mendiara T, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. A simple model for comparative evaluation of different oxygen carriers and solid fuels in iG-CLC processes. *Fuel Process Technol* 2018;179:444–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.07.031>.
- [27] Mendiara T, Abad A, de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Adánez J. Reduction and oxidation kinetics of Tierga iron ore for Chemical Looping Combustion with diverse fuels. *Chem Eng J* 2019;359:37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.022>.
- [28] Pudukudy M, Yaakob Z, Jia Q, Takriff MS. Catalytic decomposition of methane over rare earth metal (Ce and La) oxides supported iron catalysts. *Appl Surf Sci* 2019;467–468:236–48. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.122>.
- [29] Torres D, Pinilla JL, Lázaro MJ, Moliner R, Suelves I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:3698–709. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.127>.
- [30] Awadallah AE, Abdel-Mottaleb MS, Aboul-Enein AA, Yonis MM, Aboul-Gheit AK. Catalytic decomposition of natural gas to CO/CO<sub>2</sub>-free hydrogen production and carbon nanomaterials using MgO-supported monometallic iron family catalysts. *Chem Eng Commun* 2015;202:163–74. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.836631>.
- [31] Tang L, Yamaguchi D, Burke N, Trimm D, Chiang K. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. *Catal Commun* 2010;11:1215–9. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.07.004>.
- [32] Zieliński J, Zglinicka I, Znak L, Kaszkur Z. Reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with hydrogen. *Appl Catal Gen* 2010;381:191–6. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.04.003>.

- [33] Zhou L, Enakonda LR, Harb M, Saih Y, Aguilar-Tapia A, Ould-chikh S, et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. *Appl Catal B Environ* 2017;208:44–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.052>.
- [34] Abad A, Adánez J, Cuadrat A, García-Labiano F, Gayán P, de Diego LF. Kinetics of redox reactions of ilmenite for chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci* 2011;66:689–702. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.11.010>.
- [35] García-Muñoz P, Pliego G, Zazo JA, Barbero B, Bahamonde A, Casas JA. Modified ilmenite as catalyst for CWPO-Photoassisted process under LED light. *Chem Eng J* 2017;318:89–94. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.093>.
- [36] Jana P, O'Shea VAD, Coronado JM, Serrano DP. Co-production of graphene sheets and hydrogen by decomposition of methane using cobalt based catalysts. *Energy Environ Sci* 2011;4:778–83. <https://doi.org/10.1039/c0ee00490a>.
- [37] Li Y, Zhao C, Duan L, Liang C, Li Q, Zhou W, et al. Cyclic calcination/carbonation looping of dolomite modified with acetic acid for CO<sub>2</sub> capture. *Fuel Process Technol* 2008;89:1461–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.07.008>.
- [38] Lachén J, Plou J, Durán P, Herguido J, Peña JA. Iron oxide ores as carriers for the production of high purity hydrogen from biogas by steam–iron process. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:13607–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.152>.
- [39] Pudukudy M, Yaakob Z. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO<sub>2</sub> microflakes. *Chem Eng J* 2015;262:1009–21. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.077>.
- [40] Pinilla JL, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R. Formation of hydrogen and filamentous carbon over a Ni-Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst through ethane decomposition. *Appl Catal Gen* 2011;394:220–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.005>.
- [41] Lua AC, Wang HY. Decomposition of methane over unsupported porous nickel and alloy catalyst. *Appl Catal B Environ* 2013;132–133:469–78. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.014>.
- [42] Zardin L, Perez-Lopez OW. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: effect of the catalyst activation with H<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:7895–907. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.02.153>.
- [43] Guo Z, Zheng JE, Liu Y, Chu W. Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition. *Appl Catal Gen* 2018;555:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.031>.
- [44] Jiang DE, Carter EA. Carbon dissolution and diffusion in ferrite and austenite from first principles. *Phys Rev B Condens Matter* 2003;67:1–11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.214103>.
- [45] Takenaka S, Serizawa M, Otsuka K. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *J Catal* 2004;222:520–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.11.017>.
- [46] Häglund J, Fernández Guillermé A, Grimvall G, Körling M. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. *Phys Rev B* 1993;48:11685–91. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.11685>.
- [47] Wirth CT, Bayer BC, Gamalski AD, Esconjauregui S, Weatherup RS, Ducati C, et al. The phase of iron catalyst nanoparticles during carbon nanotube growth. *Chem Mater* 2012;24:4633–40. <https://doi.org/10.1021/cm301402g>.
- [48] Jourdain V, Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon N Y* 2013;58:2–39. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.046>.
- [50] El-Ahwany OM, Awadallah AE, Aboul-Enein AA, Abdel-Azim SM, Aboul-Gheit NAK, Abo-El-Enein SA. Dual growth of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes hybrid structure via chemical vapor deposition of methane over Fe–MgO catalysts. *Fullerenes, Nanotub Carbon Nanostruct* 2019;28:435–45. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1697243>.
- [51] Aboul-Enein AA, Awadallah AE. Production of nanostructured carbon materials using Fe–Mo/MgO catalysts via mild catalytic pyrolysis of polyethylene waste. *Chem Eng J* 2018;354:802–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.046>.
- [52] Awadallah AE, El-Desouki DS, Aboul-Gheit NAK, Ibrahim AH, Aboul-Gheit AK. Effect of crystalline structure and pore geometry of silica based supported materials on the catalytic behavior of metallic nickel particles during methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanomaterials. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:16890–902. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.07.081>.
- [53] Gupta A, Chen G, Joshi P, Tadigadapa S, Eklund PC. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano Lett* 2006;6:2667–73. <https://doi.org/10.1021/nl061420a>.
- [54] Son SY, Lee Y, Won S, Lee DH, Kim SD, Sung SW. High-quality multiwalled carbon nanotubes from catalytic decomposition of carbaceous materials in gas-solid fluidized beds. *Ind Eng Chem Res* 2008;47:2166–75. <https://doi.org/10.1021/ie0711630>.
- [55] Jin Y, Wang G, Li Y. Catalytic growth of high quality single-walled carbon nanotubes over a Fe/MgO catalyst derived from a precursor containing Feitknecht compound. *Appl Catal Gen* 2012;445–446:121–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.010>.
- [56] Harutyunyan AR, Mora E, Tokune T, Bolton K, Rosén A, Jiang A, et al. Hidden features of the catalyst nanoparticles favorable for single-walled carbon nanotube growth. *Appl Phys Lett* 2007;90:163120. <https://doi.org/10.1063/1.2730730>.