

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

**Produção e purificação de nanotubos de carbono via
decomposição catalítica do metano**

Henrique Carvalhais Milanezi

São Carlos – SP

2024

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

**Produção e purificação de nanotubos de carbono via
decomposição catalítica do metano**

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

Orientador: Professor Dr. Ernesto Antônio Urquieta-
Gonzalez



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Henrique Carvalhais Milanezi, realizada em 23/02/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana Maria da Silva (INMETRO)

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

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

AGRADECIMENTOS

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

Nessa curta vida útil não foram poucas as pessoas que me empurraram para frente, então vai ser uma lista longa, se o leitor se sentir traído por não ser mencionado eu peço desculpas, mas veja, mesmo no TCC eu fui breve demais, ainda estou aprendendo (mas eu prometo tentar não me alongar). Eu não poderia começar com outra pessoa se não ela, quem estava comigo mesmo antes de eu me entender como gente, minha irmã, por mais que não pareça eu te admiro e tento copiar alguns de seus comportamentos (verdade seja dita, você é mais MC de shounen do que eu). Pai, eu nem consigo ver a extensão dos ganhos que tive trabalhando com o senhor (mesmo que acordar cedo no fim de semana fosse bem desagradável). Mãe, (te deixei por último para te irritar hehehe) eu já disse e repito, sou uma cópia sua, você literalmente me fez e me carregou (por bem mais que 8 meses), mesmo criança, te ver no dia a dia era como ver algo maior, o ideal dos valores que tenho e o que quero ser é exatamente isso. (Okeey, vou ter que separar em parágrafos).

Antes de falar sobre os professores que pavimentaram o caminho preciso dar o devido crédito para a minha avó que me fazia ler a apostila das aulas dadas todo dia antes de almoçar, não era legal, mas era efetivo. Sinceramente, não tem espaço suficiente nesse arquivo para agradecer a todos, Maria Célia, Caibar, Conceição (talvez eu devesse ter começado pedindo desculpas pelas perguntas intermináveis), para nomear alguns, mas vou me ater a 2, Valter, muito obrigado por acreditar em mim, eu já gostava de matemática, mas você colocou um filtro muito melhor do que qualquer app de blogueirinha, e Quico (Ricardo, estranho usar nomes), só tem Química na engenharia e Catálise no texto graças a você, essa bela caixa de Pandora está aberta e eu não poderia pedir um guia melhor. Passando para a UFSCar (preciso falar que só estou aqui por causa dos benfeitores acima?), vou (tentar) me ater a poucos nomes também, logo no primeiro ano o Marco Antônio me acolheu e me ajudou de formas que só fui descobrir depois, trabalhar no laboratório foi um sonho se tornando realidade, Gustavo (sim, você), por mais que não me suporte sua constante busca por melhorar o ensino (e ser nerd) me deram as primeiras pistas de como deveria agir como professor e ser eu, Moura, não vejo como

DPQ poderia ter sido melhor, aprendi muito com suas atitudes e ideais, eu ouvi muito sobre “ter luz nos olhos” e como ela acaba, mas graças a nossa convivência vi que mesmo alguém prestes a se aposentar pode ser espirituoso. João Batista (ou JB, de novo, nomes), se parece que rasguei ceda até agora é porque é um trapo que sobra do que lhe é devido, o senhor me colocou sobre sua tutela e nem tenho como começar a escrever o que aprendi nestes anos, não sei se é costume ler os agradecimentos, mas gostaria que soubesse que eu aprecio muito o quem feito por mim, e não estou falando apenas de corrigir meus textos confusos. Mas é claro que alguma coisa sai do planejado, e é nesses momentos em que precisamos de uma alma caridosa para oferecer refúgio, e eu não poderia pedir por um salva vidas melhor, muito obrigado professor Ernesto. (Juro que estou acabando)

Por fim gostaria de agradecer aos meus amigos, novos e velhos, por me aturarem, desde João, Leopoldo, Bruno, Nathalia, Bruna..., ainda vamos marcar um churrasco, afinal, eu sei o quanto eu mudei, mas quero saber como vocês são hoje. Já na UFSCar foram muitos, (estranhamente até eu diria), do Luan que tive a felicidade de conhecer pelo pokémon até o João (digladiem-se) que a cada semestre tem o desprazer de conviver mais comigo, mas gostaria de pontuar que foi ótimo ter uma bolha de amigos tão inteligentes e diversos, (foi como consegui juntar César e Arnaldo no mesmo saco), todos vocês me ajudaram a buscar por alturas cada vez maiores (sempre tem uma montanha mais alta nessa...). Pessoal do DEQ (muitos nomes, se eu abrir o coração não boto de volta), poucas foram as vezes que me senti verdadeiramente parte de algo, e se eu aceitei ser representante foi para poder tentar ajudar como vocês me ajudaram. E claro, se é Christian tem que ficar no final, não sei que pedra você jogou na cruz, mas estou adorando ser o castigo, de ir na gamenight até estudar termodinâmica por hobby, hoje em dia é difícil pensar num role e não lembrar de ti (quem sabe sabe), mais que um mano, parça, e na moral, pega leve ai que me sinto culpado de varzear sozinho.

RESUMO

Nanotubos de carbono (sigla em inglês: *carbon nanotubes*, CNTs) são materiais com potencial para desenvolvimento de tecnologias disruptivas, como a construção de elevadores espaciais e transistores menores do que silício, entretanto, sua produção ainda é um desafio de engenharia. A decomposição catalítica do metano (DCM) é uma interessante rota para tal, empregando um gás do efeito estufa na preparação de um produto de elevado valor agregado enquanto também produz hidrogênio livre de CO_x, uma vantagem frente à rota comercial via reforma a vapor do metano. No presente trabalho a DCM foi estudada na faixa de 700 °C a 850 °C utilizando catalisadores de ferro suportados em óxido de magnésio ou aluminato de magnésio, visando entender a dinâmica da reação, e aprimorar a síntese de CNTs, aumentando a quantidade produzida e reduzindo a presença de defeitos em sua estrutura. Para tanto a DCM foi realizada alterando algumas das principais variáveis de processo: material do suporte, teor de ferro disperso no suporte, tipo de reator, a fração de metano na alimentação, temperatura de reação, tempo de residência e agente redutor. Este estudo existe como continuação do projeto de IC apoiado pela FAPESP (processo 2021/00622-8) período no qual a DCM foi avaliada com os catalisadores de ferro suportados em óxidos de magnésio aqui descritos. Os catalisadores preparados foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR), fisissorção de N₂, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), enquanto que os catalisadores após a DCM foram caracterizados por DRX, MET, termogravimetria (TG) e espectroscopia Raman. O catalisador que apresentou a maior produção foi o 40%FeMgAl₂O₄, com 1,04 gramas de carbono por grama de catalisador, enquanto que o catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ produziu 7,23 gramas de carbono por grama de ferro, a maior produção quando ponderada pelo teor de metal, ao passo que o catalisador 2,5%FeMgO foi o menos ativo dentre os estudados. A microscopia confirmou a síntese de nanotubos de carbono, bem como outras estruturas, já a espectroscopia Raman indicou a presença de nanotubos com uma ou duas paredes. Os produtos carbonáceos com a menor quantidade de defeitos vieram da DCM com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ quando realizada a 750 °C, apresentando razão I_D/I_G de 0,188, que representa a razão entre o material defeituoso e grafítico. Os CNTs do catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ tiveram seus diâmetros estimados de até 8,6 nm.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are materials with the potential to develop disruptive technologies, such as the construction of space elevators and transistors smaller than silicon, but their production is still an engineering challenge. The catalytic decomposition of methane (DCM) is an interesting route for this, using a greenhouse gas to prepare a high value-added product while also producing CO_x-free hydrogen, an advantage over the commercial route via methane steam reforming. In the present work, DCM was studied in the 700 °C to 850 °C range using iron catalysts supported on magnesium oxide or magnesium aluminate, with the aim of understanding the dynamics of the reaction and improving the synthesis of CNTs by increasing the amount produced and reducing the presence of defects in their structure. To this end, DCM was carried out by changing some of the main process variables: support material, iron content dispersed in the support, reactor type, methane fraction in the feed, reaction temperature, residence time and reducing agent. This study exists as a continuation of the IC project supported by FAPESP (process 2021/00622-8) during which DCM was evaluated with the iron catalysts supported on magnesium oxides described here. The prepared catalysts were characterized by temperature-programmed reduction (TPR), N₂ physisorption, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), while the catalysts after DCM were characterized by XRD, TEM, thermogravimetry (TG) and Raman spectroscopy. The catalyst with the highest yield was 40%FeMgAl₂O₄, with 1,04 grams of carbon per gram of catalyst, while the 2,5%FeMgAl₂O₄ catalyst produced 7,23 grams of carbon per gram of iron, the highest yield when weighted by metal content, while the 2,5%FeMgO catalyst was the least active of those studied. Microscopy confirmed the synthesis of carbon nanotubes as well as other structures, while Raman spectroscopy indicated the presence of nanotubes with one or two walls. The carbonaceous products with the least amount of defects came from DCM with the 10%FeMgAl₂O₄ catalyst when carried out at 750 °C, with an I_D/I_G ratio of 0,188, which represents the ratio between defective and graphitic material. The CNTs of the 2.5%FeMgAl₂O₄ catalyst were estimated to have diameters of up to 8,6 nm.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	8
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. ESTADO DA ARTE	15
2.1. Nanotubos de carbono	15
2.1.1. Ângulos em nanotubos	17
2.1.2. Demais alótropos	19
2.1.3. Aplicações dos nanotubos	23
2.1.4. Métodos de síntese dos nanotubos	24
2.1.5. Caracterização de Nanotubos de Carbono.....	25
2.2. Hidrogênio	29
2.3. Decomposição catalítica do metano.....	30
2.3.1. Parâmetros de processo	30
2.4. Catalisadores utilizados	32
2.5. Mecanismo da reação.....	35
2.6. Métodos de separação e purificação	37
3. OBJETIVO DO TRABALHO	39
3.1. Objetivo geral	39
3.2. Objetivos específicos	39
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1. Preparação dos catalisadores	40
4.2. Caracterização dos catalisadores e CNTs	41
4.3. Avaliação catalítica.....	42
4.4. Separação e purificação do produto.....	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	46
5.1. Caracterização dos catalisadores.....	46

5.1.1.	Difração de raios X.....	46
5.1.2.	Fisissorção de nitrogênio	49
5.1.3.	Redução a temperatura programada	52
5.2.	Testes Catalíticos	54
5.2.1.	Catalisador 2,5%FeMgO	54
5.2.2.	Reações na termobalança.....	56
5.2.3.	Reações no leito fixo horizontal	67
5.3.	Caracterizações pós reação	69
5.3.1.	Fluorescência de raios X.....	69
5.3.2.	Termogravimetria	70
5.3.3.	Difração de raios X.....	75
5.3.4.	Fisissorção de N ₂	78
5.3.5.	Espectroscopia Raman.....	79
5.3.6.	Microscopia eletrônica de transmissão.....	84
6.	CONCLUSÕES	86
7.	REFERÊNCIAS	87
8.	APÊNDICES	108
8.1.	Apêndice A: Produtividade de todos os testes catalíticos testados.....	108
8.2.	Apêndice B: Tabela para Comparação	109
8.3.	Apêndice C: Espectros Raman	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação esquemática de nanotubos de carbono: (a) de parede única; (b) duas paredes; (c) paredes múltiplas.....	15
Figura 2.2. Abstração das diferentes estruturas de nanofibras de carbono.....	16
Figura 2.3. Conformações dos nanotubos baseados no vetor quiral.....	18
Figura 2.4. Formas nanométricas organizadas de carbono.....	19
Figura 2.5. Estrutura do negro de fumo com diâmetros típicos dos componentes.....	21
Figura 2.6. Imagens de MET de carbono nanométrico, a) esferas, b) grafite e corrente, c) nanotubos de carbono e d) nanotubo em alta definição.....	25
Figura 2.7. Exemplo de TGA de um produto de reação.....	26
Figura 2.8. Correlação entre diâmetros de partícula e nanotubos.....	34
Figura 2.9. Etapas da DCM para SWCNTs.....	35
Figura 4.1. Exemplo de resultado obtido na termobalança, fração de massa reduzida (em preto sólido) e temperatura do sistema (azul pontilhado).....	42
Figura 5.1. Difratoograma do suporte óxido misto $MgAl_2O_4$	45
Figura 5.2. Difratoograma do catalisador 10% $FeMgAl_2O_4$	46
Figura 5.3. Difratoograma do catalisador 2,5% $FeMgAl_2O_4$	47
Figura 5.4. Difratoograma do catalisador 40% $FeMgAl_2O_4$	47
Figura 5.5. Difratoograma do catalisador 2,5% $FeMgO$ e do suporte MgO comercial.....	48
Figura 5.6. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de nitrogênio do suporte $MgAl_2O_4$ e dos catalisadores 2,5% $FeMgAl_2O_4$, 10% $FeMgAl_2O_4$ e 40% $FeMgAl_2O_4$	49
Figura 5.7. Distribuição de diâmetro de poros (azul) e volume acumulado (laranja) do (a) suporte $MgAl_2O_4$, (b) catalisador 2,5% $FeMgAl_2O_4$, (c) 10% $FeMgAl_2O_4$ e (d) 40% $FeMgAl_2O_4$	51

Figura 5.8. TPR dos catalisadores estudados.....	52
Figura 5.9. Reações com 100 mg do catalisador 2,5%FeMgO nas temperaturas de 850, 800 e 750 °C, vazão de 100 mL/min e 10% de metano.....	53
Figura 5.10. Reações com o catalisador 2,5%FeMgO com e sem redução sob H ₂	54
Figura 5.11. Reações com 10 mg do catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ a 800 °C, com 10% de metano na alimentação com vazão total de 100 mL/min.....	56
Figura 5.12. Reações com o catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ com vazão de 100 mL/min e 10% de CH ₄ , variando as temperaturas de 800 °C para 750, 700 e 600 °C.....	57
Figura 5.13. Reações com o catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ em 800 °C variando a vazão e fração de metano na alimentação.....	58
Figura 5.14. Reações a 800 °C, com 10% de metano, com o catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ variando a vazão.....	59
Figura 5.15. Reações sobre os catalisadores X%FeMgAl ₂ O ₄ , com X= 2,5, 10 ou 40.....	59
Figura 5.16. Taxas de reação sobre catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ variando a vazão.....	6
Figura 5.17. Reações sobre o catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ e suporte MgAl ₂ O ₄ a 800 °C com vazão de 50 mL/min, e fração de metano 0,05.....	61
Figura 5.18. Reações a 800 °C com vazão de 50 mL/min, 10% de CH ₄ usando o catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ com e sem redução sob H ₂	62
Figura 5.19. Reações a 800 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ variando a fração de metano na alimentação.....	63
Figura 5.20. Reações a 750 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ variando a fração de metano na alimentação.....	64
Figura 5.21. Reações a 700 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ variando a fração de metano na alimentação.....	64
Figura 5.22. Resumo dos resultados de produtividade abstraídos da literatura.....	66
Figura 5.23. Termogravimetrias dos produtos das reações em leito fixo: a) perda de massa e b) DTA.....	69

Figura 5.24. Análises termogravimétricas dos produtos da DCM após tratamento ácido.	72
Figura 5.25. DRX pós reação dos catalisadores (a) 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ , (b) 10%FeMgAl ₂ O ₄ e (c) 40%FeMgAl ₂ O ₄ .	74
Figura 5.26. Distribuição de diâmetro de poros do catalisador fresco (azul) e usado (laranja) do (a) catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ , (b) 10%FeMgAl ₂ O ₄ e (c) 40%FeMgAl ₂ O ₄ .	76
Figura 5.27. Espectro Raman do produto do experimento com o catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ e 40% de metano.	78
Figura 5.28. Caracterização dos materiais quanto à densidade de defeitos e área cristalina.	81
Figura 5.29. Imagens de microscopia do catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ reagido.	82
Figura 5.30. Imagens de microscopia do catalisador 10%FeMgAl ₂ O ₄ reagido focando em (a) carbono como corrente e (b) grafite.	82
Figura 5.31. Imagens de microscopia do catalisador 2,5%FeMgAl ₂ O ₄ reagido.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Comparação entre as propriedades físicas dos SWCNTs e MWCNTs.....	15
Tabela 2.2. Compilado de resultados de carbono caracterizados através do Raman.....	27
Tabela 5.1. Área superficial e volume de poros obtidos através do método BET para os catalisadores frescos e o suporte sintetizado.....	49
Tabela 5.2. Experimentos de DCM em leito fixo.....	65
Tabela 5.3. Resultados da literatura de DCM sobre ferro.....	67
Tabela 5.4. Composição do produto após o tratamento L1 segundo FRX.....	68
Tabela 5.5. Resultados da TG dos catalisadores usados no leito horizontal.....	71
Tabela 5.6. Resultados da termogravimetria após tratamento ácido.....	72
Tabela 5.7. Área superficial e volume de poros dos catalisadores antes e após a DCM....	76
Tabela 5.8. Resultados do Raman para os catalisadores de ferro.....	77
Tabela 5.9. Resultados do Raman para o catalisador de ferro em óxido de magnésio.....	80

1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico está intimamente ligado não apenas ao consumo energético, mas também ao desenvolvimento de materiais com propriedades cada vez mais especializadas. Nesse âmbito dois gargalos se mostram evidentes, a matriz energética é substancialmente dependente de combustíveis fósseis (REMAP – RENEWABLE ENERGY ROADMAPS, [s.d.]), o segundo é muitas vezes ofuscado, mas não menos relevante, a demanda por novos materiais. Uma possível solução para tais barreiras é a implementação da DCM para a produção não apenas de H₂, mas especialmente de CNTs.

O emprego de materiais de carbono como aditivos teve início com Ford ao utilizar o negro de fumo para deixar os pneus pretos, o que também levou a produtos de maior resistência. O negro de fumo é produzido pela pirólise de hidrocarbonetos desde o século 1900 (RAHMAN et al., 2016), este porém, é um processo de elevado custo energético, atingindo temperaturas de 1200 °C até 1900 °C, além disso o controle do produto é impreciso, pois a junção das estruturas primárias gera uma estrutura amorfa com baixa reprodutibilidade (WILBOURN; PARTENSKY; MORGAN, 1996).

Ao passo que nanotubos de carbono tem estrutura organizada e propriedades únicas que os permitem serem aplicados em diversas áreas da tecnologia (VOLDER et al., 2013). Todavia, a síntese dos CNTs é energeticamente custosa, seja por sublimar grafeno ou criar uma descarga no vácuo, nesse sentido, a decomposição catalítica do metano (Reação 1) se destaca por empregar temperaturas razoavelmente mais baixas, enquanto que a pirólise do metano é praticada em torno de 1200 °C (TEZEL; FIGEN; BAYKARA, 2019), catalisadores permitem operar o reator a partir de 400 °C (FAN et al., 2021).



O metano é o hidrocarboneto mais estável, maior constituinte do gás natural, um combustível tipicamente fóssil, sua ampla utilização se deve em grande parte pelas

reservas de gás natural, com o Brasil tendo ocupado a 30^o posição no ranking da produção global em 2020, produzindo cerca de 24 bilhões de metros cúbicos(MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE GÁS NATURAL EM 2020 – SNAPSHOTS – IBP, [s.d.]). Porém, outra fonte de metano a ser considerada é o biogás, cuja crescente produção atingiu 2.22 bi Nm³ em 2021 (LUANA et al., 2022).

Outra vantagem do emprego da DCM, além da síntese de CNTs, é a produção de H₂, que tem se mostrado uma alternativa de interesse, pois ele produz três vezes mais energia por massa (39,4 kW/kg), que a produzida pela queima de combustíveis fósseis (13,1 kW/kg) (RASTEGARPANAH; MESHKANI; REZAEI, 2017a). Sendo ele também, uma fonte de energia globalmente limpa (SRILATHA et al., 2017) visto que sua combustão gera apenas água.

Desta forma infere-se que a DCM é uma reação digna de nota, apresentando parte da solução para dois problemas da indústria, a necessidade de materiais excepcionais para aplicações especializadas ao mesmo tempo que produz hidrogênio, um combustível de elevado interesse. Em suma, neste trabalho a DCM será estudada com o objetivo de preparar nanotubos de carbono utilizando catalisadores heterogêneos a base de ferro.

2. ESTADO DA ARTE

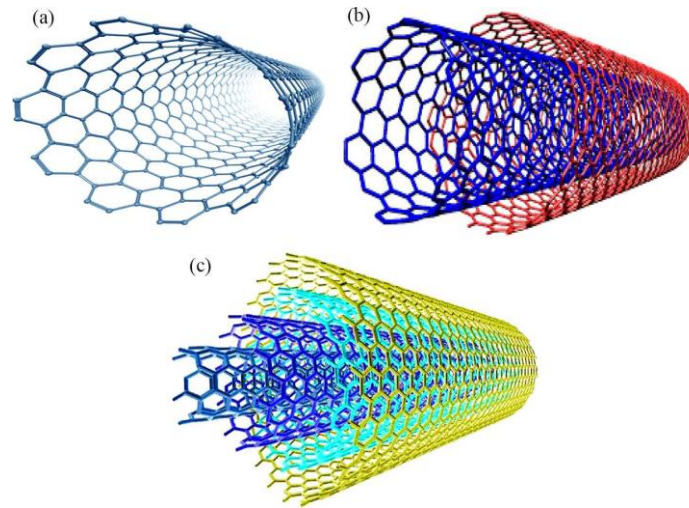
2.1. Nanotubos de carbono

Desde sua descoberta por Iijima (IIJIMA, 1991), os nanotubos de carbono tem sido amplamente estudados devido às suas fenomenais propriedades elétricas, mecânicas, térmicas, óticas e químicas, que os destacam mesmo entre outros filamentos de carbono. Assim como o grafeno, os CNTs são formados por átomos de carbono em hexágonos, mas diferente do primeiro, os nanotubos são arranjados em cilindros, como se uma folha de grafeno fosse enrolada, e pode ser visto na Figura 2.1.

Eles são categorizados principalmente pela quantidade de paredes circunscritas, os principais são os nanotubos de parede única, ou simples (sigla em inglês: *single walled carbon nanotubes*, SWCNTs), nanotubos de carbono de duas paredes ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (sigla em inglês: *multi walled carbon nanotubes*, MWCNTs) (LAMOUROUX; SERP; KALCK, 2007). Com número de paredes distintas,

diferentes características surgem como apresentado na Tabela 2.1, a mais visível é o diâmetro externo, com os de parede única tendo entre 0,5 e 1,5 nm e os de paredes múltiplas atingindo diâmetros superiores a 100 nm (CHEUNG et al., 2002).

Figura 2.1. Representação esquemática de nanotubos de carbono: (a) de parede única; (b) duas paredes; (c) paredes múltiplas.



Fonte: Rafique et al., 2015 (RAFIQUE et al., 2015).

Tabela 2.1. Comparação entre as propriedades físicas dos SWCNTs e MWCNTs.

<i>Propriedade</i>	<i>SWCNTs</i>	<i>MWCNTs</i>
<i>Comprimento</i>	<i>100-1000 nm</i>	<i>15.000 nm</i>
<i>Módulo elástico</i>	<i>1000-3000 GPa</i>	<i>300-1000 GPa</i>
<i>Condutividade térmica (300 K)</i>	<i>3000-6000 W/mK</i>	<i>2000-3000 W/mK</i>
<i>“Band gap”</i>	<i>0-0,5 eV</i>	<i>2,9-3,7 eV</i>
<i>Densidade</i>	<i>2600 kg/m³</i>	<i>1600 kg/m³</i>
<i>Calor específico</i>	<i>425 J/kg.K</i>	<i>796 J/kg.K</i>
<i>Ponto de fusão</i>	<i>3527 °C</i>	<i>3527 °C</i>
<i>Resistência à tração</i>	<i>20-44,4 GPa</i>	<i>11-63 GPa</i>

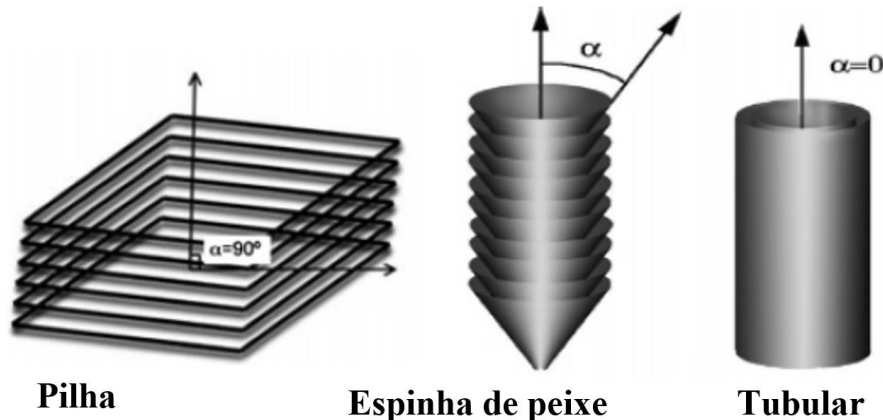
Fonte: Gupta et al., 2019 (GUPTA; GUPTA; SHARMA, 2019).

Enquanto que a diferença entre os diâmetros externos de SWCNTs de MWCNTs seja evidente, outras propriedades de interesse são mais custosas de correlacionar. Os MWCNTs são os mais comumente produzidos, sendo muitas vezes difícil de contar quantas paredes eles de fato possuem. Ao passo que os SWCNTs, são os mais difíceis de serem obtidos devido a serem mais frágeis mecanicamente e mais instáveis quimicamente além da necessidade de preparar um catalisador com partículas metálicas muito reduzidas, que sofrem mais com desativação.

2.1.1. Ângulos em nanotubos

Além da estrutura de tubos ocios apresentada na Figura 2.1, o carbono pode assumir a forma de filamentos de outras duas maneiras, formando pilhas ou de “espinha de peixe”. A diferença entre elas se dá através do ângulo entre a superfície do carbono e a direção de crescimento do filamento, conforme apresentado na Figura 2.2.

Figura 2.2. Abstração das diferentes estruturas de nanofibras de carbono.



Fonte: Adaptado de Melechko et al., 2005 (MELECHKO et al., 2005).

A forma de pilha ocorre quando diversas folhas de grafeno são empilhadas ao ponto que a altura desta pilha fica ordens de grandeza acima da área das folhas, que se torna também a área transversal da nanofibra. O grande valor da razão entre altura e largura é sua diferença quando comparada ao grafite, pois o último tem três dimensões

características, largura, profundidade e altura, quanto que o filamento possui apenas uma, a altura.

Enquanto que a estrutura no meio da Figura 2.2 seria similar a cones de trânsito empilhados, tais estruturas são menos organizadas por conta de seus vértices, de forma que não partilham das propriedades tabeladas anteriormente, principalmente as mecânicas, mas ainda tem seus usos, como armazenagem de hidrogênio (TEO; CHHOWALLA; MILNE, 2003).

Outra forma relevante de categorizar, agora especificamente os nanotubos, é quanto à sua quiralidade, isto é, voltando para a analogia com a folha de grafeno, a quiralidade advém do ângulo de junção desta folha, mas diferente de enrolar uma folha de papel, as opções de ângulo na junção são discretas, e não contínuas. Este ângulo de junção dos nanotubos tem influência direta em suas propriedades, especialmente nos de parede única, pois esses arranjos estão mais relacionados aos orbitais, e nos de múltipla parede eles se sobrepõem de forma que tem sempre comportamento de metais, o que não é necessariamente verdade para os SWCNTs.

Para traduzir esse ângulo é utilizado o vetor quiral (n,m) que o gerou, e como ilustrado na Figura 2.3, três são os tipos de nanotubos nessa forma de classificação. Quando o ângulo θ é igual a 0° (n,0) sua forma é em zigzag, com 30° (n,n) é de *armchair*, demais ângulos geram nanotubos quirais (SEE; HARRIS, 2007). Essa geometria determina as propriedades eletrônicas do material, ou seja, se ele terá caráter metálico ou semicondutor, seguindo as Equações 1 e 2 (BELIN; EPRON, 2005).

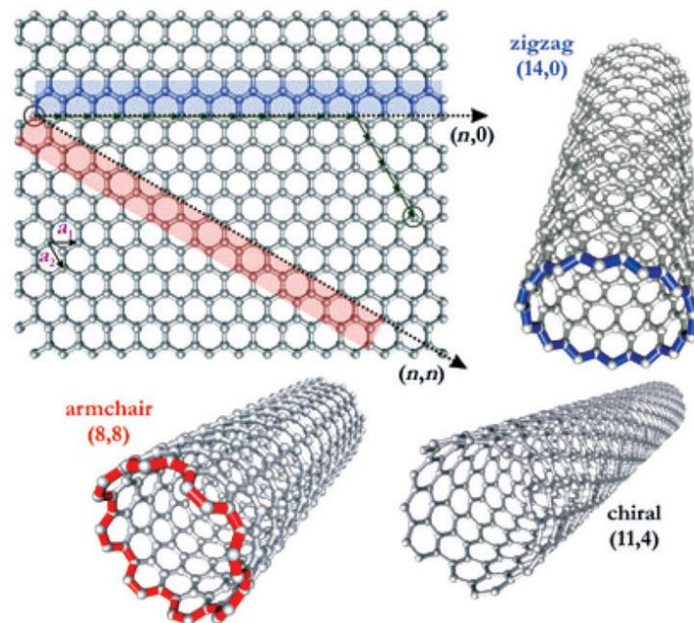
$$|n - m| = 3q, \textit{metálico} \quad (\text{Equação 1})$$

$$|n - m| = 3q \pm 1 \quad \forall q \neq 0, \textit{semicondutor} \quad (\text{Equação 2})$$

Note que nanotubos em zigzag são necessariamente metálicos, já as demais estruturas, nomeadas pelo ângulo de junção, tem uma mistura dos dois tipos, nanotubos quirais tem uma proporção próxima de 3:1, sendo 3 vetores para semicondutores e 1 para metálico, ao passo que os *armchair* tem proporção de 2:1. Essa diferença do caráter eletrônico passa a ser relevante quando as aplicações dos SWCNTs são específicas, por

exemplo, eles são um possível substituto do silício em eletrônicos, mas isso só é verdade caso os nanotubos tenham caráter semicondutor e não metálico.

Figura 2.3. Conformações dos nanotubos baseados no vetor quiral.



Fonte: Adaptado de Lekawa et al., 2014 (LEKAWA-RAUS et al., 2014).

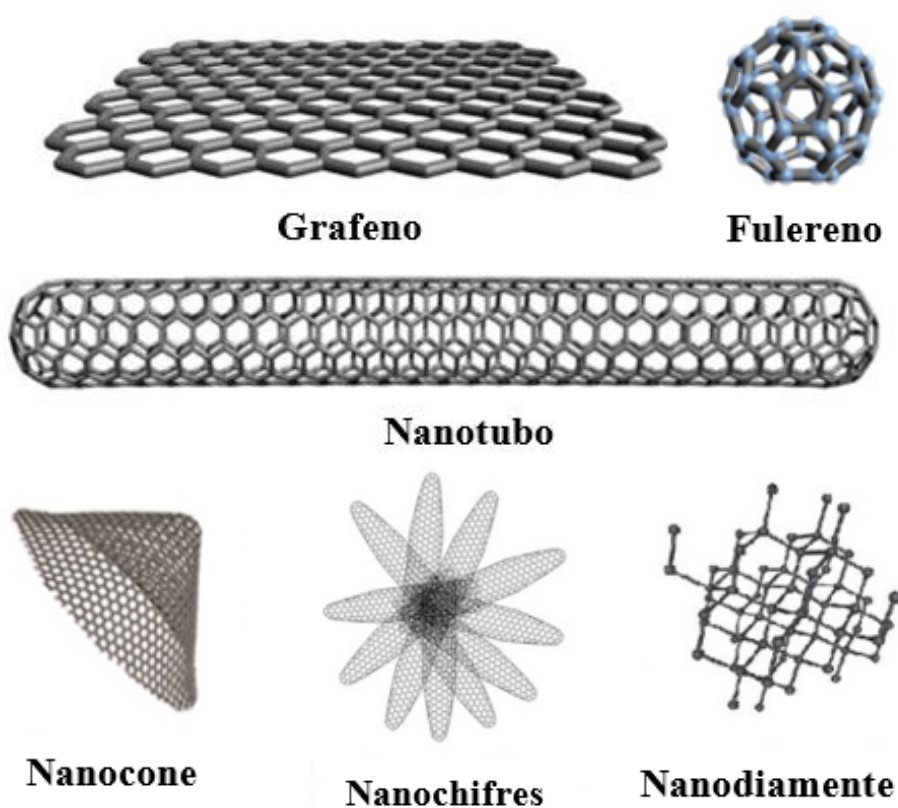
2.1.2. Demais alótropos

Naturais ou não, o carbono pode assumir diversas formas alotrópicas, algumas delas estão exemplificadas na Figura 2.4, elas são caracterizadas por seus padrões de ligação que tendem a se repetir na superfície ou espaço da estrutura. Devido à capacidades do carbono de formar ligações π ou até 4 σ ele atinge diversas padrões, tais padrões irão ditar as propriedades físicas, químicas e eletrônicas dos materiais carbonáceos, formas de organização, podendo ser extremamente invariável frente o ambiente ou ser um facilitador de movimentação eletrônica.

Grafeno foi o nome adotado para a estrutura de carbonos planares dispostos como hexágonos em uma ou poucas camadas, tal estrutura 2D foi por muitos anos considerada impossível de ser obtida isoladamente, devido sua teórica instabilidade (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Sua descoberta proporcionou uma gama de novas descobertas,

não apenas para estudá-lo, mas usá-lo em equipamentos para estudar outros fenômenos usando suas propriedades eletrônicas excepcionais (NOVOSELOV et al., 2004), como mobilidade eletrônica a temperatura ambiente que rivaliza com semicondutores convencionais (SCHEDIN et al., 2007), sendo que apenas o grafeno funciona como um semicondutor de gap 0. Como o precursor dos demais alótropos, propriedades como a condutividade acabam por aparecer nos demais alótropos, dada as devidas proporções.

Figura 2.4. Formas nanométricas organizadas de carbono.



Fonte: Adaptado de Rauti et al., 2019 (RAUTI et al., 2019).

O fulereno por exemplo levou 15 anos (KROTO; ALLAF; BALM, 1991) antes de sair de ideias e teorias (OSAWA, 1971) até ser sintetizado e testado em 1984 (STANKEVICH; NIKEROV; BOCHVAR, 1984). O nome fulereno é dado ao grupo de substâncias alotrópicas que assumem formas esféricas, o mais famoso deles, o C₆₀, também chamado de Buckminsterfulereno, é um dos se não o mais conhecido, nele os

20

carbonos formam pentágonos e hexágonos que se conectam da mesma forma que em uma bola de futebol.

Com o tempo, propriedades como supercondutividade (HEBARD et al., 1991) e ferrimagnetismo (STEPHENS et al., 1992) foram descobertas em fulereno. Além de aplicações diretamente derivadas de tais propriedades ele tem sido estudado como aditivo a polímeros, integrando a cadeias com usos na mecânica (HAMMOND; KUCK, 1992), óptica eletrônica (SIGNORINI et al., 1996) e biomedicina (ALLEN et al., 2000), mas os estudos ainda são limitados a descobrir os potenciais usos destes compósitos (GIACALONE; MARTÍN, 2010).

Se uma folha de grafeno retangular for enrolada em si mesma um nanotubo é obtido, enquanto que se uma triangular for enrolada um cone é formado, neste caso, um nanocone de carbono. Inicialmente observados em 1968 (GILLOT; BOLLMANN; LUX, 1968) e muitas vezes agrupados com os nanochifres, a aplicação que mais se destaca dos nanocones é seu uso em microscopia eletrônica de transmissão, onde funciona como emissor de elétrons, com redução de brilho 5 vezes maior e melhor coerência que qualquer outra fonte comercial (MAMISHIN et al., 2017).

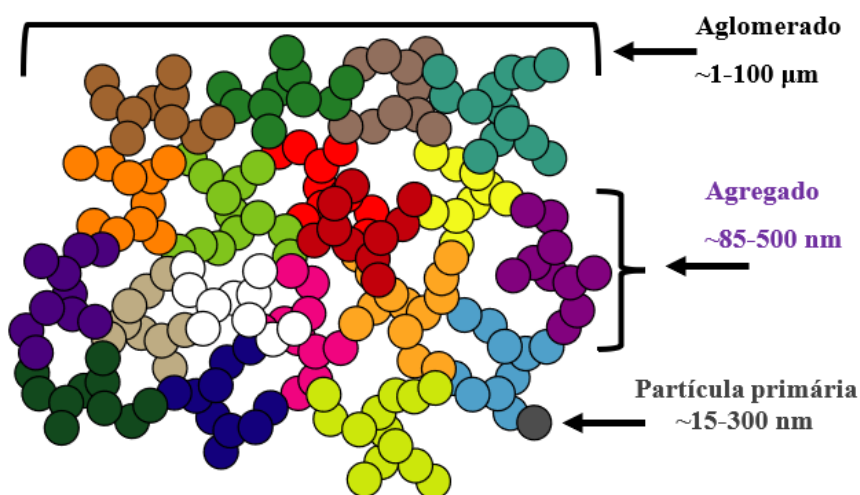
Já os nanochifres se assemelham à folhas de grafeno enroladas que atingem de 30 a 50 nm de comprimento, como cones, sua estrutura é similar a dos nanotubos, porém, além de não serem intrinsecamente 1D eles tendem a se aglomerarem como flores, totalizando diâmetros de 80 a 100 nm (RAUTI et al., 2019). Pela similaridade com os nanotubos eles partilham propriedades como funcionabilidade, condutividade elétrica e térmica. Os nanochifres são empregados em biomedicina (ZHU; XU, 2012), adsorção (MURATA et al., 2002), armazenagem de metano (BEKYAROVA et al., 2003), suporte catalítico (BEKYAROVA et al., 2005), células a combustível (SANO; UKITA, 2006) e sensores de gases (SANO et al., 2007).

Em contrapartida, nanodiamante não tem sua estrutura advinda de grafeno, por sua hibridização sp^3 ela é intrinsecamente 3D com monômeros tetraédricos, ele foi produzido inicialmente por detonações encadeadas pela URSS (DANILENKO, 2004), porém apenas ficaram conhecidos mundialmente na década de 1980 (GREINER et al., 1988). Por muitos anos ele foi utilizado principalmente em deposição autocatalítica (DOLMATOV, 2001), posteriormente aplicado em deposição química de vapor de

diamante (SHENDEROVA; HENS; MCGUIRE, 2010), ressonância magnética e outras técnicas de caracterização (SAINI et al., 2010; WU; HAN; CHANG, 2010).

Além das formas com organização nanométrica, o carbono pode assumir outras configurações que são consideravelmente mais fáceis de serem produzidas. Por exemplo o negro de fumo (*carbon black*), sua estrutura é dividida como ilustrado na Figura 2.5, onde sua partícula primária, constituída de anéis aromáticos com tamanhos e orientações aleatórias, coesas majoritariamente por ligações de Van der Waals (WILBOURN; PARTENSKY; MORGAN, 1996).

Figura 2.5. Estrutura do negro de fumo com diâmetros típicos dos componentes.



Fonte: Acervo Pessoal.

O negro de fumo é majoritariamente obtido através da queima de combustível numa fornalha, usualmente a temperaturas de 1200-1900 °C (RAHMAN et al., 2016). Ao ser utilizado inicialmente por Ford para tingir de preto seus pneus acabou por revelar as fantásticas propriedades que os compostos de carbono possuem, sejam mecânicas, elétricas ou químicas, de forma que ele tem mercado consolidado desde a década de 1920 (WANG et al., 2003).

2.1.3. Aplicações dos nanotubos

Atualmente as principais aplicações dos CNTs são como aditivos em compósitos e em filmes, especialmente na fabricação de artigos esportivos (VOLDER et al., 2013), termoplásticos (ASC HOMEPAGE, [s.d.]), baterias de íon-lítio e como suporte para catalisadores. Porém, tais aplicações utilizam os nanotubos desordenados, extraindo uma fração de seu potencial.

Os CNTs conferem maior performance a eletrônicos flexíveis (PARK; VOSGUERICHINAN; BAO, 2013), transistores semicondutores (FRANKLIN, 2013), chips de memória flash (ZHAI; ISAACS; ECKELMAN, 2016), tecnologias de filtração (HERRERA-HERRERA et al., 2012), tratamento de água (LIU et al., 2013) e também em fármacos (HE et al., 2013). Mesmo que estas aplicações não tenham seu mercado consolidado, sendo avaliado em 2 bilhões de dólares em 2023, é estipulado que cresça para 5.85 bi em 2030 (CARBON NANOTUBES MARKET SIZE TO HIT US\$ 7.71 BILLION BY 2032, [s.d.]).

A maior estabilidade dos MWCNTs os torna mais úteis para aplicações que exigem resistência, como o uso em catálise heterogênea, no qual os CNTs são utilizados como suporte para os catalisadores. A relação mais direta, porém, é a com o preço, pela sua maior suscetibilidade a ataques, e conseqüentemente, maior dificuldade em serem preparados e isolados, os de parede única são aproximadamente cinco vezes mais caros (CARBON NANOTUBE, SINGLE-WALLED - SWCNT, SWNT, [s.d.]).

A quantidade de paredes do CNT influencia diretamente suas propriedades e conseqüentemente aplicações comerciais, por exemplo, a condutividade elétrica dos SWCNTs é da ordem de 10^4 S/cm (siemens por centímetro), uma ordem de grandeza superior aos MWCNTs (ANDO et al., 1999), de forma que os SWCNTs são mais atrativos para a confecção de polímeros multifuncionais (HONE et al., 2002), mesmo que o uso de MWCNTs seja mais comum pela sua maior acessibilidade (VOLDER et al., 2013).

Tal capacidade aliada à condutividade térmica de 3500 W/m.K (POP et al., 2006) dos SWCNTs os tornam interessantes como substitutos do silício e conseqüentemente a solução para o gargalo da tecnologia de transistor, porém, tal aplicação exige nanotubos de extrema pureza (XIE et al., 2014) e com elevada densidade, de 125 CNT/ μm (FRANKLIN, 2013) até 250 CNT/ μm (PATIL et al., 2009). Outro grande desafio é

produzi-los não apenas em quantidade, mas com a qualidade necessária, de forma que é de interesse estudar meios de controlar a seletividade da reação ao sintetizá-los, visto que essa aplicação também exige nanotubos de diâmetros similares.

2.1.4. Métodos de síntese dos nanotubos

Por terem elevado potencial tecnológico, várias rotas para a síntese dos CNTs têm sido estudadas, inicialmente pelo método de evaporação por arco elétrico (WANG et al., 1996) como proposto por Iijima (IJIMA; ICHIHASHI, 1993) para a síntese de fulereno. Novas técnicas foram desenvolvidas, como a ablação a laser (GUO et al., 1995a; MARCHIORI; BRAGA; MANTELLI, 2010), que consiste em incidir laser sobre grafite transformando-o em plasma que se condensa com outros arranjos, além, também, da deposição química em fase vapor (HE et al., 2010; JIN et al., 2003; NAGY et al., 2004), onde a fonte de carbono vaporizada é decomposta sobre um substrato, catalítico ou não.

O método de descarga em arco consiste em dois eletrodos de grafite de alta pureza e eventual adição de metais no anodo, ocorrendo em uma câmara a vácuo com atmosfera de inerte ou reagente, a reação ocorre quando os eletrodos são aproximados a ponto de gerar uma corrente (50-150 A). A temperatura entre os eletrodos se torna alta o suficiente para sublimar o ânodo, a reação prossegue com o afastamento dos eletrodos, podendo durar de alguns segundos até 10 minutos, formando alguns produtos distintos como fuligem de borracha, estruturas em rede, depósito sólido e um colarinho esponjoso, sendo que os nanotubos se encontram no depósito, na fuligem e especialmente no colarinho (SZABÓ et al., 2010).

Já o processo de ablação a laser desenvolvido por Guo e colaboradores (GUO et al., 1995b) consiste em incidir um raio laser (532 nm) em um composto de grafite metálico dentro de um forno a 1200 °C, o laser então percorre a área exposta do grafite produzindo fuligem que é carregado pelo fluxo de argônio para um sistema de refrigeração. Tal estrutura reacional é a mesma utilizada para sintetizar fulereno e outros alótropos e sua vantagem é a síntese de produtos com pureza elevada, próxima de 90%.

Tanto o método de ablação a laser quanto o de descarga em arco necessitam de vácuo e elevada temperatura, e estão sendo substituídos pela deposição química, visto que na última também é possível controlar a orientação, pureza, densidade, alinhamento

e comprimento dos nanotubos mais precisamente, e ainda, utilizando temperaturas mais brandas, normalmente abaixo de 800 °C (HE et al., 2010) e sob pressão atmosférica.

Na produção de CNTs por decomposição química, utilizam-se geralmente vapores como acetileno, metano e até mesmo monóxido de carbono, com destaque para a decomposição do metano. Mesmo que seja uma reação simples (Reação 1), o fator operacional da DCM pesa consideravelmente no processo, tornando complexo verificar o efeito que cada uma das diversas variáveis na produção de H₂ e de CNTs.

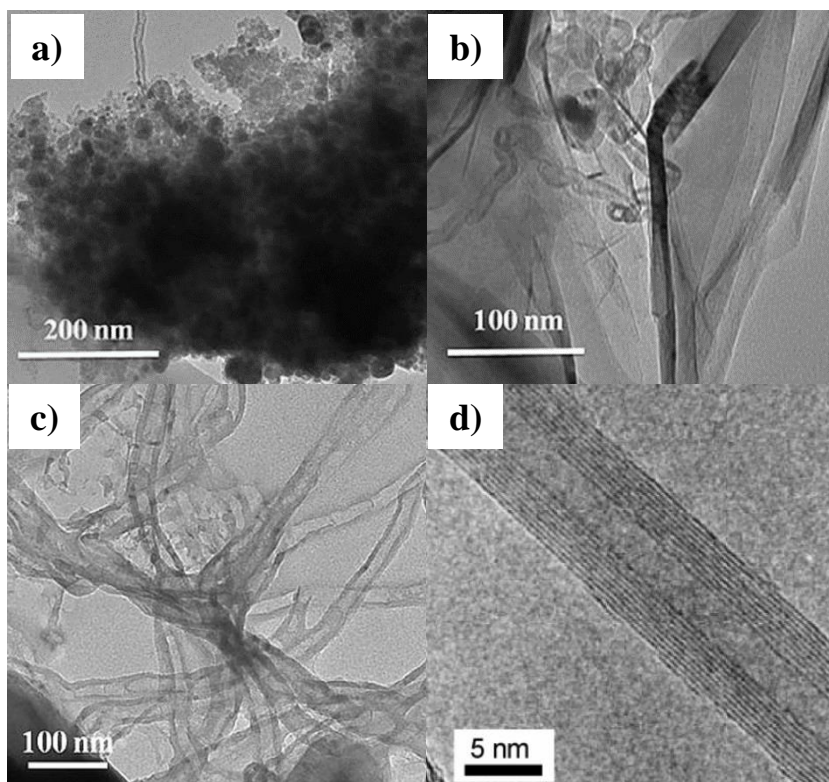
2.1.5. Caracterização de Nanotubos de Carbono

Uma das formas mais diretas de se verificar a formação de CNTs é através da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), técnica esta que permite a visualização direta do material através do feixe de elétrons que o atravessam, distinguindo-os dos diferentes alótropos e do metal presente através do contraste da imagem.

Na Figura 2.6 a) são visíveis estruturas semiesféricas que envolvem as partículas, em b) observa-se também a presença de grafite e metal circundado por estruturas como corrente, no mesmo material que formou os nanotubos de c) (PUDUKUDY; YAAKOB, 2015). Caso muitos nanotubos sejam observados é possível obter a distribuição de diâmetros (ABDULLAHI; SAKULCHAICHAROEN; HERRERA, 2014), e quando em boa resolução como na Figura 2.6 d), é possível também contar quantas paredes ele possui, permitindo uma melhor categorização do produto.

Termogravimetria por outro lado é comumente utilizada com a finalidade de quantificar a quantidade de carbono produzido. Muitos sistemas reacionais não permitem o registro da variação de massa com o avanço da reação, valendo-se por exemplo de um cromatógrafo para acompanhar o avanço da reação através da concentração dos gases (YAN; ZHANG; PENG, 2022), dessa forma, para obter a produtividade, parte do catalisador usado na reação é queimado, atribuindo a perda de massa ao carbono (PARMAR; PANT; ROY, 2021).

Figura 2.6. Imagens de MET de carbono nanométrico, a) esferas, b) grafite e corrente, c) nanotubos de carbono e d) nanotubo em alta definição.



Fonte: a), b) e c) adaptados de Pudukudy e Yaakob (2015). d) adaptado de Koshio, Yudasaka e Iijima (2007).

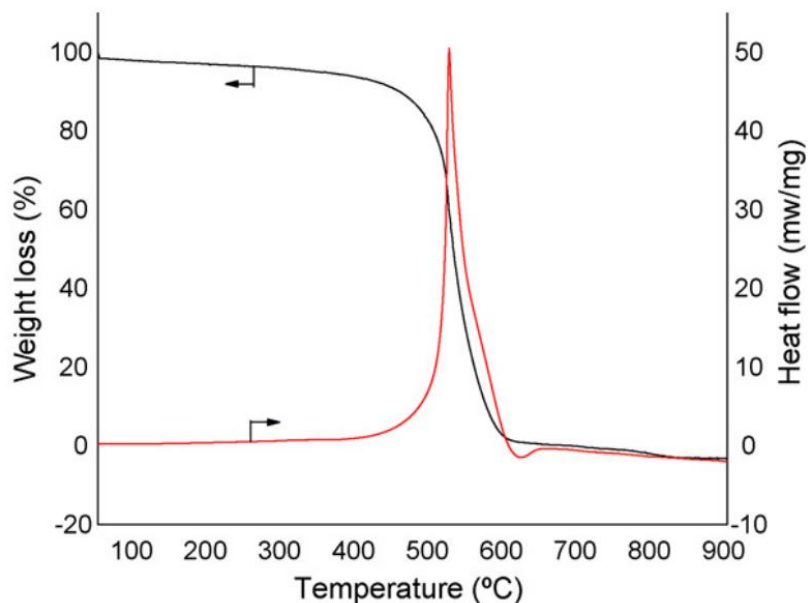
A TG também é aplicada comumente para aferir a pureza do produto (HADDON et al., 2004), após a síntese e quaisquer métodos de purificação empregados o produto é oxidado em ar, quanto mais próximo 0% for a massa final, mais puro o carbono formado como exemplificado pela Figura 2.7.

É possível caracterizar o tipo de carbono formado através de termogravimetria como proposto por Liang e associados (2020)(LIANG et al., 2020b), porém, a técnica mais empregada, e utilizada por Liang, é a espectroscopia Raman. Esta técnica consiste em incidir elétrons sobre a amostra, com potencial para excitar as ligações sp^2 , criando espalhamento inelástico que é analisado (DRESSELHAUS et al., 2005).

Duas regiões são mais relevantes para o presente estudo, as mais habituais estão entre os números de onda 1200 e 1800 cm^{-1} , que compreende o espectro de primeira ordem, especificamente as bandas D, G e A (também chamada de D3)(KAMEYA;

HANAMURA, 2011). Designou-se a banda como D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) para referenciar sua relação com o carbono desordenado, com falhas em sua estrutura, já G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) representa o carbono gráfico, organizado como hexágonos numa colmeia, por fim, A ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) está associado ao carbono amorfo.

Figura 2.7. Exemplo de TGA de um produto de reação.



Fonte: Adaptado de Zhan et al., (2007)

Como a intensidade das bandas não pode ser comparada diretamente, tipicamente elas são deconvoluídas para obter a área específica de cada uma e em seguida fazendo a razão entre elas, obtendo então o índice I_D/I_G , que representa a qualidade do produto formado, quanto menor o valor da razão, mais carbono gráfico ordenado tem na amostra.

A segunda região não está presente em todos os alótropos, situada entre 120 e 350 cm^{-1} pode-se encontrar bandas ω_{RBM} , ou *Radial Breathing Mode*, ela surge quando os fônons interagem dentro de círculos, sua presença é diagnóstica para determinar a presença de CNTs de uma ou duas paredes (DRESSELHAUS et al., 2010). Devido a isso, ela tem relação intrínseca com o diâmetro interno dos CNTs pequenos, correlacionados pela Equação 3, com $A = 227.0 \pm 0.3\text{ [nm} \cdot \text{cm}^{-1}]$ e $B = 0.3 \pm 0.2\text{ [cm}^{-1}]$ ou empiricamente pela Equação 4, onde C_e assume valores entre 0,05 e 0,07 a depender da vizinhança.

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{Equação 3})$$

$$\omega_{RBM} = \frac{227}{d_t} \sqrt{1 + C_e d_t^2} \quad (\text{Equação 4})$$

Mesmo com extensa empregabilidade da espectroscopia Raman, nem todos os trabalhos da literatura o utilizam, alguns dos resultados encontrados são apresentados na Tabela 2.2, nela pode ser observado que a maioria obtém valores elevados da razão I_D/I_G , evidenciando a dificuldade de preparar materiais com baixa desordem, especialmente quando a produtividade é elevada, nesse contexto, um resultado para se tomar nota é o de Niu e Fang (2007), que conseguiram produzir SWCNTs com baixo grau de desordem.

Tabela 2.2. Compilado de resultados de carbono caracterizados através do Raman.

<i>Catalisador</i>	<i>Produção [gC/gcat]</i>	<i>Razão I_D/I_G</i>	<i>Produto Principal</i>	<i>Referência</i>
CoWMgO	1,2	0,033	SWCNT	(NIU; FANG, 2007)
CoMoMgO	0,8	0,12	SWCNT	(NIU; FANG, 2008)
FeMoMgO		0,15	MWCNT	(YU et al., 2009)
NiFe	1,0	0,47	Grafite	(ALHARTHI, 2023)
FeMoMgO	1,8	0,5	MWCNT	(SON et al., 2008)
FeMoMgO	1,2	0,59		(PINILLA et al., 2011b)
NiSiO ₂	2,1	0,85	CNT	(PUDUKUDY; YAAKOB, 2015)
FeSiO ₂	1,6	0,86	Grafite	(PUDUKUDY; YAAKOB, 2015)
NiFeSiO ₂	3,0	0,87	CNT	(KUTTERI et al., 2018)
FeCoSBA-15	1,4	0,95	MWCNT	(PUDUKUDY; YAAKOB; SHAMSUL, 2015)
CuNiAl ₂ O ₃	23	1,1	Nanofibras	(WANG et al., 2019)
NiFeAl ₂ O ₃	20	1,3	MWCNT	(WANG et al., 2022)

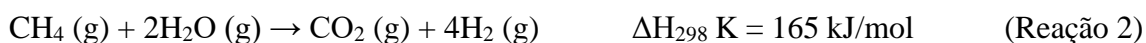
Fonte: Acervo Pessoal.

2.2. Hidrogênio

O gás natural corresponde a 11,8% da matriz energética brasileira (EPE, 2021), considera-se essa produção de energia como mais limpa que a gerada de outros combustíveis de origem fóssil, porém, mesmo com uma carga de emissão menor, ocorre uma considerável emissão de gases do efeito estufa, de forma que seu uso direto tem decaído nos últimos anos (EPE, 2021).

Em contrapartida, o uso de hidrogênio em células a combustível tem ganhado muito destaque (DENG et al., 2022), isso se deve em grande parte pela não emissão de dióxido de carbono durante sua combustão, o que significaria uma amenização do aquecimento global através do efeito estufa, caso o combustível fóssil seja substituído pelo hidrogênio na geração de energia.

Em 2015 10 milhões de toneladas métricas de H₂, foram produzidos, destes 10, 6,4 foram produzidos para uso em sito, enquanto que 3,6 foram produzidos por empresas de comércio de gases (DAGLE et al., 2017), indicando a não difusão de um mercado do gás. Quando o hidrogênio se faz necessário recorre-se à conversão do metano, comumente utilizando a reforma a vapor do metano (Reação 2), que corresponde a 48% da produção (ASHIK; WAN DAUD; ABBAS, 2015), ou em alguns casos, oxidação termoquímica, denominada reforma a seco (WANG et al., 2017).



Entretanto, as rotas industriais de produção atual, já otimizadas, produzem CO₂ juntamente com H₂. As rotas de produção de hidrogênio verde, que antes custavam 7 vezes o custo de produção via gás natural (FAN et al., 2021), hoje estão mais bem desenvolvidas tanto na etapa de geração de H₂ tanto na geração de potência por H₂, porém, devido aos custos nivelados, restrições de operação e ausência de incentivo as aplicações de produção de hidrogênio ver são escarças (RISCO-BRAVO et al., 2024).

Por conta disso, a obtenção de hidrogênio muitas vezes vai em contracorrente com o Acordo de Paris, além de problemas de processo, o fato de não produzir H₂ puro significa que etapas de separação serão necessárias, que muitas vezes é a limitante para a

viabilidade de uma planta industrial, precisando por exemplo de processos com membranas ou de adsorção (JI et al., 2018).

Dessa forma, tem-se buscado rotas alternativas para a produção do hidrogênio, a eletrólise da água é vista com grande potencial, devido à abundância da água e produção concomitante de O₂, porém, o elevado custo energético e baixa escalabilidade a tornam inviável (DENG et al., 2022). Desta forma, a decomposição catalítica do metano (Reação 1) ganhou especial atenção por envolver uma melhoria substancial do caráter sustentável do processo (MURADOV; VEZIROĞLU, 2005). A DCM produz o gás de interesse praticamente sem contaminantes (AMMENDOLA et al., 2009a) e, também, carbonos estruturados de dimensões nanométricas em quantidade apreciável, se tornando um segundo produto do processo com alto valor agregado.

2.3. Decomposição catalítica do metano

A decomposição catalítica do metano pode ser realizada em reatores de leito fixo e leito fluidizado, de toda forma, o catalisador heterogêneo forma um leito por onde o reagente percola e reage, produzindo carbono sólido e hidrogênio.

2.3.1. Parâmetros de processo

Inúmeras variáveis operacionais podem ser alteradas para manipular as respostas do sistema tais como a produtividade a hidrogênio, produtividade a carbono nanométrico, seletividade e estrutura deste carbono, pureza do hidrogênio, estabilidade e recuperabilidade do catalisador. Dentre as variáveis manipuláveis as mais relevantes são a temperatura da reação, composição da alimentação, pré tratamento e o tipo de catalisador.

A temperatura da reação não catalisada da pirólise do metano é de 1100 °C, mas dependendo do catalisador empregado, essa temperatura pode diminuir para 600 °C. Ammendola et al. observaram que quanto maior a temperatura de reação maior foi a taxa de desativação (AMMENDOLA et al., 2009a), porém as taxas de conversão também ficam mais elevadas, apresentando um pico de produtividade com a temperatura (PINILLA et al., 2011a), cuja temperatura varia com o metal.

Caso a interação entre metal e suporte seja fraca as partículas podem sinterizar e gerar filamentos mais largos. Porém mesmo com catalisadores estáveis o produto muda com a temperatura de reação, ao ponto que com catalisadores de FeMo/MgO a 600°C o carbono fica organizado em esferas, enquanto que forma filamentos em 800 °C (PINILLA et al., 2011a).

A composição da alimentação para a DCM comumente é de metano diluído em um inerte, porém, não apenas a concentração do reagente é relevante, a adição de hidrogênio é estudada para melhorar o desempenho catalítico. A fração de metano na entrada tem ligação direta com a taxa de reação, quanto maior a fração maior a taxa, porém, caso seja demasiadamente elevada leva a formação de carbono desordenado, ou amorfo, que diminui a quantidade final de carbono, no trabalho de Ammendola e colaboradores encontraram foi encontrado que frações de metano acima ou abaixo de 20% resultavam em uma menor produtividade ao final da reação (AMMENDOLA et al., 2009a).

A alimentação de H₂ além de útil para estudos catalíticos se mostrou interessante para aumentar a longevidade do catalisador, uma vez que este reage com os produtos carbonáceos mais desordenados, expondo as partículas metálicas ao meio reacional, porém, a temperaturas baixas e elevado teor metálico o diâmetro dessas partículas tende a crescer (KUVSHINOV et al., 1998).

Como será explorado adiante, a fase ativa para a reação não é o óxido, mas sim o metal reduzido, e mesmo que não haja unanimidade (QIAN et al., 2004), o agente redutor utilizado tem influência nas propriedades texturais do produto mesmo em teores elevados de metal, sendo que o emprego de H₂ na redução leva a formação de nanotubos mais finos, mas desativa o catalisador mais rapidamente (YAN; ZHANG; PENG, 2022). Enquanto que o aumento da temperatura de redução leva a partículas e nanotubos mais largos, porém, com maior grau de cristalinidade (PARK et al., 2022).

Enquanto para reforma a vapor do metano busca-se mitigar a deposição de carbono, para a presente reação a deposição do produto no catalisador não é algo a ser evitado, mas incentivado, o que torna operações em leito fixo limitadas, pois devido ao acúmulo do carbono nanométrico pode ocorrer a completa obstrução do leito, tendo assim

elevada perda de carga (SHAH et al., 2007), além de problemas de difusão externa (MURADOV; CHEN; SMITH, 2005).

Por conta disso é interessante utilizar um leito fluidizado, que permite operações com menores perdas de carga e otimizando o balanço de energia, pela maior eficiência na transferência de calor (AMMENDOLA et al., 2009b), permitindo ver o efeito da temperatura de forma mais fidedigna (SEE; HARRIS, 2007) e obtendo reatores contínuos que produzem 184 g de carbono em 7 h de reação (PINILLA et al., 2010).

Em resumo, os diferentes parâmetros de processo têm influência direta no resultado da DCM, muitas vezes apresentando um ponto ótimo para a produtividade de SWCNTs. O reator de leito fluidizado é interessante para elevar a produtividade no geral, enquanto que baixas temperaturas e frações de metano favorecem a seletividade para nanotubos de parede simples, da mesma forma que a redução prévia, sendo estas as condições mais promissoras em se tratando do escopo deste trabalho.

2.4. Catalisadores utilizados

Dentre os metais empregados, aqueles com resultados mais expressivos são os de transição do grupo VIII, especialmente níquel, ferro e cobalto (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017), por serem capazes de promover a clivagem das ligações C-H do metano com energia de ligação de 407 kJ/mol, que o torna o mais estável dentre os hidrocarbonetos. A atividade desses metais se deve aos seus orbitais 3d incompletos, facilitando a sobreposição dos orbitais tanto na etapa inicial de adsorção e na subsequente dissociação do metano (DUPUIS, 2005).

Dentre os três metais apontados, o níquel se destaca por ter apresentado a maior atividade para a decomposição (ERMAKOVA; ERMAKOV; KUVSHINOV, 2000; NUERNBERG et al., 2012; RASTEGARPANAH; MESHKANI; REZAEI, 2017a, 2017b; SRILATHA et al., 2017), operando em temperaturas relativamente baixas e próximas a 600 °C. O ferro tem apresentado melhores resultados a temperaturas acima de 650 °C, mas, apesar disso, tem o seu interesse justificado pela sua abundancia e disponibilidade (AL-FATESH et al., 2018), podendo até ser utilizado ferro proveniente de mineradoras como catalisador (SILVA et al., 2021). Os catalisadores baseados em cobalto são os menos explorados por serem tóxicos, utilizarem um metal custoso e terem

a menor atividade dentre os três (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017), muitas vezes agindo como aditivos.

Já para os suportes, os mais utilizados são óxidos como Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , SiO_2 e óxidos mistos (PUDUKUDY; YAAKOB; SHAMSUL, 2015; VENUGOPAL et al., 2007). Diferente da reforma a vapor, na decomposição catalítica o caráter ácido ou básico do suporte não aparenta ter um papel significativo (NAGY et al., 2004), de forma que sua influência está mais ligada à área superficial disponível para dispersar as partículas metálicas, ditar a força de coesão entre as partículas metálicas e por fim fazer com que o produto seja mais ou menos fácil de ser separado e purificado.

Esse último fator é relevante para o sistema estudado devido ao produto ficar aderido ao catalisador. Com isso em mente alguns autores têm escolhido trabalhar com MgO , pois mesmo que tenha uma área superficial menor, a separação dos CNTs tem sido facilitada (LAMOUROUX; SERP; KALCK, 2007) e utilizando Al_2O_3 para conferir maior área superficial para o catalisador, culminando na escolha do aluminato de magnésio MgAl_2O_4 que tem apresentado resultados interessantes (LIANG et al., 2020a).

É de interesse que o catalisador seja seletivo para a formação da estrutura de carbono desejada. Com teores baixos é sabido que Ni (TAKENAKA et al., 2003) e Fe (ERMAKOVA et al., 2001), formam carbonos filamentosos, sendo ainda um desafio que a decomposição sobre esses metais venha favorecer a formação de estruturas como SWCNTs ou MWCNTs. Controle que se torna ainda mais complexo quando o próprio carbono formado catalisa a reação (ABBAS; WAN DAUD, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998), mesmo que ele seja consideravelmente menos ativo.

Uma forma de aprimorar esse aspecto do catalisador é o uso de promotores como Cu, Co e Mo (DU et al., 2017; PINILLA et al., 2011a), que modificam a estrutura e interação das partículas, podendo aumentar sua atividade e estabilidade. Outra prática comum na catálise para aprimorar a atividade é utilizar uma combinação entre metais, o que também é verdade para a DCM, mudando não apenas a reatividade ou estabilidade mas também a morfologia dos produtos de carbono. Pudukudy e colaboradores (PUDUKUDY; YAAKOB; SHAMSUL, 2015) estudaram catalisadores bimetálicos permutando Ni, Fe e Co, cada um com teor de 24% suportados em SBA-15, e mesmo que

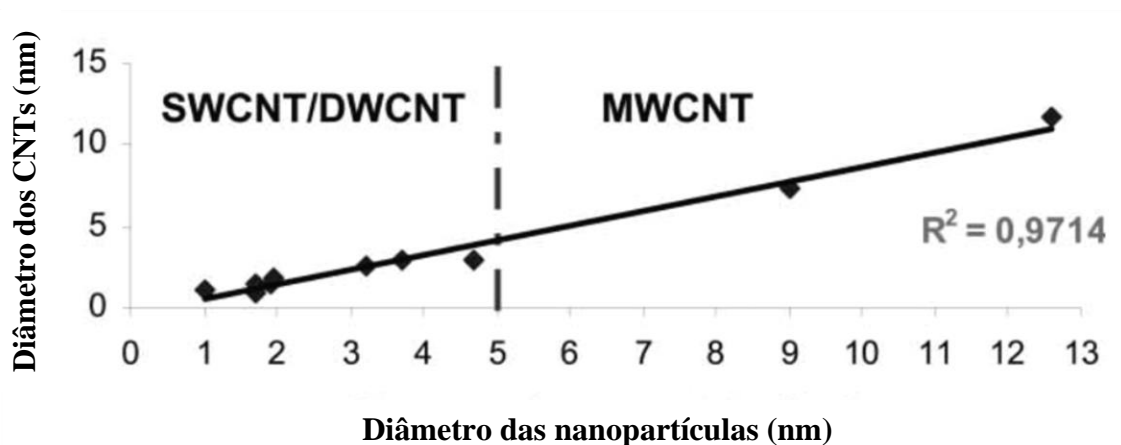
os três tivessem a mesma área superficial específica, todos formaram MWCNTs, exceto o CoFe/SBA-15, que formou filamentos em forma de corrente.

Wang e colaboradores (WANG et al., 2022) trabalharam com teores menores de níquel e ferro, totalizando 3%, variando a proporção entre eles, e obtiveram um interessante resultado, a adição de ferro é benéfica até que represente 20% do total, de forma que se adicionado mais a produtividade de carbono começa a cair, retornando à do níquel quando atinge 40% de ferro. Eles discutiram tal resultado como sendo evidência da promoção pelo ferro, que aumenta a taxa de difusão do carbono, visto que a difusão no ferro é cerca de 100 vezes maior que no níquel, de forma que a acumulação de carbono na superfície é reduzida, prolongando o tempo de vida útil do catalisador, porém, com maiores adições de ferro a perda de atividade supera o ganho de atividade, diminuindo a produtividade.

O diâmetro das partículas metálicas dispersas mostrou ter uma relação linear com o diâmetro dos nanotubos produzidos e, conseqüentemente, com o número de paredes, como pode ser visto na Figura 2.8, expondo que diâmetros abaixo de 5 nm há a tendência de formação de SWCNTs e DWCNTs (sigla em inglês: *double walled carbon nanotubes*, SWCNTs). Associando tal relação com a maior taxa de desativação para partículas menores (LIANG et al., 2020a) é entendido a maior dificuldade na síntese de SWCNTs, pois para produzi-los mostra-se necessário um controle mais rigoroso das propriedades do catalisador para atingir resultados melhores.

Maiores teores metálicos podem não significar apenas a formação de nanotubos com mais paredes, ele pode ser o diferencial entre formar filamentos ou não ou como esses filamentos irão crescer. Utilizando teores tão elevados quanto 50% de metal catalisadores de ferro formam preferencialmente grafite (PUDUKUDY; YAAKOB; TAKRIFF, 2016), enquanto que níquel continua a formar SWCNTs, porém, dando preferência para crescimento do tipo raiz, ou seja, abstraindo parte do catalisador para longe do suporte.

Figura 2.8. Correlação entre diâmetros de partícula e nanotubos.



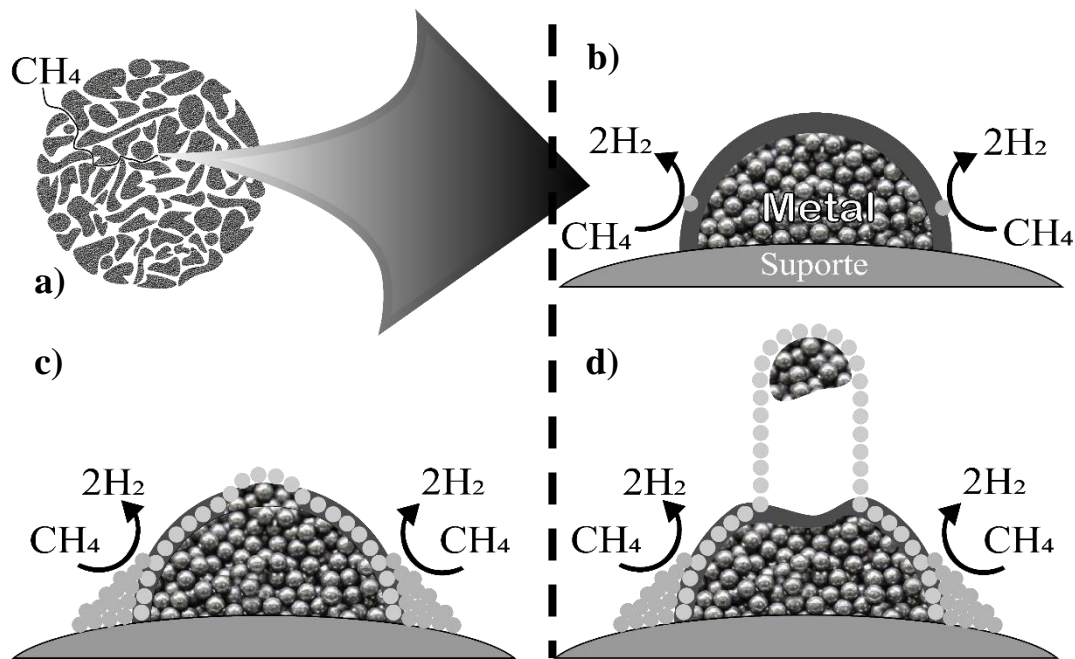
Fonte: Adaptado de Lamoroux et al. 2007 (LAMOUROUX; SERP; KALCK, 2007).

Outro fator a ser considerado, é que em partículas com essas dimensões, efeitos de superfície se tornam mais evidentes, como o raio da partícula metálica dispersa é baixo o número de coordenação dos átomos é reduzido, diminuindo a energia de coesão na rede cristalina, mesmo no equilíbrio termodinâmico (RODUNER, 2006). Uma consequência direta disso é que a temperatura de fusão do metal na superfície também decai, como demonstrado pela equação de Gibbs-Thomson (THOMSON, 1869).

2.5. Mecanismo da reação

Tomando como base a estruturação de SWCNTs proposto por Nagy e associados (NAGY et al., 2004), que se mostra na Figura 2.9, tem-se quatro etapas principais no mecanismo de decomposição do metano.

Figura 2.9. Etapas da DCM para SWCNTs.



Fonte: Acervo pessoal.

A etapa a) consiste na movimentação do reagente, após a difusão externa do metano ocorre a interna, quando a molécula atravessa a rede de poros do catalisador e encontra uma partícula do metal na superfície do suporte. Na sequência, em b), o metano adsorve na superfície da partícula metálica e então tem seus átomos de hidrogênio abstraídos, de forma que eles são liberados na forma de gás H_2 enquanto o carbono permanece no catalisador, dissolvendo no metal.

Em c) a quantidade de carbono dissolvido aumenta até que parte dele precipite, formando uma região com carbono amorfo, este carbono amorfo passa a servir de provedor de carbono para o restante da superfície do metal (ZHOU et al., 2017), até que ela atinja a saturação. Por fim, como apresentado na Figura 2.9 d), a película de carbono formada é então propelida para longe do suporte, é neste momento que o alótropo é definido, os parâmetros supracitados ditarão se a partícula metálica vai ser encapsulada e se o produto irá abstrair parte do metal ou não.

O mecanismo apresentado, no entanto, é um mecanismo idealizado, supondo uma partícula pequena o suficiente e com interação com o suporte suficientemente grande, de

forma que o produto não levará consigo uma parte da partícula, ou mesmo ela como um todo, o que normalmente ocorre e pode ser visto em imagens de microscopia. Este é um dos grandes causadores da desativação dos catalisadores para a DCM, tornando-se vital a purificação do produto, mesmo que ele tenha sido separado do catalisador.

Para recuperar o catalisador muitas vezes o carbono produzido é consumido, para tanto, três abordagens distintas podem ser escolhidas, combustão do carbono (MONNERAT; RENKEN, 2001), gaseificação do carbono com água (CHOUDHARY; BANERJEE; RAJPUT, 2001) e gaseificação com CO₂, cada uma com vantagens e desvantagens (AMMENDOLA et al., 2008).

2.6. Métodos de separação e purificação

De forma geral o produto sólido aderido ao catalisador é constituído dos nanotubos de carbono, formas amorfas do carbono e partes abstraídas do catalisador, como o interesse é apenas nos nanotubos de carbono se faz necessário uma etapa de purificação, tanto para retirar os alótropos de carbono quanto desassociar o produto do catalisador. A literatura aponta que existem duas formas principais de separação e purificação, aquelas que o fazem por meios químicos ou por meios físicos (ISMAIL et al., 2008).

A primeira, e mais comum, utiliza de agentes químicos que atacam as ligações mais fracas de carbonos menos organizados ou regiões de diferente configuração, como pentágonos em uma rede de hexágonos (HOU; LIU; CHENG, 2008). Este método compreende oxidações gasosas com ar, O₂, Cl₂ ou água e tratamentos em fase líquida, frequentemente optando por empregar ácidos ou bases, tal escolha é explicada por seu alto desempenho, especialmente na remoção de metais (BOUSSOUARI; MIMOUNA, 2014), seja do suporte ou as partículas dispersas, que caso não sejam retirados podem catalisar o carbono para estados oxidados (CHIANG et al., 2001).

Paralelamente, os métodos físicos são compreendidos por centrifugação, filtração, solubilização e recozimento. A centrifugação por exemplo pode segregar o carbono amorfo se valendo na diferença de estabilidade em meio aquoso (HOU; LIU; CHENG, 2008), ao passo que a solubilização pode ser realizada com ultrassom e é um dos métodos mais efetivos para a remoção das partículas metálicas abstraídas durante o crescimento

(KOSHIO; YUDASAKA; IIJIMA, 2007). Todavia, esses métodos, via de regra, são menos eficientes do que os anteriores, porém eles detêm seu valor por não utilizarem agentes potencialmente danosos ao meio ambiente e não necessariamente funcionalizarem os nanotubos.

3. OBJETIVO DO TRABALHO

3.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver catalisadores de Fe, ativos e estáveis para produzir H₂ e nanotubos de carbono com dimensões consistentes, a partir da decomposição catalítica do metano. Avaliar o efeito de diferentes variáveis de processo na produção de produção de CNTs.

3.2. Objetivos específicos

- a) Sintetizar e caracterizar os catalisadores de ferro suportado em óxido de magnésio e aluminato de magnésio;
- b) Avaliar a diferença entre os suportes empregados;
- c) Estudar o efeito das diferentes combinações de carga metálica e suporte na atividade e estabilidade dos catalisadores;
- d) Analisar o desempenho dos catalisadores durante os testes e elucidar o processo reacional;
- e) Verificar as influências que as variáveis de processo têm na produção e forma de CNTs;
- f) Encontrar a configuração ótima das variáveis estudadas para maximizar a produção de nanotubos de carbono.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação dos catalisadores

Dois suportes foram escolhidos para avaliar a DCM, eles são óxidos de magnésio e o aluminato de magnésio com razão 2:1, o motivo para tais escolhas foi principalmente por conta da considerável interação com o ferro em ambos os casos. O MgO possivelmente permite a formação de uma solução sólida com o ferro como sugerido por Ning e colaboradores (NING et al., 2006) e, no caso do aluminato, um suporte com área superficial apreciável (LIANG et al., 2020a).

Enquanto que o óxido de magnésio utilizado foi o comercial (98%, Sigma-Aldrich), o aluminato de magnésio foi preparado em várias etapas baseadas no trabalho de Braga (BRAGA, 2012) partindo de tri-sec-butilato de alumínio (TSBA, 97,0%, Sigma-Aldrich) e nitrato de magnésio (99,0%, Sigma-Aldrich), o primeiro passo foi agitar magneticamente 13 g de TSBA em 96,6 mL de etanol anidro em um balão de 2 bocas com condensador na boca vertical. Estando a mistura homogênea foi adicionada a ela 13,5 mL da solução aquosa de 6,8 g do nitrato de alumínio, inserindo o balão então no banho de silicone aquecido para que a solução ficasse mantida a 70 °C para promover refluxo, que juntamente da agitação a 300 RPM manteve a solução misturada, mantida assim por 1 h.

Após esse período foi adicionado 8,3 g de hidróxido de amônio (27,0%, Synth) para promover a precipitação, em vista do significativo ganho de viscosidade muitas vezes a agitação cessava, requisitando atenção especial no início. Mesmo assim a rotação de 300 RPM foi mantida da mesma forma por 14 h dentro de uma capela. No dia seguinte o agitador foi retirado e o balão inserido em uma estufa a 110 °C por 48 h para secagem, por fim o precipitado foi raspado e armazenado.

O procedimento foi repetido para obter seis lotes distintos que foram somados a fim de minimizar erros aleatórios decorrentes da síntese, advindos principalmente da não homogeneização da solução. A mistura foi então calcinada a 800 °C por 4 h com rampa de 10 °C/min e posteriormente desaglomerada para obter o suporte com partículas de diâmetro máximo 100 nm, ou mesh 150.

Para a obtenção dos catalisadores valeu-se do método de impregnação úmida, nele, 2 g de catalisador foram sintetizados por batelada, para o MgO escolheu-se o teor 40

de 2,5% de ferro, enquanto que para o aluminato selecionou-se as frações mássica de 2,5%, 10% e 40% de ferro a serem impregnados no suporte previamente preparado.

O primeiro foi o catalisador 10%FeMgAl₂O₄, que possui em massa 90% do aluminato e 10% de ferro tido como reduzido para as contas. Para sua síntese 1,8 g do suporte foi colocado em suspensão em 50 mL de água deionizada em um balão de 250 mL conectado a um rotaevaporador, deixado sob rotação de 65 RPM por 30 minutos. Após este período uma solução de 866 mg de Fe(NO₃)₃·9H₂O (98,0%, Sigma-Aldrich) em 50 mL de água ultrapura do tipo 1 foi adicionada, a nova mistura foi deixada sob as mesmas condições por 1h. Ao final da homogeneização o banho foi aquecido para temperatura de 75 °C enquanto que uma bomba reduzia a pressão interna para 160 mmHg, ambos promovendo a precipitação. Por fim o material foi calcinado nas mesmas condições do suporte.

Os demais catalisadores foram preparados de forma análoga, a massa do suporte foi posta em suspensão em água no rotaevaporador, em seguida o nitrato de ferro já solubilizado foi adicionado ao balão, após homogeneização foi promovida a precipitação. O material foi então calcinado a 800 °C por 4 h e então desaglomerado para obter partículas de no máximo 100 nm.

4.2. Caracterização dos catalisadores e CNTs

Os catalisadores utilizados em catálise heterogênea, em sua maioria, possuem uma estrutura demasiada complexa, mesmo parâmetros como a distribuição de tamanho de poros ou de tamanho de partícula do catalisador não conseguem representá-la com exatidão. De forma que a própria caracterização de materiais é o foco de vários trabalhos (DENG et al., 2018; HANIF; DASGUPTA; NANOTI, 2016). Isto é verdade porque não apenas o resultado final da reação é importante, mas também o caminho, o como e o porquê tal resultado ser obtido, para tanto faz se necessário conhecer a estrutura do catalisador. No presente trabalho os catalisadores foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

a) Redução à Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H₂), com a intenção de investigar os estados de redução dos óxidos presentes e a interação entre metal e

suporte. Essa análise foi realizada no Centro de Pesquisas em Materiais avançados e Energia (CPqMAE) na UFSCar.

b) Análise termogravimétrica, as medidas foram realizadas no equipamento Shimadzu DTG-60H para todas as amostras impregnadas e para os CNTs produzidos. A análise padrão consiste em passar um fluxo de ar sintético (21% O₂/79% N₂) e elevar a temperatura da amostra de 25° C até 1000° C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, ela foi feita no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

c) Difração de Raios X (DRX), visando identificar as fases presentes, a qual foi feita no Centro de Pesquisas em Materiais avançados e Energia (CPqMAE) na UFSCar.

d) Adsorção e dessorção de N₂, com o objetivo de inferir a área superficial dos materiais, bem como o volume e distribuição dos poros. A técnica foi realizada no Centro de Pesquisas em Materiais avançados e Energia (CPqMAE) na UFSCar.

Os materiais de carbono produzidos foram caracterizados através das técnicas:

a) Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução, acoplada com Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS), empregadas visando avaliar características físicas do catalisador, morfologia e distribuição de tamanho de partícula, e caracterizar o carbono nanométrico formado. Tais análises foram conduzidas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

b) Fluorescência de Raios X (FRX), utilizado para avaliar a presença e composição de átomos pesados nos produtos. A técnica foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

c) Espectroscopia Raman foi empregada na identificação das espécies presentes no catalisador e discriminação dos nanocarbonos produzidos. Os testes foram realizados no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), em colaboração com a pesquisadora Adriana Maria da Silva.

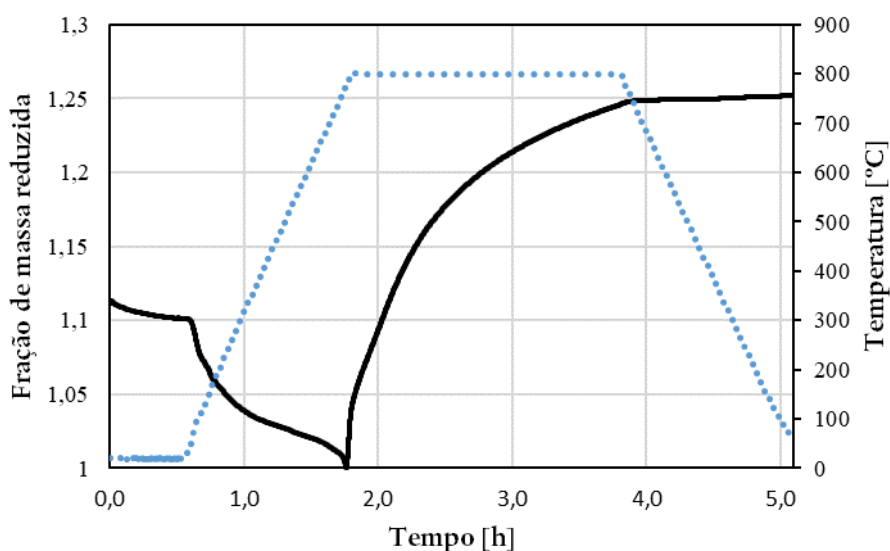
4.3. Avaliação catalítica

As reações foram realizadas em dois diferentes sistemas reacionais, uma termobalança utilizando aproximadamente 10 mg em cada reação e um reator de leito fixo utilizando 100 mg ou mais de catalisador. A temperatura foi mantida fixa com valores

de 700 °C até 850 °C sob pressão atmosférica na alimentação. Antes de cada reação o catalisador pode ou não ter sido reduzido com mistura de 10% de H₂ em Ar, enquanto que a reação foi alimentada com vazões entre 30 e 200 mL/min de metano diluído em Ar, com composições de metano mínima de 5% e máxima de 80%.

O primeiro sistema utilizou uma termobalança TSYS Evolution da SETARAM Instrumentation, na qual um cadinho de quartzo com o catalisador fica suspenso e balanceado por um contrapeso. A variação de massa foi medida com o decorrer do tempo e pela subtração do branco foi possível obter a massa de carbono produzida durante a reação, e observar a desativação do catalisador no decorrer do tempo. Nestes testes a avaliação se deu pelo perfil de acúmulo de massa e a diferença relativa entre a massa final e a massa mínima registrada, tida como a massa do catalisador reduzido, essa diferença foi tratada então como a produtividade do catalisador, um exemplo desse perfil está na Figura 4.1, juntamente do perfil de temperatura.

Figura 4.1. Exemplo de resultado obtido na termobalança, fração de massa reduzida (em preto sólido) e temperatura do sistema (azul pontilhado).



Fonte: Acervo pessoal.

Como mostrado na Figura 4.1, a massa inicial do catalisador não representa a quantidade de catalisador que de fato participará da reação, na primeira meia hora, apenas em argônio, a massa diminui levemente, representando a estabilização do reator frente o fluxo. Durante o aquecimento para atingir a temperatura de reação, em 1,8 h, há uma perda acentuada de massa, em temperaturas baixas é uma perda decorrente da água adsorvida nos poros, e depois disso a redução do ferro promovido pelo metano, formando não apenas o ferro reduzido mas também cementita (ZUBATIUK et al., 2018).

Para os testes em leito fixo foi utilizado um sistema que se encontra dentro de uma capela, nele o catalisador foi inserido em uma navícula de alumina, esta foi posta então no interior de um tubo de alumina dentro de um forno, onde ocorreu a DCM. Desta forma apenas os valores de massa antes e o depois dos testes podem ser obtidos, a fim de manter um padrão entre os diferentes sistemas, a proporção de massa reduzida frente à massa inicial inserida foi tida como similar àquela observada na termobalança, ou seja, que a redução ocorreria da mesma forma, obtendo os resultados em função da massa de catalisador reduzido. Independentemente do tipo de reator o produto foi coletado e armazenado para análise posterior.

4.4. Separação e purificação do produto

Descrito inicialmente em 1998 (RINZLER et al., 1998), o refluxo em ácido nítrico foi utilizado como método de purificação dos CNTs, o qual foi escolhido pois ácidos se mostram bons para dissolver os metais, enquanto que optar pelo nítrico vem do interesse de manter o produto livre de contaminantes como cloro e sódio. Seis diferentes testes foram realizados para se encontrar os parâmetros, como tempo e temperatura de digestão, que maximizassem a retirada do metal e suporte.

O primeiro tratamento em ácido (L1) consistiu em separar 150 mg do catalisador usado do experimento no leito horizontal com o catalisador 40%FeMgAl₂O₄ com 40% de CH₄ na alimentação. A amostra foi então agitada em 20 mL do ácido nítrico (65,0%, Synth) em um balão sob agitação magnética, sendo acoplada à boca do balão um sistema de condensação para o refluxo, sistema aquecido por um banho de silicone a 110 °C onde se imergia o balão. Esta configuração foi mantida por 6 horas para promover a digestão, após este tempo a suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido lavado com água destilada até

que o pH na saída fosse neutro, em seguida o sólido obtido foi seco em estufa a 150 °C e armazenado para caracterizações futuras.

No segundo procedimento (L2) as condições de refluxo foram mantidas por 12 h, sendo a única diferença em relação ao L1. O 3º teste (L3) consistiu na digestão de 150 mg da amostra a temperatura ambiente, usando 20 mL de ácido nítrico sob agitação constante, sendo o sistema mantido por 24 horas, para então ser interrompido e posteriormente filtrado, lavado e seco.

No procedimento quatro (L4) foi utilizado um sistema similar ao utilizado em L1, com outra porção do mesmo catalisador usado sendo agitada em ácido nítrico enquanto aquecida de forma a manter um refluxo por 6h, a diferença foi que antes do aquecimento, o balão com a solução foi mantido em um banho ultrassônico por 30 minutos, uma amostra foi retirada entre o banho ultrassônico e o refluxo, denominada L4-U.

O procedimento L5 foi feito de forma análoga ao L4, com ultrassom antes do refluxo, porém, no lugar do catalisador usado na reação H40m400.4 utilizou-se o catalisador 2,5%FeMgO usado na DCM com 20% de metano e 400 mg de catalisador.

Ao final dos procedimentos anteriores foi observado que digerir o suporte de óxido misto não foi possível com o ácido nítrico, assim, um experimento adicional com ácido sulfúrico (95,0%, Synth) foi realizado como proposto por Dash e colaboradores (2008). Para tanto foi preparada uma solução 30% de H₂SO₄ em água, 20 ml dela foi então utilizada no sistema de refluxo como em L1, porém o tempo de digestão foi de 2 h e a temperatura do banho foi de 90 °C. O produto foi então centrifugado a 10000 RPM e lavado repetidas vezes até atingir pH 6.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

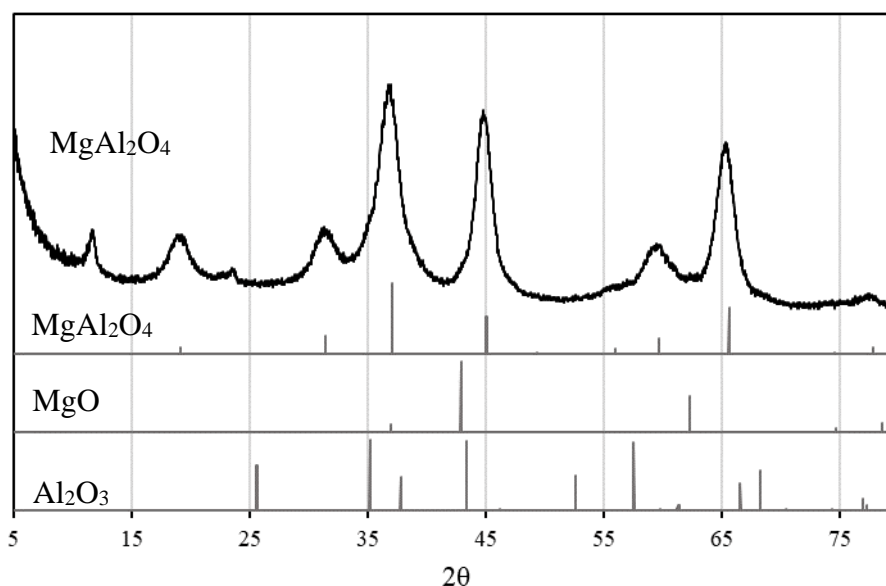
5.1. Caracterização dos catalisadores

5.1.1. Difração de raios X

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios X da amostra do suporte MgAl_2O_4 utilizado, em que se observa picos referentes ao aluminato de magnésio (COD PDF 1010129), especialmente 2θ em $37,04^\circ$, $65,6^\circ$ e $45,05^\circ$. Picos referentes aos óxidos Al_2O_3 (COD PDF 1000017) e MgO (COD PDF 1000053) não foram detectados, indicando a não existência de regiões significativamente heterogêneas no suporte.

Quanto aos catalisadores, o difratograma da amostra fresca de $10\%\text{FeMgAl}_2\text{O}_4$ é apresentado na Figura 5.2. Picos característicos de Fe_2O_3 , nomeada hematita (COD PDF 2101167) são observados em $2\theta=33,19^\circ$ e demais de menor intensidade em $2\theta=24,17^\circ$, $49,51^\circ$ e $54,12^\circ$. A presença de magnetita, Fe_3O_4 (COD PDF 1010369), não pode ser descartada visto o pico em $2\theta=30,15^\circ$, que bem como os demais padrões de difração característicos podem estar sobrepostos com os dos materiais mais expressivos.

Figura 5.1. Difratograma do suporte óxido misto MgAl_2O_4 .

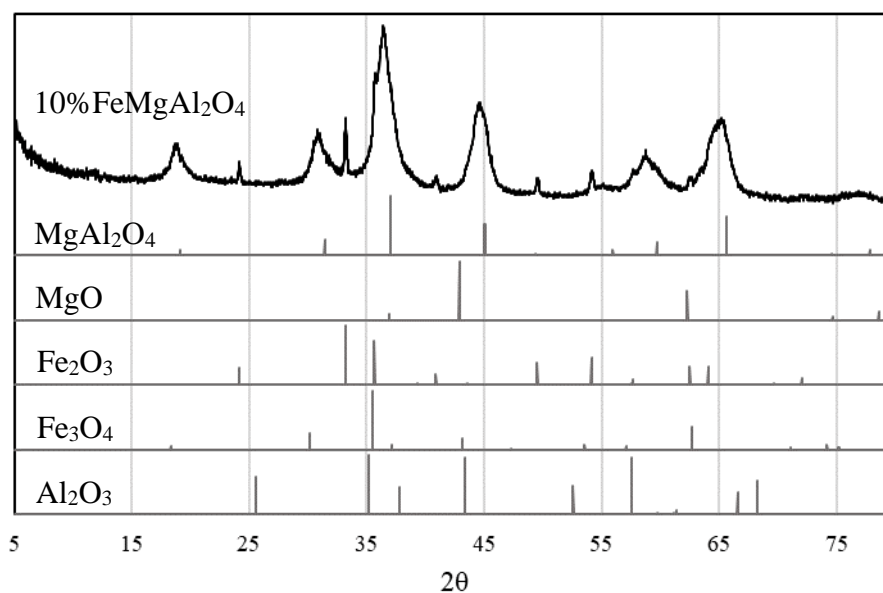


Fonte: Acervo Pessoal.

Os difratogramas de raios X dos catalisadores 2,5% FeMgAl₂O₄ e 40% FeMgAl₂O₄ são mostrados nas Figuras 5.3 e 5.4, respectivamente. Os picos referentes ao óxido de ferro não foram observados para a amostra com 2,5% de Fe, indicando que partículas pequenas estão bem dispersas no suporte, não favorecendo a formação de grandes regiões de mesma orientação do ferro, de forma que sua difração se torna indetectável pelo equipamento.

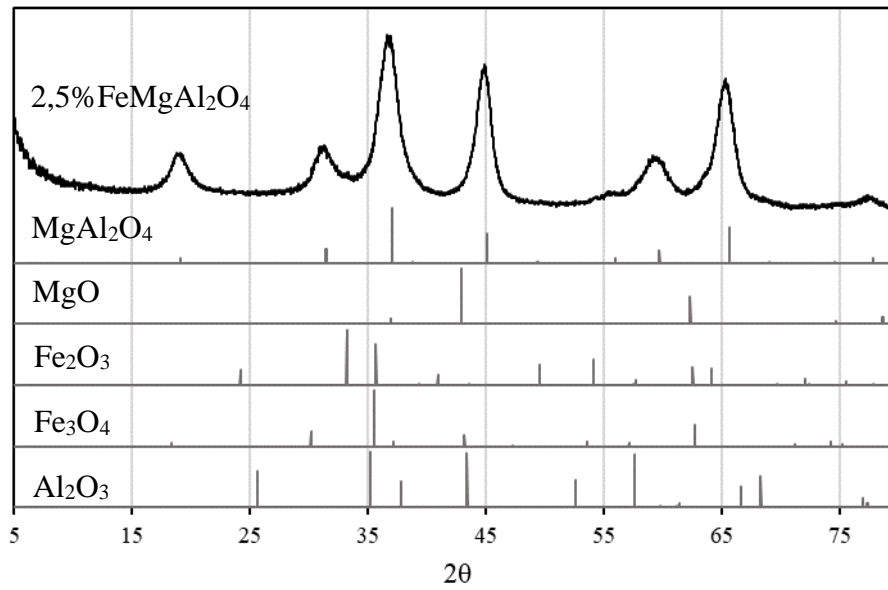
O catalisador contendo 40% de ferro apresentou picos expressivos referentes à hematita, inclusive aqueles de menor intensidade, como em $2\theta=72,03^\circ$ e $57,66^\circ$, evidenciando que grande parte do ferro está aglomerado com a estrutura da hematita, seu maior estado de oxidação.

Figura 5.2. Difratograma do catalisador 10% FeMgAl₂O₄.



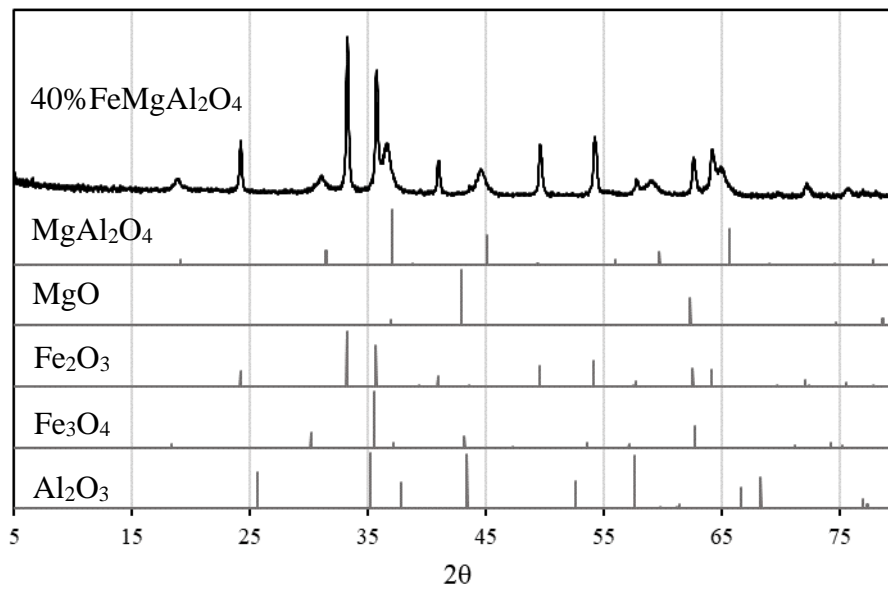
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.3. Difratoograma do catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.4. Difratoograma do catalisador 40%FeMgAl₂O₄.

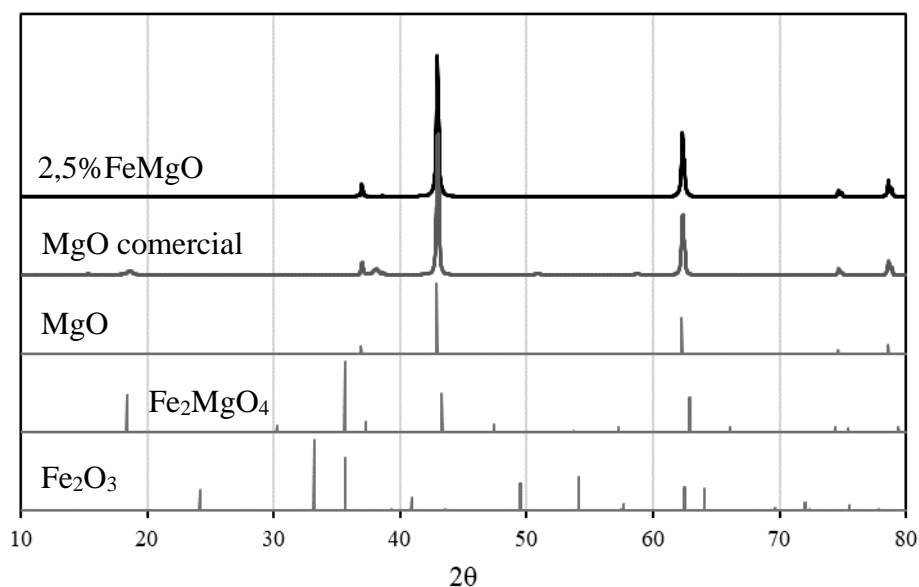


Fonte: Acervo Pessoal.

De forma análoga, o catalisador 2,5%FeMgO foi caracterizado através do DRX como ilustrado na Figura 5.5. Similarmente ao seu par de diferente suporte, não foi

possível observar picos referentes ao óxido de ferro, sendo o difratograma do catalisador similar com o suporte. Também não pôde ser confirmada a formação da solução sólida entre o ferro e o magnésio visto a ausência do pico em $2\theta=35,6^\circ$ (COD PDF 1011245), sugerindo que ela só é formada a temperaturas mais elevadas (NING et al., 2006). Mesmo que ela tenha sido formada, sua quantidade seria muito reduzida se comparada com os componentes base, seguindo o diagrama de Saenko e Fabrichnaya (2021), seria esperado a presença de 5% do espinélio pela calcinação a 800°C , aparentemente, uma fração baixa demais para a resolução do equipamento.

Figura 5.5. Difratograma do catalisador 2,5%FeMgO e do suporte MgO comercial.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.1.2. Fisissorção de nitrogênio

Ao resfriar uma amostra do catalisador a vácuo e então preenche-la com um inerte conhecido é possível relacionar o perfil de acúmulo do inerte com sua pressão parcial, e logo a quantidade adsorvida. O acúmulo inicial pode ser interpretado como a formação de uma monocamada, logo, sabendo o diâmetro do inerte, no caso nitrogênio, é possível calcular a área superficial do catalisador, obtendo os resultados da Tabela 5.1 para os

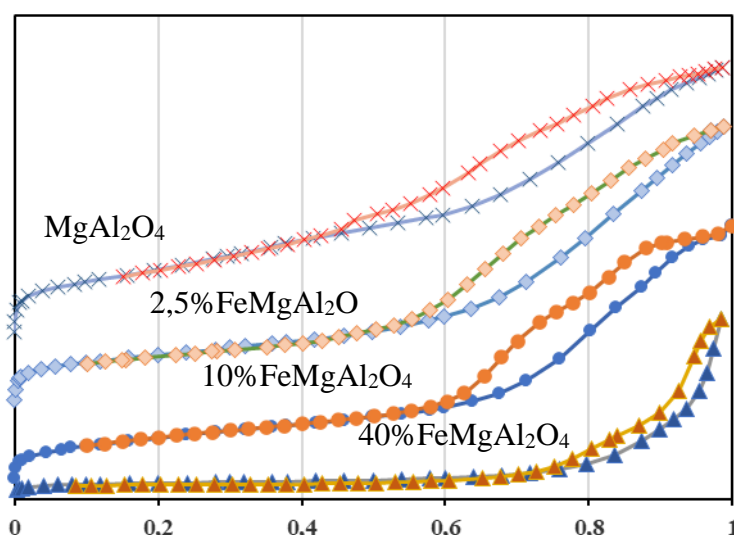
catalisadores estudados e o suporte preparado, encontrados através das isotermas de adsorção (Figura 5.6).

Tabela 5.1. Área superficial e volume de poros obtidos através do método BET para os catalisadores frescos e o suporte sintetizado.

<i>Catalisador</i>	<i>2,5%FeMgO</i>	<i>MgAl₂O₄</i>	<i>2,5%FeMgAl₂O₄</i>	<i>10%FeMgAl₂O₄</i>	<i>40%FeMgAl₂O₄</i>
Área superficial [m²/g]	12	141	103	93	30
Volume de poros [cm³/g]	---	0,221	0,224	0,204	0,134

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.6. Isotermas de adsorção (azul) e dessorção (laranja) de nitrogênio do suporte MgAl₂O₄ e dos catalisadores 2,5%FeMgAl₂O₄, 10%FeMgAl₂O₄ e 40%FeMgAl₂O₄.



Fonte: Acervo Pessoal.

A tendência entre as áreas superficiais e volume de poros é clara, a impregnação do suporte com o metal reduz a área disponível do aluminato, provavelmente por essa incorporação bloquear parte da rede de poros. Desta forma, a dispersão do metal cai por dois fatores ao impregnar com mais ferro, pois ao aumentar o teor há a formação de partículas maiores pela área disponível ser finita, enquanto que seu aumento também bloqueou parte dos poros, levando à diminuição da área disponível para impregnação.

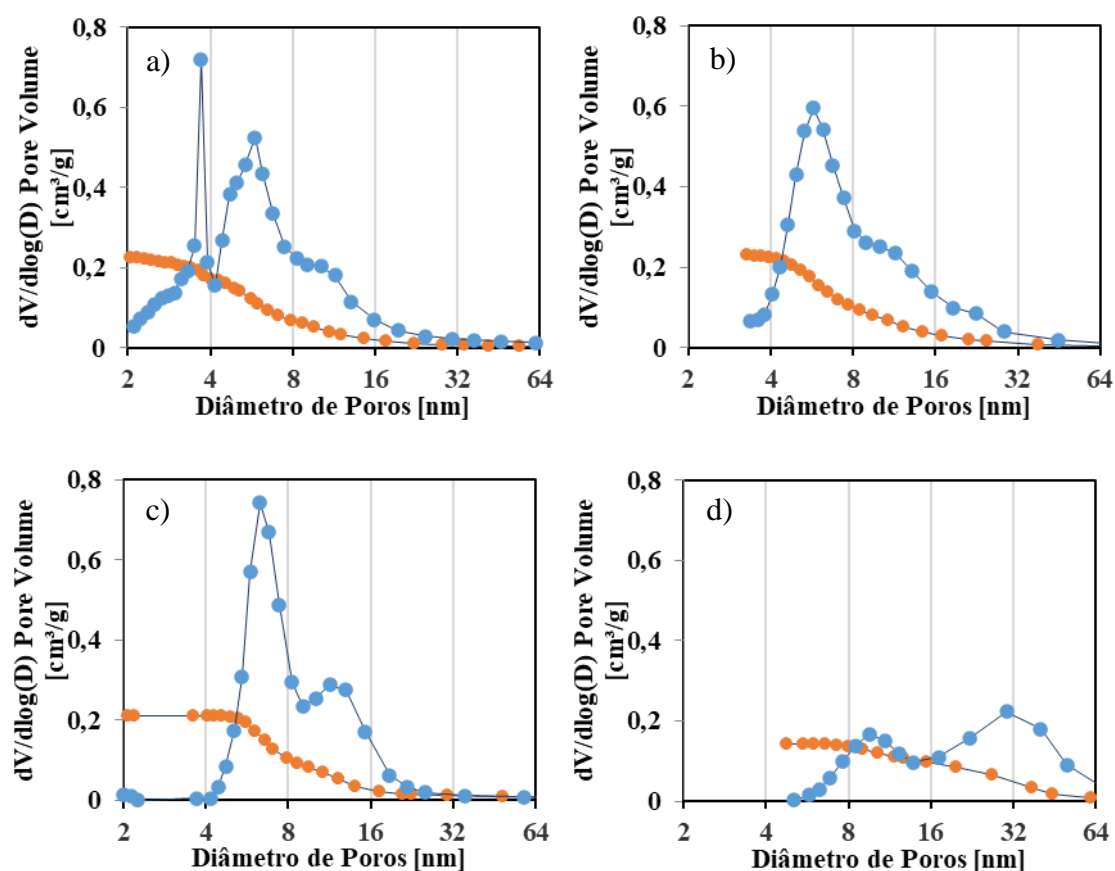
Diferente dos catalisadores suportados em aluminato de magnésio, o catalisador 2,5%FeMgO apresentou uma área superficial extremamente baixa, ao ponto de que é questionável quanto desta área superficial se deve ao ferro no exterior da partícula. Este resultado não é de todo inesperado, o óxido comercial utilizado tem esta característica, e pelos números obtidos é esperado que este catalisador tenha uma atividade menor que a dos demais, pela suposta menor dispersão do ferro.

Outra informação relevante para um catalisador é o tamanho de seus poros, e é possível obter tal informação através da análise da isoterma completa presente na Figura 5.6. Devido à histerese apresentada a pressões parciais altas, e do perfil de rápida fisissorção no começo da isoterma é possível afirmar que esta é uma isoterma de tipo IV, categorizando o catalisador como um sólido mesoporoso.

Além desta constatação qualitativa é possível estimar a distribuição de tamanho de poros dos materiais através do método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), os resultados de tal tratamento estão apresentados na Figura 5.7. Primeiramente é confirmada a afirmação anterior, segundo a IUPAC, os mesoporos tem faixa de diâmetros entre 2 nm e 50 nm, e de fato, todas as amostras apresentaram apenas poros nessa faixa de tamanho.

Comparando o suporte com o catalisador com menor teor de ferro é notável que o grupo dos menores poros, cerca de 3,7 nm de diâmetro, foi obstruído. Isso indica que mesmo teores baixos bloqueiam parte da rede de poros do suporte, explicando a queda de área superficial como proposto anteriormente. Esta tendência continua para o catalisador 10%FeMgAl₂O₄, porém, é interessante notar que um novo conjunto de poros foi observado para o catalisador com 40% de ferro, enquanto ele de fato perdeu seus menores poros uma nova rede com diâmetros elevados é observada, tal comportamento sugere que ou a rede do suporte colapsou durante a síntese, ou o ferro se aglomerou no lado de fora da partícula em quantidade suficiente para que ele formasse sua própria rede.

Figura 5.7. Distribuição de diâmetro de poros (azul) e volume acumulado (laranja) do (a) suporte MgAl_2O_4 , (b) catalisador 2,5% $\text{FeMgAl}_2\text{O}_4$, (c) 10% $\text{FeMgAl}_2\text{O}_4$ e (d) 40% $\text{FeMgAl}_2\text{O}_4$.



Fonte: Acervo Pessoal.

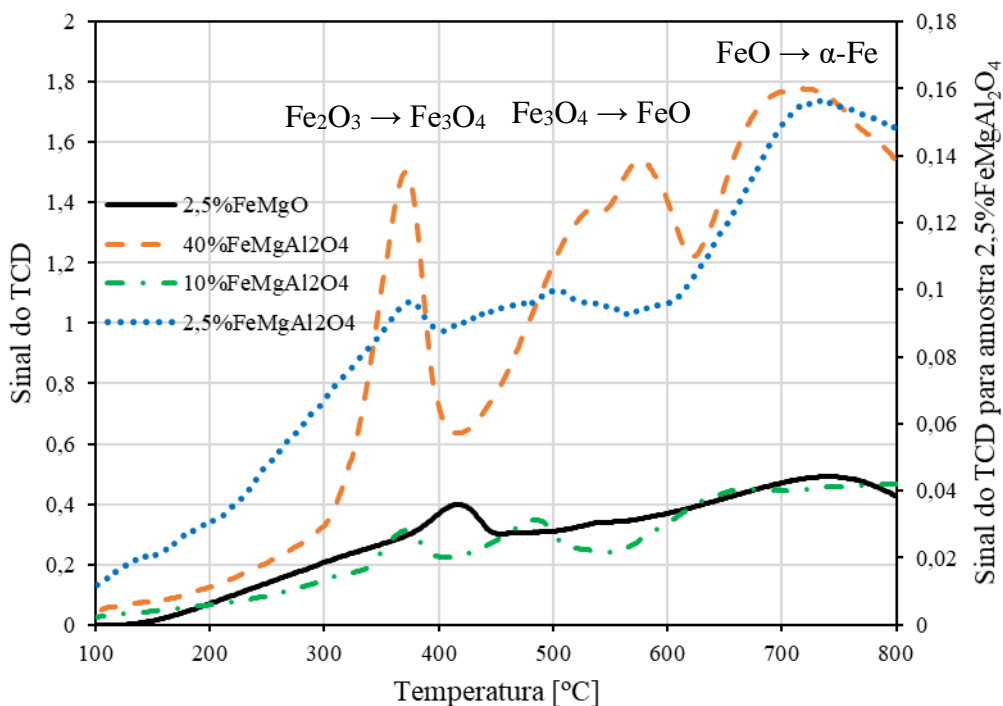
5.1.3. Redução a temperatura programada

A redutibilidade dos catalisadores com H_2 foi avaliada através do TPR, os resultados podem ser observados na Figura 5.8. Dentre os quatro catalisadores avaliados não pode ser observado os picos de redução do catalisador 2,5% $\text{FeMgAl}_2\text{O}_4$, evidenciando que mesmo o suporte é estável nessa faixa de temperatura (WU et al., 2021).

Os outros dois catalisadores de mesmo suporte mantêm um padrão, com um pico de redução entre 200 e 400 °C (CHERNAVSKII et al., 2020), referente à redução da hematita para magnetita, o pico intermediário indica a presença do intermediário FeO (ZIELIŃSKI et al., 2010) antes de finalmente ser reduzido à Fe^0 . A presença de vários picos pronunciados, especialmente para o catalisador com 40% de Fe, evidencia a

formação de óxidos mistos, que segundo Al-Fatesh e colaboradores (2016), indicam a presença de locais de elevada concentração de ferro. O catalisador 2,5%FeMgO entretanto apresentou apenas um pico próximo de 400 °C, temperatura acima da primeira redução dos demais, sugerindo uma maior interação entre o metal e o suporte.

Figura 5.8. TPR dos catalisadores estudados.



Fonte: Acervo Pessoal.

Os perfis obtidos para os catalisadores contendo 40% e 10% de ferro foram similares aos obtidos por Chernavskii e colaboradores (2020), em seu trabalho estudaram ferro suportados em dois tipos de espinélio de aluminato de magnésio, um com área superficial de 21 m²/g e 14,5% de Fe, e o outro com 125 m²/g e 13,4% de Fe. O catalisador com menor área apresentou um pico acentuado próximo de 400 °C e um mais largo próximo de 600 °C, similar ao catalisador 40%FeMgAl₂O₄. Enquanto que o catalisador de Chernavskii com a maior área apresentou um pico em próximo de 400 °C e outro logo antes de 500 °C, comportamento análogo ao catalisador 10%FeMgAl₂O₄ estudado.

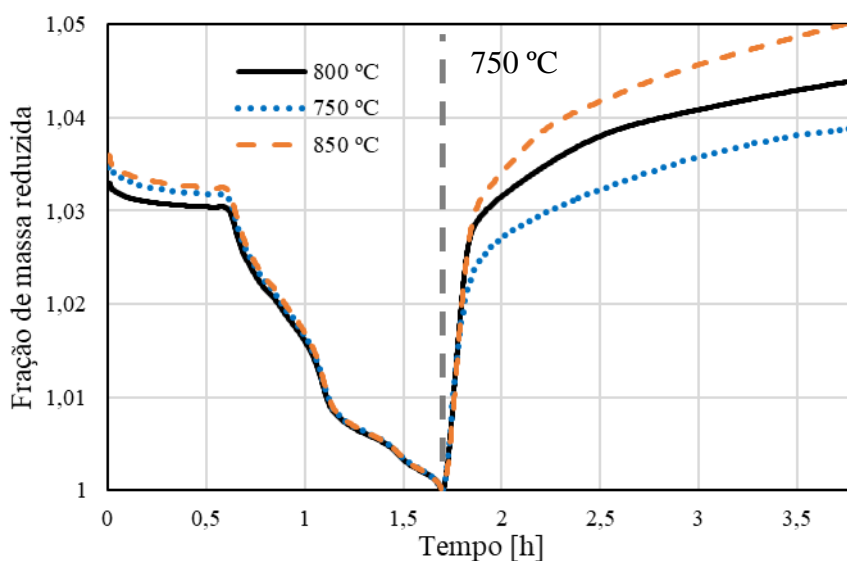
Evidenciando que a diferença nos perfis de redução pode advir da diferença de dispersão entre os catalisadores.

5.2. Testes Catalíticos

5.2.1. Catalisador 2,5%FeMgO

Os primeiros ensaios catalíticos foram realizados com o catalisador 2,5%FeMgO na termobalança, nestes ensaios especialmente foi utilizado 100 mg do catalisador, tendo em vista sua baixa atividade. Segundo os resultados expostos na Figura 5.9 é perceptível que a produtividade cresce com o acréscimo da temperatura, o que é esperado visto o caráter endotérmico da reação, ou seja, maiores temperaturas aumentam a conversão de equilíbrio, partindo de 0,18 a 750 °C para 0,4 a 800 °C (LUMBERS et al., 2022). Além disso, maiores temperaturas aumentam o fator de frequência, e portanto, a atividade e produção de carbono, como também observado por Qian et al. e (2004) e Kuvshinov, Mogilnykh e Kuvshinov (1998), em seus trabalhos alterações na temperatura levaram a maior atividade, mantendo perfis similares com forte desativação após os primeiros minutos da reação.

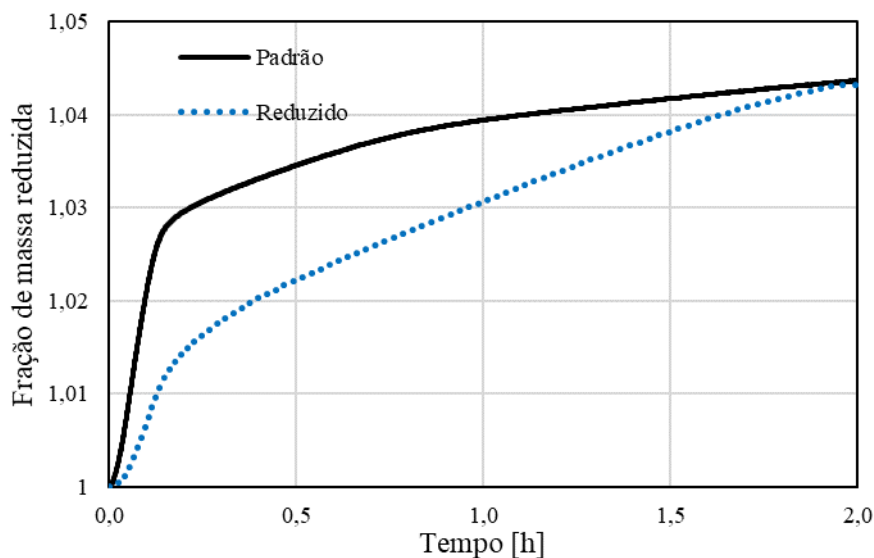
Figura 5.9. Reações com 100 mg do catalisador 2,5%FeMgO nas temperaturas de 850, 800 e 750 °C, vazão de 100 mL/min e 10% de metano.



Fonte: Acervo Pessoal.

O efeito da redução com H_2 foi averiguado em um segundo teste, nele o hidrogênio substituiu o metano durante o aquecimento e na primeira hora já no patamar de $800\text{ }^\circ\text{C}$, para manter a paridade dos experimentos o tempo nesta temperatura foi acrescido para 3 horas, sendo que as últimas duas horas a atmosfera foi de metano. Os resultados obtidos para essas duas horas estão contidos na Figura 5.10, constatando que, apesar da redução prévia diminuir consideravelmente a taxa inicial da reação, ela fez com que a desativação fosse mitigada, de forma que ao final do período observado ambos os ensaios tenham atingido valores muito próximos de produtividade.

Figura 5.10. Reações com o catalisador 2,5% FeMgO com e sem redução sob H_2 .



Fonte: Acervo Pessoal.

Muitos resultados da literatura apontam que a redução do catalisador com H_2 antes da decomposição resulta em menores valores de conversão, seja com catalisadores de cobalto (QIAN et al., 2004), ou ferro (YAN; ZHANG; PENG, 2022), explicando que o comportamento seria em decorrência da formação de Fe_3C durante a redução no segundo caso. Park e colaboradores (PARK et al., 2022) entretanto obtiveram um resultado distinto com seu catalisador Mo-Fe/MgO, em seu trabalho estudaram a influência dos

parâmetros de redução, e independente da concentração de H₂ ou tempo de contato encontraram que a quantidade de carbono produzida foi sempre superior no período observado de 5 até 60 minutos de reação quando comparadas com o experimento sem redução. Neste sentido, o presente trabalho aparenta estar no intermédio, possivelmente, os primeiros trabalhos citados se mantiveram no equivalente aos primeiros muitos da Figura 5.10, enquanto que no de Park et al. esse período inicial foi rapidamente vencido, impossibilitando a leitura pontual.

5.2.2. Reações na termobalança

Os primeiros ensaios com o suporte de MgAl₂O₄ preparado foram realizados com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ variando a temperatura de reação, fração de metano na alimentação e vazão total da mistura reacional, sendo que os parâmetros iniciais foram de 10 mg de amostra, temperatura de reação de 800 °C, 10% de metano em argônio, com vazão total de 100 mL/min.

5.2.2.1. *Catalisador 10%FeMgAl₂O₄*

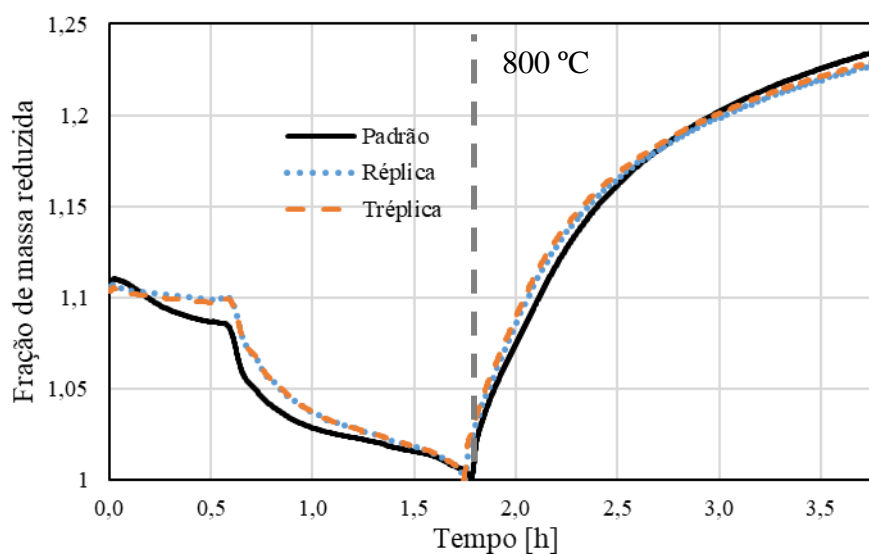
O sistema se mostrou estável e reprodutível, como é observado na Figura 5.11, o teste inicial com o catalisador com 10% de ferro mostrou algum desvio entre o experimento padrão e sua réplica e tréplica, variações que surgiram possivelmente devido a erros de amostragem do operador no momento da coleta da amostra, assim, para as comparações seguintes utilizou-se os resultados obtidos na réplica. A Tabela A1 no apêndice contém o resultado de produtividade de todos os ensaios realizados na termobalança.

Em sequência, experimentos foram realizados alterando a temperatura de reação, além de 800 °C, a DCM também foi estudada a 750, 700 e 600 °C, os resultados obtidos se encontram na Figura 5.12. O catalisador fica mais ativo para a DCM em maiores temperaturas, ao ponto de que não há atividade aparente na temperatura de 600 °C.

Ao comparar os perfis dos experimentos a 600 °C e 700 °C é possível notar que a reação a 700°C começa algum tempo após atingir tal temperatura, o que ocorre em 1,63 h, porém, a massa não se alterou desde este momento, mantendo perfil similar ao

experimento realizado a 600 °C, indicando que estes, assim como os demais catalisadores, estavam tão reduzidos quanto possível naquelas condições no momento em que a reação começou, marcada pelo aumento de massa.

Figura 5.11. Reações com 10 mg do catalisador 10%FeMgAl₂O₄ a 800 °C, com 10% de metano na alimentação com vazão total de 100 mL/min.



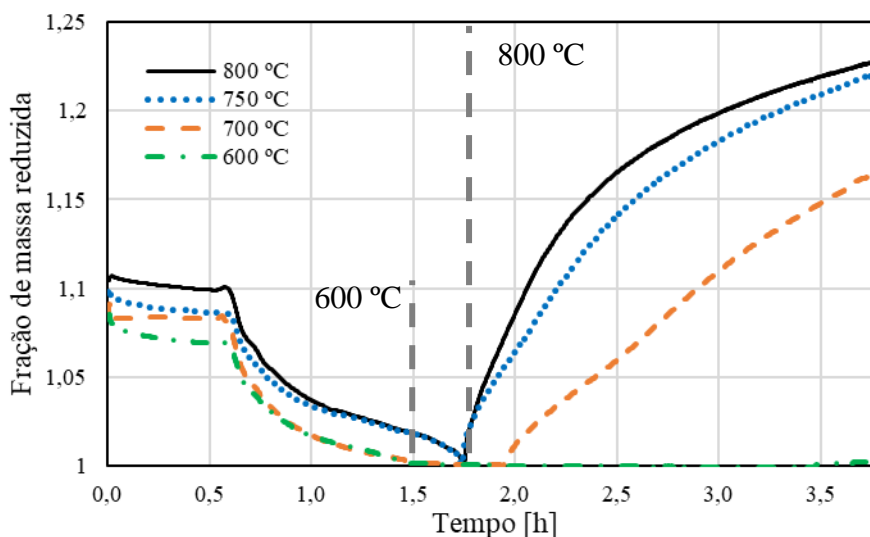
Fonte: Acervo Pessoal.

Aumentar a temperatura para 750 °C levou à um ganho expressivo na produtividade, mudando o próprio perfil de acúmulo, apresentando uma maior taxa de reação inicial, que diminuiu com o tempo de exposição ao metano. Similar, mas não tão intensa foi a mudança entre os experimentos a 750 °C e 800 °C, elevando a produtividade total e a taxa inicial de reação, o que também é coerente visto que com maior temperatura maior a chance de uma molécula ter energia suficiente para vencer a energia de ativação, porém, o mesmo ganho numérico tem efeito progressivamente menor em maiores temperaturas de reação, de forma que com 850 °C a produtividade quase não aumentou.

Os segundo e terceiro parâmetros alterados foi a vazão total da mistura reacional e a composição da mesma, mantendo o catalisador e temperatura de reação de 800 °C. A

fração de metano empregada foi alternada entre 10%, 24%, 30%, 60% e 80%, resultando nos 7 experimentos apresentados na Figura 5.13.

Figura 5.12. Reações com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ com vazão de 100 mL/min e 10% de CH₄, variando as temperaturas de 800 °C para 750, 700 e 600 °C.



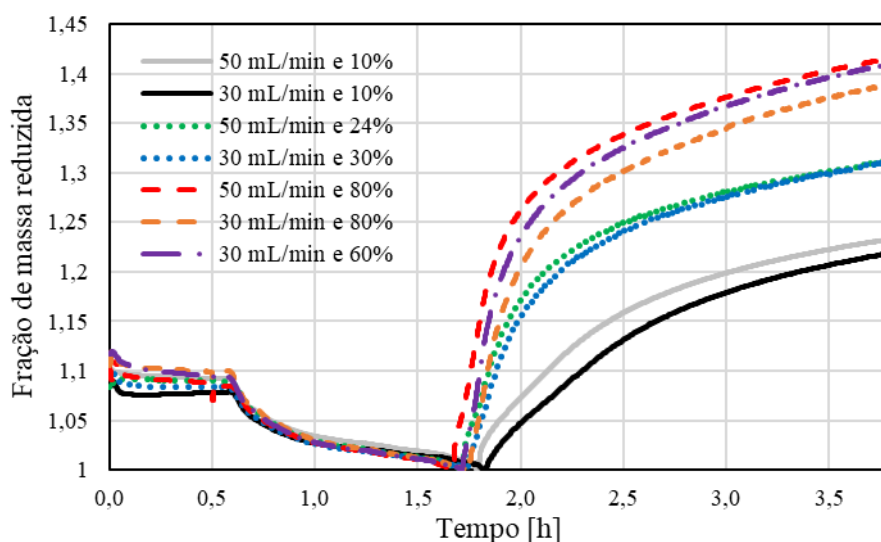
Fonte: Acervo Pessoal.

Comparando os experimentos com vazão total de 50 mL/min é possível notar o crescimento da produtividade total com o aumento da fração de metano, especialmente devido ao prolongamento do período de maior atividade, perto de 1,8 hora. Este comportamento fica mais evidente ao se comparar os experimentos com 10% e 80% de metano, já que o segundo produziu mais carbono em 20 minutos de atividade do que o primeiro até o final da reação.

De forma análoga, com vazão total de 30 mL/min foi observado que aumentar a disponibilidade de metano aumentou a produtividade total, porém, algo curioso foi observado, o experimento com 60% de metano produziu mais carbono do que o experimento com 80%. Tal fenômeno tem algumas possíveis explicações advindas de como o carbono formado leva à desativação do catalisador, como apresentado anteriormente existem várias estruturas que o carbono pode assumir, um fulereno por

exemplo pode encapsular completamente o metal, e mesmo a forma de síntese do CNT pode afetar como ele é desativado. Tendo que disponibilidade de metano influencia no produto formado (AMMENDOLA et al., 2009a), infere-se que o carbono produzido em sob atmosfera com 80% de CH₄ bloqueou os sítios mais rapidamente por ter estrutura indesejada, visto que negro de fumo pode ser de 1,8 à 3,6 vezes mais volumoso do que filamentos de carbono (RADOVIC, 2009).

Figura 5.13. Reações com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ em 800 °C variando a vazão e fração de metano na alimentação.

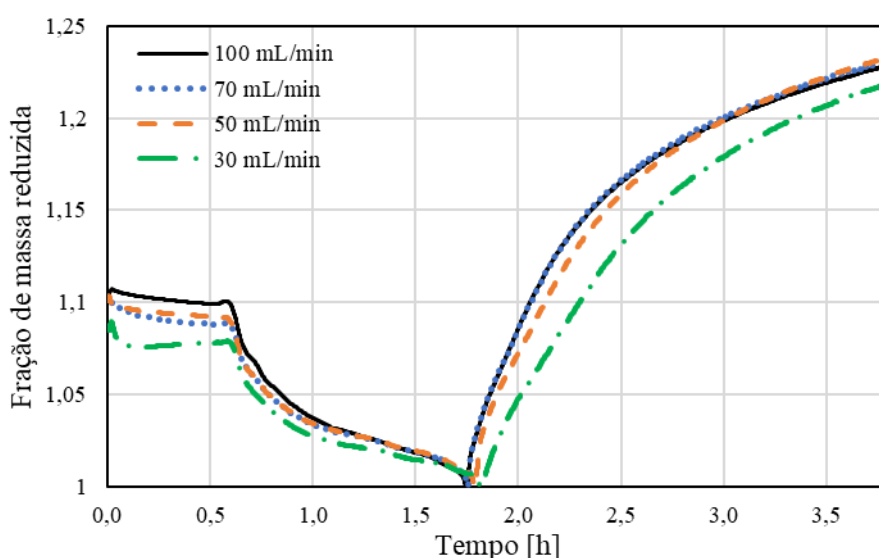


Fonte: Acervo Pessoal.

Outra observação que deve ser pontuado é que idealmente a variação da vazão total, mantendo a concentração de reagente, a conversão não deveria seguir o perfil apresentado. Comparando os experimentos com vazão de 50 mL/min e 10% com o com 30 mL/min e 10% o de menor vazão teve uma produção menor, o que se propaga para os outros pares, ao ponto de que o experimento com vazão 30 mL/min e 10% de metano teve a mesma produtividade que o 50 mL/min e 24% de metano, mesmo tendo maior disponibilidade de reagente.

Para averiguar o comportamento singular apresentado anteriormente alguns experimentos variando a vazão foram realizados, resultados presentes na Figura 5.14. Empregando vazões de 100, 70 ou 50 mL/min não é possível observar diferenças tanto no perfil de acúmulo quanto na produtividade total, porém, se comparadas com o experimento que utiliza 30 mL/min é possível notar que este se encontra sempre com menor massa, apontando que tal vazão não é o suficiente para vencer a resistência a transferência de massa presente no sistema.

Figura 5.14. Reações a 800 °C, com 10% de metano, com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ variando a vazão.



Fonte: Acervo Pessoal.

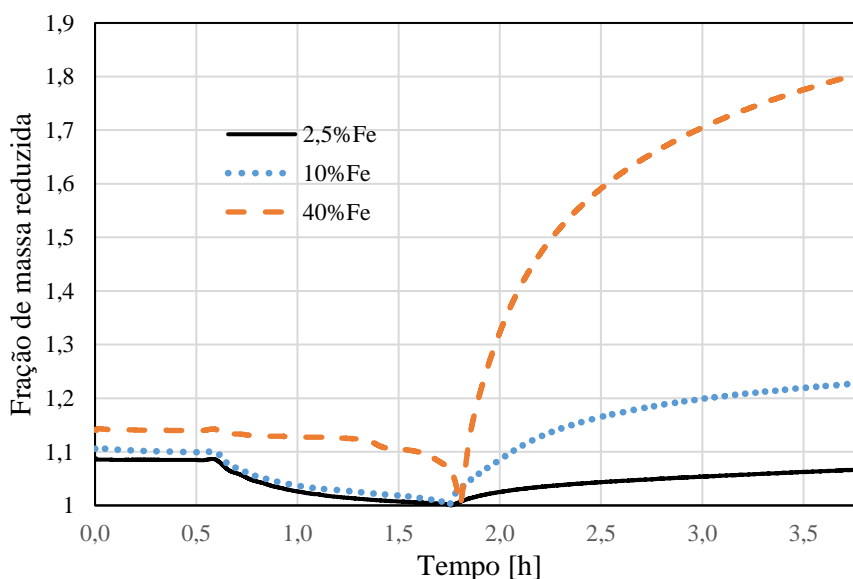
O sistema da termobalança, diferentemente de um leito vertical convencional, não permite que o fluido atravesse o leito, dentro da câmara na qual ele preenche fica o reator de fato, um cadinho cilíndrico de aproximadamente 1 cm de diâmetro e 1,5 cm de altura, e são essas dimensões baixas que geram os problemas de difusão externa. Conforme o fluxo se aproxima da borda do cadinho ele começa a expulsar o gás que já o preenchia, porém, caso o fluxo disponível não seja alto o suficiente não é possível homogeneizar todo ele até o fundo onde se encontra o catalisador. Uma pia gotejante não agita um copo cheio, uma aberta propõe mesmo o fluido para fora enquanto força seu caminho até o

fundo, no presente caso o limite entre os regimes aparenta ser entre 30 e 50 mL/min, resumidamente, é inferido que abaixo de 50 mL/min o metano disponível não é repostado como desejado, de forma que a taxa de reação, e conseqüentemente o acúmulo de carbono, sejam menores que para vazões mais baixas.

5.2.2.2. Catalisadores 2,5%FeMgAl₂O₄ e 40%FeMgAl₂O₄

Em seqüência foram realizados testes com os demais catalisadores, com teores 2,5% e 40% de ferro, as condições reacionais padrão foram as mesmas, 10 mg de catalisador, temperatura de 800 °C com vazão de 100 mL/min e 10% de metano na alimentação, os resultados estão apresentados na Figura 5.15 e expõe um resultado esperado, com um maior teor de metal, mais carbono é acumulado.

Figura 5.15. Reações sobre os catalisadores X%FeMgAl₂O₄, com X= 2,5, 10 ou 40.



Fonte: Acervo Pessoal.

O comportamento crescente só é válido ao se observar a massa de carbono produzido pela massa de catalisador, ao ponderar pela massa de ferro, que de fato catalisa a reação, a conclusão é distinta, os catalisadores com 2,5%, 10% e 40% de ferro produziram respectivamente 2,68, 2,29 e 2,02 gramas de carbono por grama de ferro,

apontando que mesmo que a produção absoluta cresça com o teor, a produção relativa decresce. Para os testes seguintes optou-se então por estudar o catalisador $2,5\%FeMgAl_2O_4$, além disso optou-se por utilizar 5% de metano na alimentação, visto o interesse em produzir SWCNTs e não um alótropo que desative rapidamente o catalisador.

Ibrahim et al. (2014) obtiveram resultados análogos, mas trabalhando com ferro suportado em alumina, ao aumentarem o teor de ferro a atividade do catalisador cresceu consideravelmente, com 15% de Fe a conversão mal chegou a 2% em todas as 4 horas estudadas. Ao passo que 40% e 60% de Fe atingiram 75% de conversão, porém, teores maiores levaram à desativação do catalisador, de forma que no catalisador apenas de ferro sequer atingiu 20% de conversão, já sugerindo que mesmo que a produtividade aumente, algo acontece durante a reação que reduz a atividade do catalisador, um efeito que se torna mais expressivo em teores maiores.

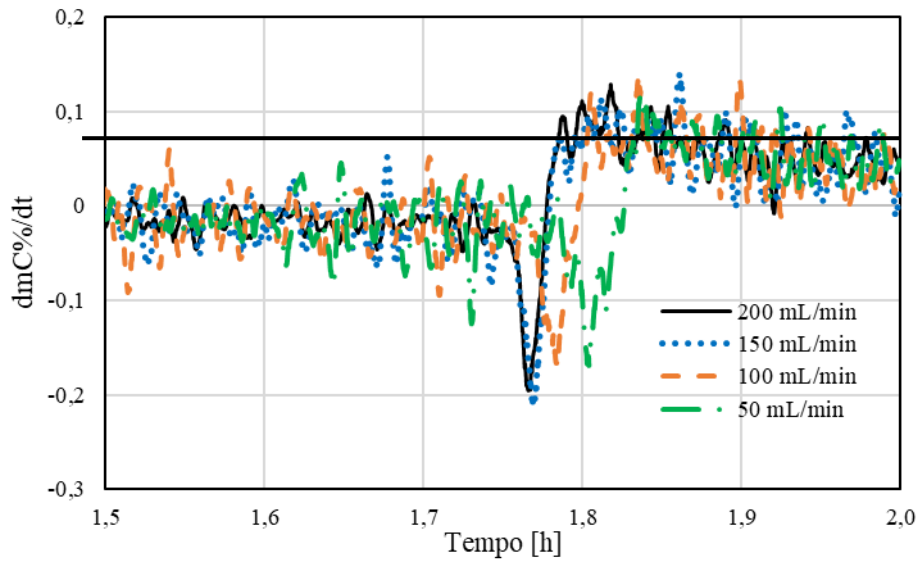
Visto os problemas difusionais apontados anteriormente buscou-se também encontrar as condições mínimas para a operação enquanto o regime cinético é mantido, o critério utilizado foi de que caso a taxa máxima de reação não mudasse com o aumento da vazão, então não haveria problemas de transporte no sistema. Para tanto foram escolhidas vazões de 200, 150, 100 e 50 mL/min, empregou-se uma média móvel de 20 períodos para mitigar o efeito das variações de leitura, tendo que a leitura de massa é feita a cada 1,3 segundo, de forma que isto não deve invalidar a análise.

A faixa de tempo escolhida para realizar a análise foi entre 1,5 e 2 horas de programação, abrangendo o momento onde acaba a redução e começa a DCM, neste período aproximou-se a derivada pela inclinação pontual, obtendo as taxas de acúmulo presentes na Figura 5.16. Como pode ser observado, não há variação significativa na atividade máxima, de forma que é concluído que a vazão de 50 mL/min não representa uma perda significativa de produtividade, ao menos no que se diz respeito à difusão.

Com a confirmação anterior de estar no regime cinético, a vazão de 50 mL/min foi fixada para os futuros experimentos, com fração de metano padrão 0,05. A atividade do suporte $MgAl_2O_4$ foi avaliada, como pode-se notar na Figura 5.17, o suporte não tem atividade mensurável nas condições empregadas. Porém, deve-se ressaltar que ao final do experimento foi possível observar uma troca de coloração da amostra, o que antes era

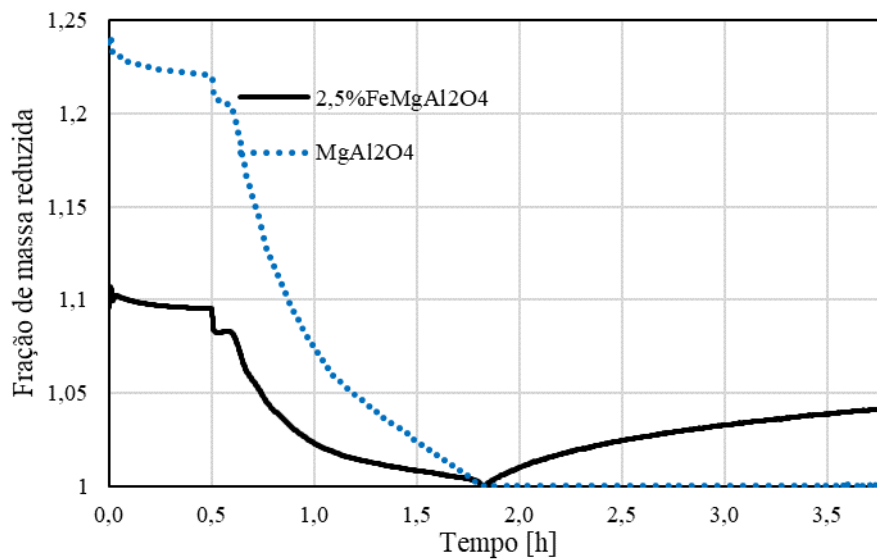
branco se tornou cinza com focos escuros, sugerindo que mesmo sem acúmulo apreciável de massa, a estrutura do suporte mudou.

Figura 5.16. Taxas de reação sobre catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ variando a vazão.



Fonte: Acervo Pessoal.

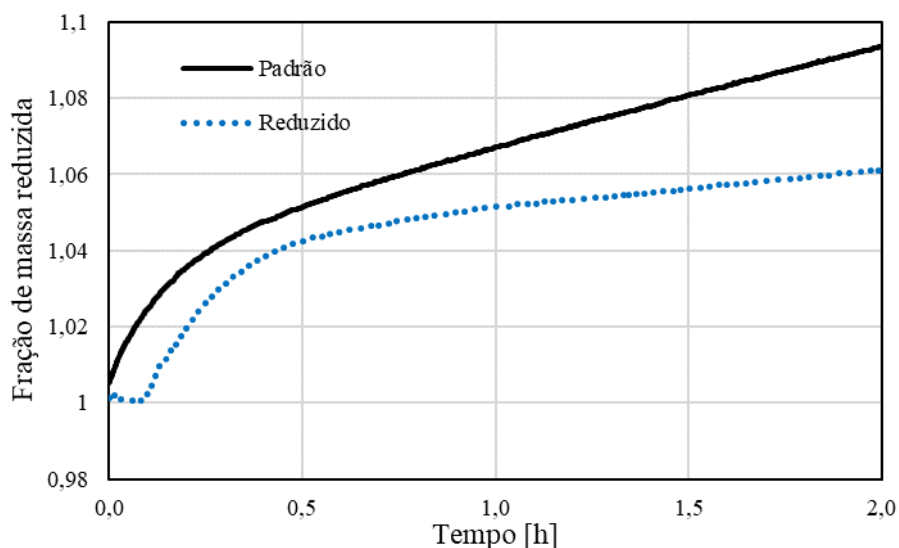
Figura 5.17. Reações sobre o catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ e suporte MgAl₂O₄ a 800 °C com vazão de 50 mL/min, e fração de metano 0,05.



Fonte: Acervo Pessoal.

Um experimento adicional foi realizado promovendo a redução com H_2 nos mesmos moldes do com o catalisador 2,5%FeMgO, mantendo o hidrogênio por 1 hora a 800 °C. Comparando a Figura 5.18 com a Figura 5.10 é notável que cada suporte leva a um comportamento distinto frente à redução com hidrogênio, enquanto com MgO a taxa inicial decaiu, mas não sofre tanta desativação, com o $MgAl_2O_4$ a taxa inicial não parece se alterar significativamente, ao passo que a taxa de reação ao final do experimento diminui.

Figura 5.18. Reações a 800 °C com vazão de 50 mL/min, 10% de CH_4 usando o catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ com e sem redução sob H_2 .

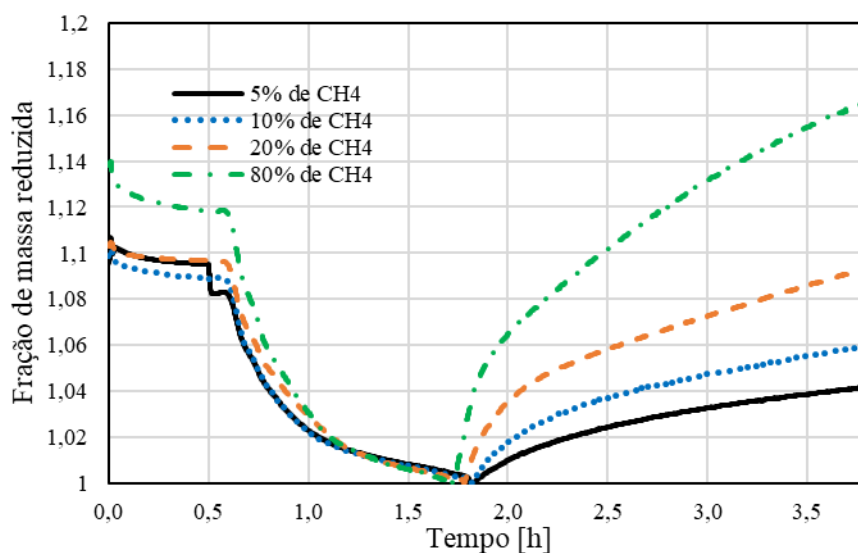


Fonte: Acervo Pessoal.

Para os estudos seguintes foi estipulado inicialmente as temperaturas 800 °C, 750 °C e 700 °C, visto que elas apresentaram atividade razoável na Figura 5.12, enquanto que para a fração volumétrica de metano na alimentação foi escolhido os valores 0,05, 0,10, 0,20 e 0,80, mantendo sempre a vazão de 50 mL/min. Os primeiros experimentos para tal estão apresentados na Figura 5.19, mantendo a temperatura e vazão base, mas variando a fração de metano na alimentação do reator, com eles é possível constatar que, além do acúmulo de massa começar a temperaturas menores, a atividade final do catalisador muda

consideravelmente com 80% de metano, uma explicação para tanto é que o próprio carbono esteja agindo como catalisador (CHIN, 1967).

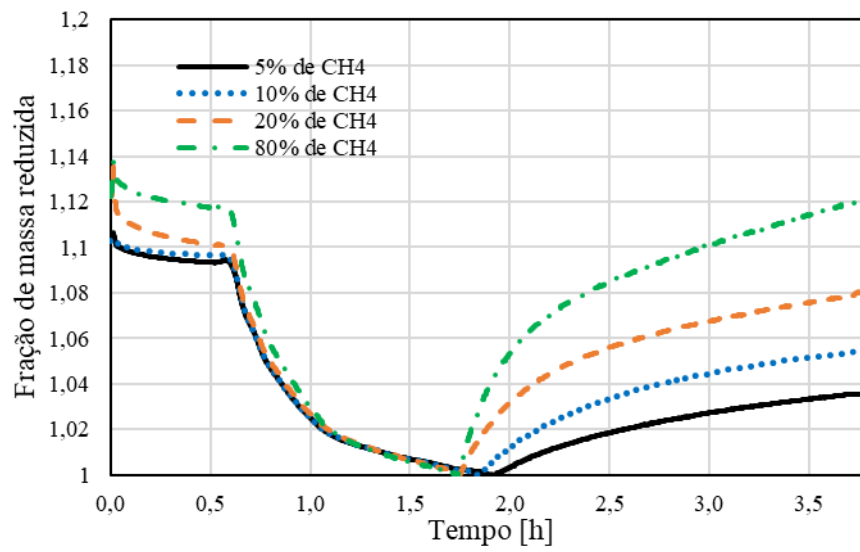
Figura 5.19. Reações a 800 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5% FeMgAl₂O₄ variando a fração de metano na alimentação.



Fonte: Acervo Pessoal.

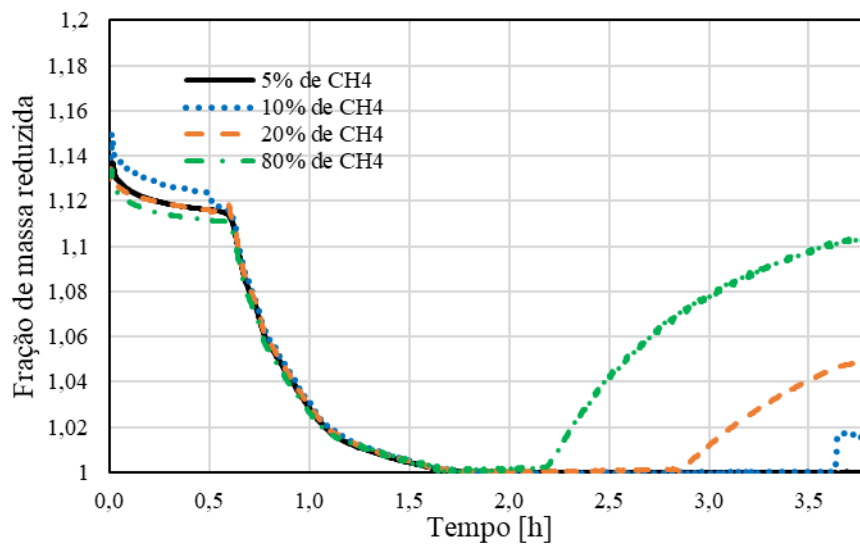
Tendo também a constatação que mais metano leva a uma redução mais rápida, como observado no Figura 5.13 prosseguiu-se com os demais experimentos, as reações de DCM sob temperaturas de 750 °C e 700 °C são apresentadas nas Figura 5.20 e Figura 5.21 respectivamente. Importante notar que o alterar vários parâmetros que diminuem a atividade do catalisador fez com que os experimentos a 700 °C apresentassem pouca ou nenhuma produtividade, de forma que o experimento com vazão de 50 mL/min e 5% de metano não apresentou qualquer acúmulo de massa.

Figura 5.20. Reações a 750 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ variando a fração de metano na alimentação.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.21. Reações a 700 °C com vazão de 50 mL/min, catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ variando a fração de metano na alimentação.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.2.3. Reações no leito fixo horizontal

No reator fixo buscou-se maximizar a produtividade de CNT, pois nesta configuração não existem as mesmas limitações de composição na alimentação e há a possibilidade de utilizar centenas de miligramas de catalisador numa mesma reação, de forma a permitir que numa mesma reação mais carbono seja produzido.

As condições reacionais empregadas foram similares aos experimentos do catalisador 10%FeMgAl₂O₄, temperatura de 800 °C, vazão total de 100 mL/min, já a fração de metano na alimentação utilizada foi de 20% ou 40%, com 1 h a 800 °C e a massa de cada catalisador variou de 200 mg até 400 mg, os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 5.2, pontuando que a produtividade foi calculada com a base da massa reduzida do catalisador, observada nos experimentos da termobalança com os catalisadores de mesmo teor metálico.

A tendência observada na Figura 5.15 se repetiu nos experimentos em leito fixo, com o maior teor metálico maior a produtividade por massa de catalisador reduzido, mas menor por massa de ferro. Este comportamento se repetiu tanto nos experimentos com 20% e 40% de metano na alimentação. Porém, a diferença sutil de produtividade por massa de ferro entre os experimentos com 20% de metano dos catalisadores com 40 e 10% de ferro se tornou mais expressiva ao levar a fração de metano para 40%, uma explicação para o fenômeno é que com a maior oferta de reagente a diferença entre a estrutura dos produtos se tornou mais acentuada, fazendo com que o catalisador de menor teor sofresse menos desativação, se aproximando dos demais catalisadores.

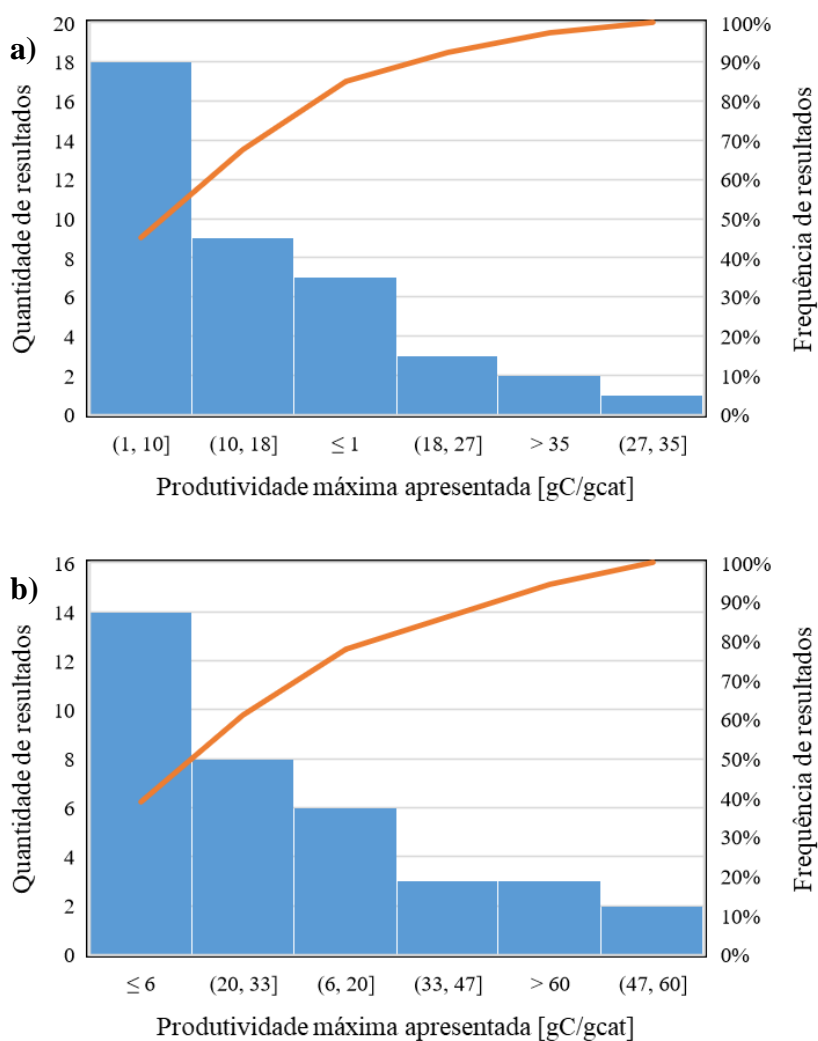
Tabela 5.2. Experimentos de DCM em leito fixo.

Teor de ferro	Massa de catalisador	Fração de Metano	Conversão de metano	Produtividade (g-C/g-cat) (g-C/g-Fe)	
2,5%	400 mg	20%	11,2%	0,181	7,79
10%	200 mg	20%	7,49%	0,248	2,74
40%	200 mg	20%	20,8%	0,757	2,29
2,5%	200 mg	40%	2,98%	0,096	4,14
2,5%	400 mg	40%	5,82%	0,094	4,05
10%	400 mg	40%	18,1%	0,300	3,30
40%	400 mg	40%	57,6%	1,05	3,17

Fonte: Acervo Pessoal

No geral os catalisadores estudados tem produtividade baixa se comparados com os resultados observados na literatura, enquanto o experimento usando o catalisador $40\%FeMgAl_2O_4$ com 40% de metano produziu 1,05 gramas de carbono por grama de catalisador apenas 35% dos resultados computados tiveram menor produtividade, como pode ser visto em Figura 5.22 a).

Figura 5.22. Resumo dos resultados de produtividade abstraídos da literatura.



Fonte: Acervo Pessoal.

Enquanto isso, se comparado através da produtividade por massa de carbono, o experimento usando o catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ e 80% de CH₄ apresentou 6,63, o que é superior a 41% dos resultados computados da literatura (Figura 5.22 b)). Este comportamento se repete se selecionado apenas os catalisadores de ferro como pode ser visto na Tabela 5.3, mas deve ser pontuado que os experimentos com maior produtividade foram realizados em leito fluidizado, que permitem operar em condições onde o contato do reagente com o catalisador é mais efetivo. A Tabela B1 contém os dados utilizados para estas discussões, com as condições experimentais.

Tabela 5.3. Resultados da literatura de DCM sobre ferro.

%Fe	Suporte	Tipo de Leito	Produtividade		Referência
			g-C/g-cat	g-C/g-Fe	
0,15	SiO ₂	Fluidizado	6,8	45,0	(ERMAKOVA et al., 2001)
0,6	CeO ₂	Fixo	5,4	9,0	(TANG et al., 2010)
0,4	Al ₂ O ₃	Fluidizado	10,6	26,6	(QIAN et al., 2019)
0,5	SiO ₂	Fixo	1,6	3,1	(PUDUKUDY; YAAKOB, 2015)
0,65	Al ₂ O ₃	Fluidizado	1,2	1,8	(ZHOU et al., 2017)
0,2	Al ₂ O ₃	Fixo	9,5	47,6	(FAKEEHA et al., 2016)
0,2	WO ₃ ZrO ₂	Fixo	1,3	6,6	(AL-MUBADDEL et al., 2020)
0,03	MgO	Fixo	0,1	3,6	(NING et al., 2006)

Fonte: Acervo Pessoal

5.3. Caracterizações pós reação

5.3.1. Fluorescência de raios X

O FRX é uma técnica utilizada para obter resultados semiquantitativos acerca da composição de uma amostra, os experimentos realizados para tanto utilizou-se um instrumento EDX-720 com atmosfera de vácuo com um colimador de 5 mm e um porta amostra de polipropileno. Após o tratamento ácido L1 uma amostra foi levada para ser

caracterizada através do FRX, para averiguar a presença dos metais do catalisador no produto purificado, os resultados estão contidos na Tabela 5.4. Como pode ser observado, o tratamento se mostrou ineficaz para a completa remoção dos metais, mas mais do que isso, a proporção obtida é distinta da inicial.

A quantidade de alumínio é maior do que o dobro da quantidade de magnésio, indicando que o magnésio foi mais eficientemente removido do que o alumínio, ou seja, se a proporção do aluminato de magnésio fosse mantida, deveria haver 28,4% de magnésio, então aproximadamente metade do magnésio foi removido. De forma similar, a fração de ferro também é menor, a nominal inicial é de 1:1 para Fe:Al, então, similarmente ao magnésio, metade do ferro foi abstraído, tomando como base de que não houve remoção alguma de alumínio.

Tabela 5.4. Composição do produto após o tratamento L1 segundo FRX.

<i>Elemento</i>	<i>Nominal inicial</i>	<i>Resultado</i>
Magnésio	20%	14,86%
Alumínio	40%	56,48%
Ferro	40%	28,67%

Fonte: Acervo Pessoal

5.3.2. Termogravimetria

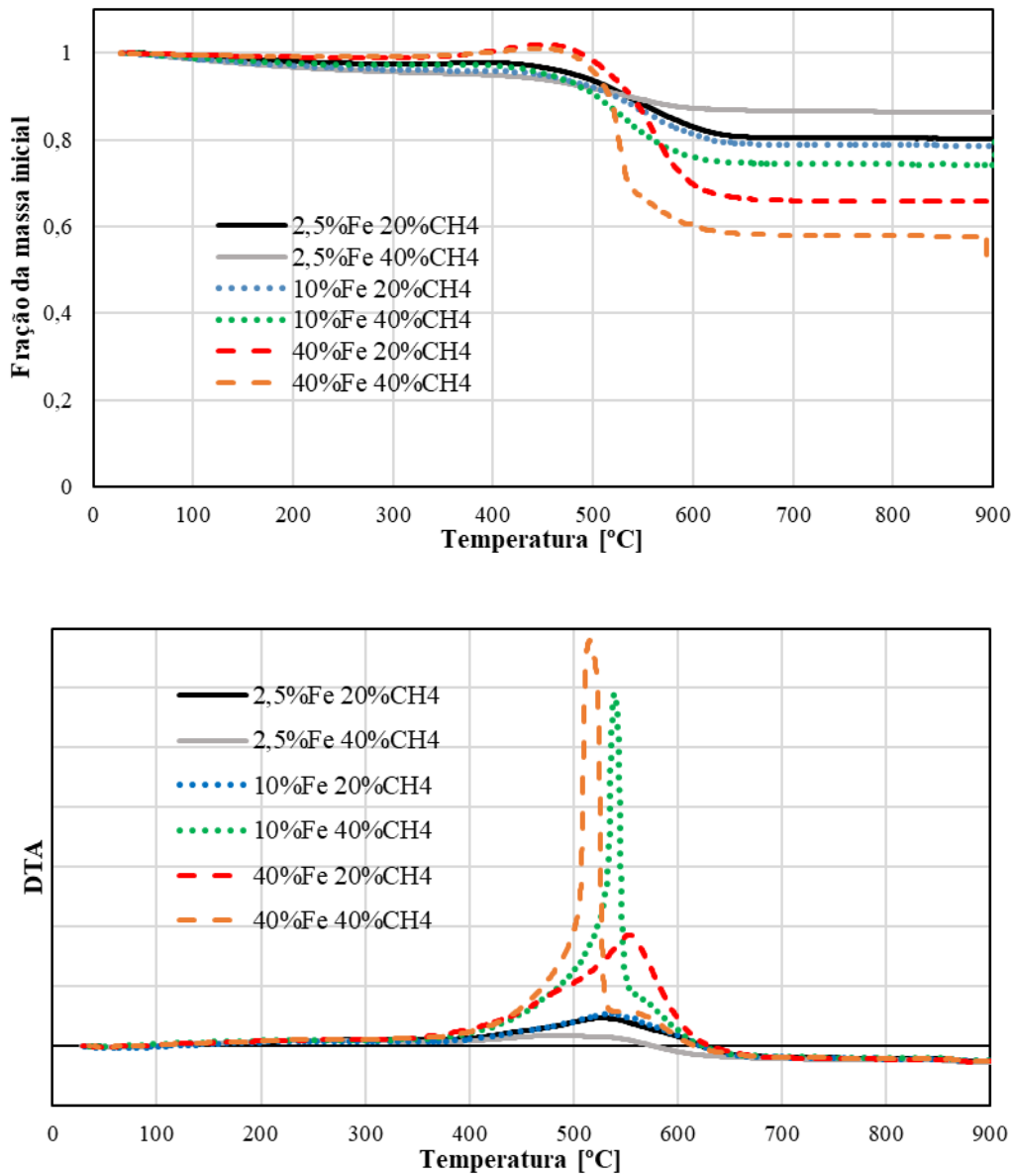
5.3.2.1. *Catalisadores usados*

Amostras dos produtos das reações em leito horizontal foram analisadas através da termogravimetria (TG). Diferente do que se é muitas vezes observado na literatura, a perda de massa foi baixa mesmo ao se comparar com os catalisadores de maior produtividade, como pode ser observado na Figura 5.23.

Para os três experimentos que produziram menos carbono por massa de catalisador foram os usando catalisador com 2,5% de ferro, com frações de metano 0,2 e 0,4 além do experimento com 10% de ferro e 20% de metano, eles ficaram ao final com 80%, 86% e 79% da massa original, com a queda começando perto de 450 °C e terminando em 600 °C, a perda de massa está intrinsecamente relacionada à quantidade de carbono formado, porém, ao comparar as produtividades com a massa ao final da TG

nota-se que a escolha do método para obtenção da produtividade altera o resultado final, especialmente para catalisadores com produtividade baixa como os estudados.

Figura 5.23. Termogravimetrias dos produtos das reações em leito fixo: a) perda de massa e b) DTA.



Fonte: Acervo Pessoal

Paralelamente, os demais experimentos apresentaram um ligeiro acréscimo de massa próximo de 400 °C, possivelmente pelo ferro estar se oxidando com o ar (IBRAHIM et al., 2014), após isso tiveram sua massa consumida, o experimento com o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ e 40% de metano terminou com 61% dela, o usando o 40%FeMgAl₂O₄ e 20% de CH₄ com 66% e o com o mesmo catalisador e 40% de CH₄ com 56%.

O valor final da perda de massa está intimamente ligado com a quantidade de carbono produzido, de forma que o comum seria explicar a baixa perda de massa unicamente pela baixa atividade do catalisador como feito por Al-Fatesh e colaboradores (AL-FATESH et al., 2018), e de fato, em um primeiro momento parece haver tal tendência geral. Porém um olhar atento revela algumas inconsistências, o catalisador usado após aumentar a fração de metano tem resultados coerentes com a Tabela 5.2, com maior produtividade maior a perda de massa, ao passo que comparar catalisadores usados com teores distintos não segue tal relação, por exemplo, o experimento usando o catalisador 10%FeMgAl₂O₄ com fração de metano 0,2 produziu quase 3 vezes do que o produzido pelo catalisador com 2,5% de ferro, porém a perda de massa deles foi muito próxima, um indício de que o produto dos dois catalisadores não é o mesmo.

Curiosamente, os três catalisadores com menor produtividade por massa de catalisador apresentaram mais perda de massa do que foi inicialmente atribuída ao carbono na Tabela 5.2, por exemplo, seguindo a Tabela 5.5, a TG do catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ reagido com 20% de metano apresentou 19,8% de perda de massa, que representaria 0,248 gramas de carbono por grama de catalisador que é um valor superior aos 0,181 obtidos pela termobalança. Uma possível explicação para tal fenômeno é que considerar o ponto de menor massa durante a reação como sendo puramente o catalisador reduzido é uma suposição equivocada, não apenas por conta da formação de carbetos durante a redução.

O perfil desta diferença mostra que quanto maior a produtividade, menor esta diferença. De forma que para o experimento com o catalisador menos ativo a perda de massa durante a TG indica uma quantidade de carbono maior do que a foi inicialmente atribuída, enquanto que para experimentos com maior atividade, esta diferença diminui e depois se torna positiva para a TG do catalisador com 40% de ferro reagido com 40% de

metano, na medida que a TG sugere a formação de menos carbono. Mesmo considerando a oxidação total apresentada na última coluna da Tabela 5.4 os valores ainda não são coincidentes, provavelmente por conta de haver alguma quantidade de cementita no que foi considerado o catalisador reduzido.

Tabela 5.5. Resultados da TG dos catalisadores usados no leito horizontal.

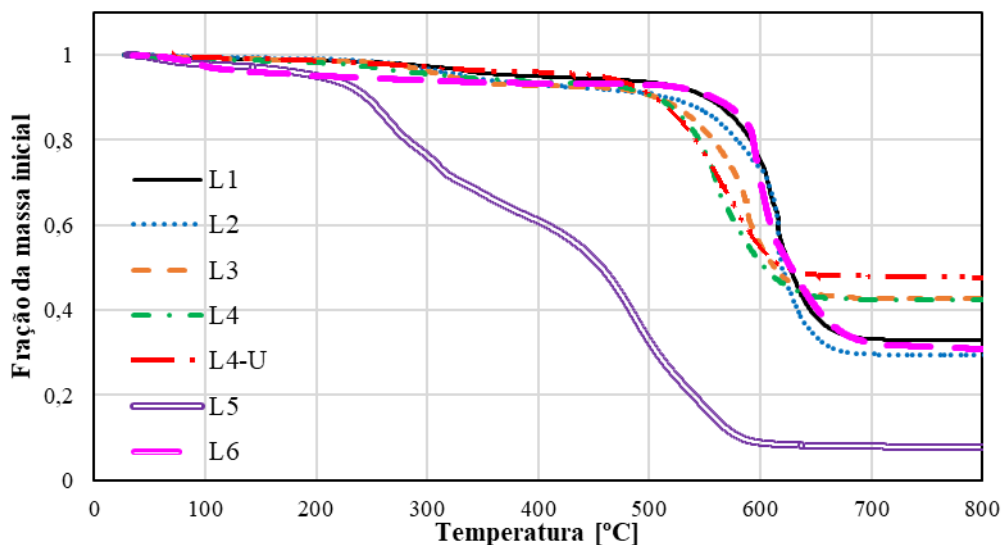
Teor de ferro	Massa de catalisador	%CH₄	Perda de massa	Produtividade (gC/gcat)	Produtividade segundo TG
2,5%	400 mg	20%	19,8%	18,1%	35,4%
2,5%	400 mg	40%	13,8%	9,60%	22,9%
10%	200 mg	20%	21,5%	24,8%	39,1%
10%	400 mg	40%	20,0%	30,0%	35,6%
40%	200 mg	20%	34,4%	75,7%	74,9%
40%	400 mg	40%	48,3%	104%	133,4%

Fonte: Acervo Pessoal

5.3.2.2. Catalisadores pós tratamento ácido

O tratamento em ácido do produto da reação teve como objetivo o de digerir o catalisador. Observa-se que das cinco tentativas de purificar o produto, apenas o tratamento L5 teve um resultado apreciável (Figura 5.24). Os demais tratamentos se mostraram pouco eficazes, pois ao final do procedimento a amostra que restou era vermelha, ou seja, uma quantidade de ferro significativa resistiu ao tratamento. Além disso, o ácido ataca as ligações do carbono, funcionalizando-o, e conseqüentemente tornando-a mais suscetível à oxidação, de forma que se infere que a proporção de catalisador retirado é menor do que a observada através da termogravimetria.

Figura 5.24. Análises termogravimétricas dos produtos da DCM após tratamento ácido.



Fonte: Acervo Pessoal

Segundo a Tabela 5.2 o primeiro procedimento levou ao consumo de 67,4% da massa do catalisador usada e tratado, estes 30% restantes representam, a princípio, o catalisador metálico. Antes do tratamento, 0,5 era a fração média de catalisador ao final do experimento no leito horizontal com o catalisador 40%FeMgAl₂O₄ e 40% de CH₄, o que significa que a digestão foi parcialmente eficaz na retirada do catalisador, isso mesmo sem considerar que o carbono mais amorfo certamente foi consumido em alguma medida.

No primeiro procedimento, 67,4% da massa foi perdida, como pode ser observado na Tabela 5.6, que é pouco abaixo da perda após o L2, mostrando que aumentar o tempo de digestão de 6 para 12 horas promove a maior retirada de catalisador, porém, tal ganho representa apenas 3% da massa final. Ao passo que realizar a digestão por um dia sem aquecimento foi consideravelmente menos eficiente, evidenciando a importância da temperatura do tratamento.

Tabela 5.6. Resultados da termogravimetria após tratamento ácido.

<i>Nome do procedimento</i>	<i>%Fe</i>	<i>Suporte</i>	<i>%CH₄</i>	<i>Tempo em ácido</i>	<i>Temperatura de digestão</i>	<i>Perda de massa</i>
<i>L1</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	6 h	<i>Refluxo</i>	67,4%
<i>L2</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	12 h	<i>Refluxo</i>	70,7%
<i>L3</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	24 h	<i>Ambiente</i>	57,6%

<i>L4</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	6,5 h	<i>Refluxo</i>	57,7%
<i>L4-U</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	0,5 h	<i>Ambiente</i>	53,0%
<i>L5</i>	2,5	<i>MgO</i>	40	6,5 h	<i>Refluxo</i>	92,5%
<i>L6</i>	40	<i>MgAL₂O₄</i>	40	6 h	<i>Refluxo</i>	70,2%

Fonte: Acervo Pessoal

O uso do ultrassom por 30 minutos se mostrou quase tão eficaz quanto manter o produto em ácido por 24 horas, indicando que o ultrassom é uma técnica útil para a separação do catalisador do produto de interesse. Paralelamente, o tratamento que se mostrou mais eficaz não foi devido a nenhuma alteração do procedimento, mas do catalisador utilizado, como mencionado, o L5 foi aquele com a maior perda de massa dentre todos os procedimentos, indicando que, em conformidade com a literatura, o óxido de magnésio é um suporte interessante tendo em vista sua remoção ao final do processo. Por fim, utilizar o ácido sulfúrico

5.3.3. Difração de raios X

É esperado que, com a redução e posterior acúmulo de carbono, a estrutura cristalina dos catalisadores mude, e além disso, a depender do tipo de produto formado padrões de difração podem ser encontrados através do DRX, com este intuito a técnica foi empregada com alguns dos produtos das reações em leito horizontal, os resultados obtidos nestes experimentos estão na Figura 5.25.

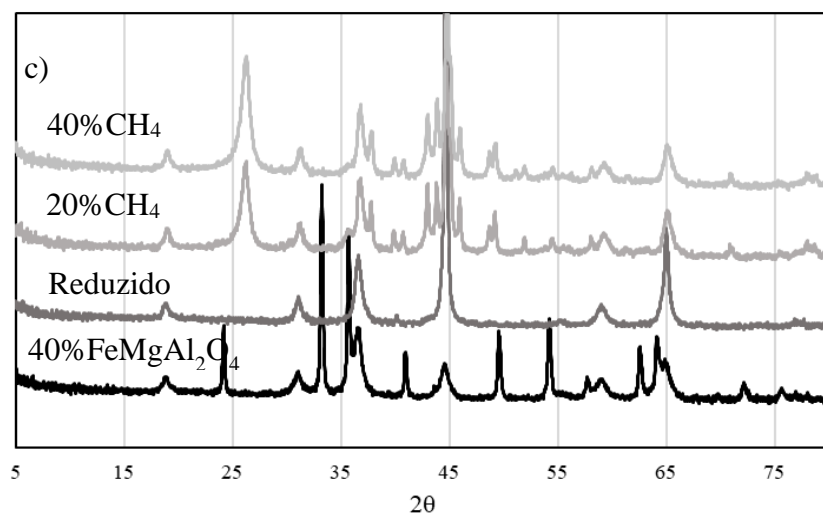
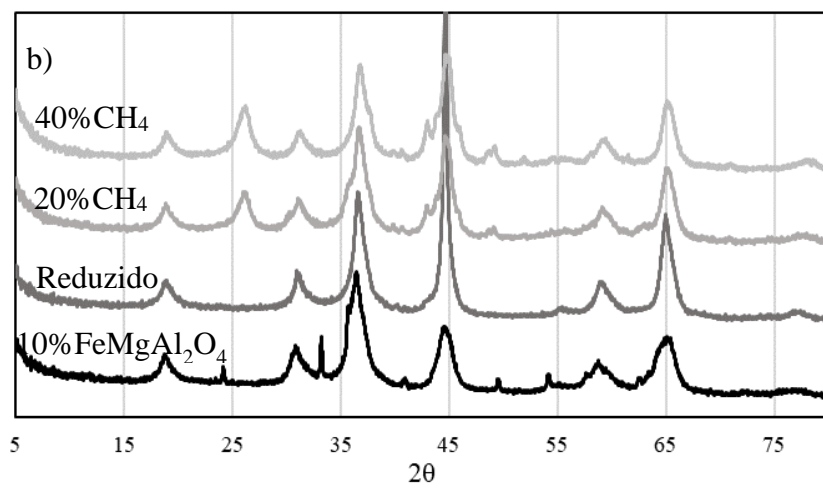
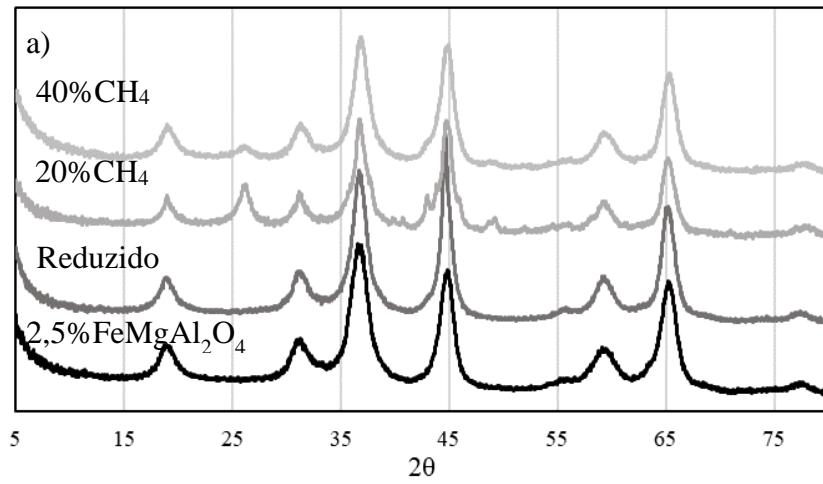
Em todos os difratogramas dos catalisadores reduzidos, especialmente com o catalisador 40%FeMgAl₂O₄, é perceptível a ausência dos picos atribuídos à magnetita, e o surgimento de novos picos próximos de $2\theta=45^\circ$ e 65° . Tais picos de difração são referentes ao ferro-alpha (COD PDF 0011214), presentes devido à redução com hidrogênio a 800 °C, este é o alótropo esperado para o ferro estando abaixo de 910 °C.

Quanto aos difratogramas dos catalisadores usados duas regiões se destacam, o pico em $2\theta=26,6^\circ$ é referente ao grafite produzido por conta da decomposição do metano, seu alargamento expressivo juntamente do pico em 43° sugerem a formação de carbono desordenado, que estaria misturado aos demais alótropos. Interessante notar que todos os catalisadores usados apresentaram este pico em $2\theta=26,6^\circ$, porém, enquanto para os com

10% e 40% de ferro a intensidade dele aumentou com o teor de metano, a intensidade para o 2,5%FeMgAl₂O₄ decresceu quando a fração de metano dobrou, dando indícios de que não apenas o tipo de produto muda em decorrência da oferta de reagente, mas também com partículas maiores.

Outro ponto interessante é a clara presença de carbetos nos catalisadores, evidenciada pelo surgimento dos múltiplos picos centrados em $2\theta=45^\circ$ (COD PDF 0019097), a intensidade destes picos também varia de forma distinta para cada catalisador. Enquanto que maiores teores de ferro apresentam mais cementita e um maior teor de metano parece diminuir a intensidade destes picos, pelo menos para os catalisadores com 2,5 e 10% de ferro.

Figura 5.25. DRX pós reação dos catalisadores (a) 2,5%FeMgAl₂O₄, (b) 10%FeMgAl₂O₄ e (c) 40%FeMgAl₂O₄.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.3.4. Fisissorção de N₂

Os catalisadores utilizados nos experimentos H2.5m400.2, H10m200.2 e H40m200.2 foram caracterizados através da fisissorção de nitrogênio (Figura 5.26). Utilizando a equação de BET para o cálculo da área superficial e BJH para a distribuição de poros foram obtidos os resultados da Tabela 5.7, o acúmulo de carbono na superfície do catalisador de fato leva ao preenchimento dos poros do catalisador, visto que o volume de poros diminuiu em cerca de 0,05 cm³/g em todas as amostras.

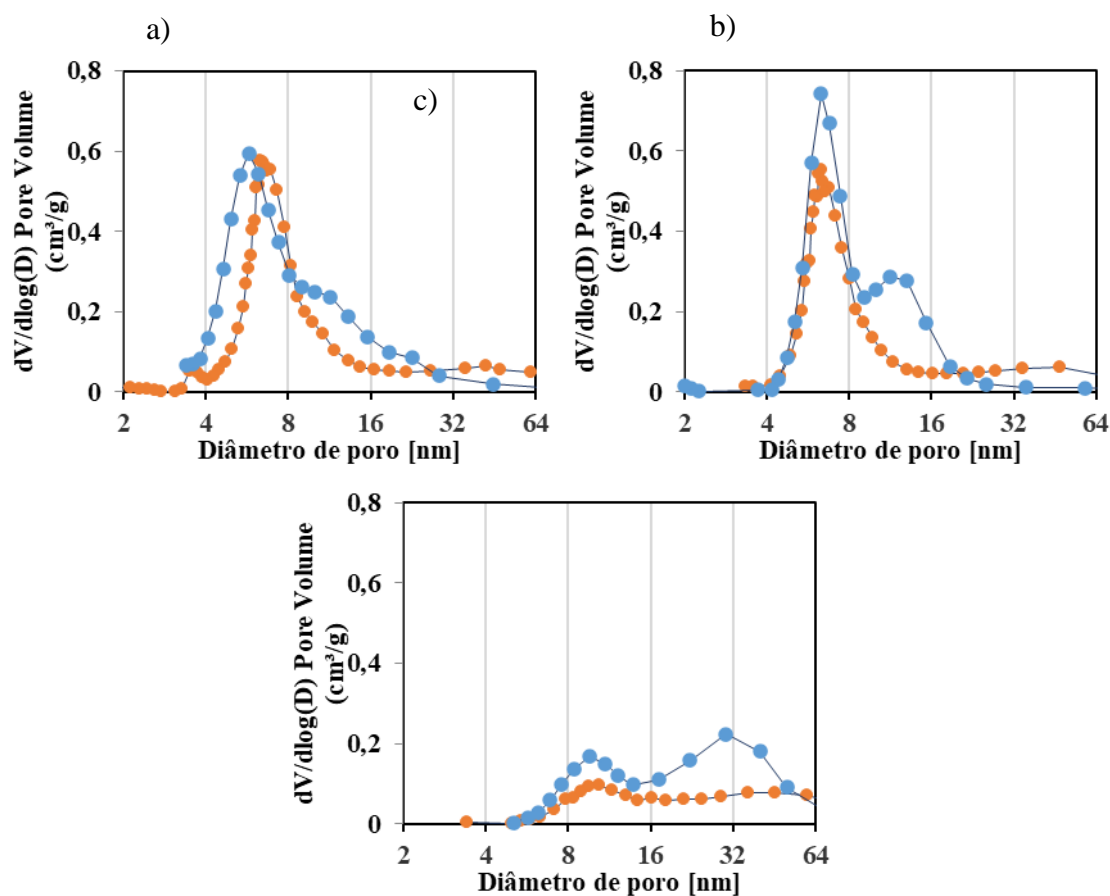
Tanto para o catalisador com 2,5% quanto o com 10% de ferro perderam parte de sua área superficial, provavelmente devido à presença de carbono bloqueando os sítios, porém, o catalisador 40%FeMgAl₂O₄ não apresentou tal comportamento, mesmo que ele tenha sido aquele com a maior produtividade. Uma explicação possível é que o carbono foi produzido em quantidade suficiente para que uma nova rede de poros fosse formada do lado de fora da partícula. Porém, exceto pelo sutil sinal próximo a 3,6 nm na distribuição de tamanho de poros da Figura 5.26a) e em aproximadamente 50 nm não é possível inferir que o carbono formado criou sua própria rede de poros. As duas opções para uma nova rede de poros seriam a do carbono externo à partícula de catalisador, entre quaisquer alótropos formados, ou no interior do carbono, o primeiro caso explicaria os poros com elevado diâmetro, enquanto que o segundo ocorreria caso os nanotubos formados tivessem as pontas abertas, o que pode ser o caso para o catalisador com 2,5% de Fe, mas não parece ser o caso para os demais.

Tabela 5.7. Área superficial e volume de poros dos catalisadores antes e após a DCM.

<i>Catalisador</i>	<i>2,5%FeMgAl₂O₄</i>		<i>10%FeMgAl₂O₄</i>		<i>40%FeMgAl₂O₄</i>	
<i>Estado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>	<i>Fresco</i>	<i>Usado</i>
<i>Área superficial [m²/g]</i>	103	90,9	93,4	82,2	30,3	30,7
<i>Volume de poros [cm³/g]</i>	0,224	0,177	0,204	0,158	0,134	0,083

Fonte: Acervo Pessoal

Figura 5.26. Distribuição de diâmetro de poros do catalisador fresco (azul) e usado (laranja) do (a) catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄, (b) 10%FeMgAl₂O₄ e (c) 40%FeMgAl₂O₄.



Fonte: Acervo Pessoal.

5.3.5. Espectroscopia Raman

A primeira leva de amostras enviadas para o INMETRO para realizar estão descritas na Tabela 5.8 juntamente de seus resultados das análises em triplicata (com final a, b ou c). Enquanto que bandas típicas, perto de 300 cm^{-1} e 410 cm^{-1} (BOUCHARD e SMITH, 2003) de hematita não foram observadas, as comuns de carbonáceos fora, as bandas consideradas para a deconvolução foram as bandas D, G e A (ou D3) tidas como gaussianas, como exemplificado na Figura 5.27, os diâmetros dos CNTs foram estimados através das Equação 3 e 4, os valores apresentados são a média entre as estimativas máximas e médias de cada equação. Como a técnica realiza uma análise local nem todos os espectros são idênticos, de forma que cada razão I_D/I_G apresentada é a referente à

repetição nominada a, b ou c, já os diâmetros foram discriminados quanto a sua aparição, todos os espectros estão apresentados integralmente no Apêndice C.

Comparando os experimentos em leito fixo é possível notar duas coisas, quanto a grafitação e quanto aos diâmetros, a primeira é que com o aumento do teor metálico menos carbono organizado é formado, ou seja, com mais ferro menos carbono grafítico é sintetizado. Tal observação é condizente com o esperado pelo mecanismo reacional, as partículas a formar semiesferas de fulereno antes de definir o alótropo, caso o ferro esteja aglomerado poderão haver regiões de atividade distintas, produzindo carbonos diversos, enquanto que partículas menores teriam a tendência de formar CNTs, como apontado por Pudukudy e associados (PUDUKUDY; YAAKOB, 2015) e corroborado pela aparição da banda ω_{RBM} .

Tabela 5.8. Resultados do Raman para os catalisadores ferro.

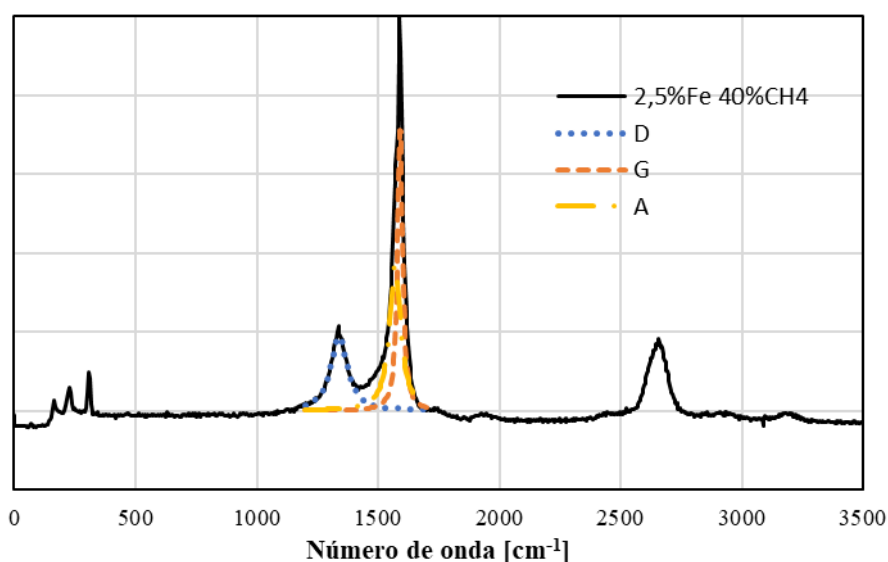
<i>Catalisador</i>	<i>Reator</i>	<i>CH₄</i>	<i>Tempo</i>	<i>I_D/I_G a b c</i>	<i>ω_{RBM} em quais exp?</i>	<i>Diâmetros estimados(nm)</i>
2,5%FeMgAl₂O₄	<i>Horizontal</i>	20%	1 h	0,39 0,30 0,86	a, b e c	1,04
10%FeMgAl₂O₄	<i>Horizontal</i>	20%	1 h	0,41 0,29 1,32	a e c	0,886
					a	1,04
					c	1,23
40%FeMgAl₂O₄	<i>Horizontal</i>	20%	1 h	0,60 1,63 1,41	Nenhum	---
2,5%FeMgAl₂O₄	<i>Horizontal</i>	40%	1 h	0,83 0,93 0,89	a, b e c	0,734
					a, b e c	0,988
					a, b e c	1,42
10%FeMgAl₂O₄	<i>Termobalança</i>	10%	2 h	0,17 0,20 0,19	a	0,938
					a, b e c	1,34
10%FeMgAl₂O₄	<i>Termobalança</i>	10%	10 h	0,52 0,33 0,95	a, b e c	1,34
					a	1,02
					b e c	0,854
10%FeMgAl₂O₄	<i>Termobalança</i>	24%	2 h	0,34 0,65 0,38	c	1,30
					b	1,17
					a	1,07
					a, b e c	0,903
					a e b	0,869
10%FeMgAl₂O₄	<i>Termobalança</i>	80%	2 h	1,28 0,44 0,37	Nenhum	---
2,5%FeMgO	<i>Horizontal</i>	40%	1 h	0,47 0,48 0,26	a, b e c	1,51
					a, b e c	1,07

Fonte: Acervo Pessoal

Ainda no leito fixo, aumentar a fração de metano se mostrou capaz de aumentar a produção de carbono desordenado, pelo menos para o catalisador com 2,5% de ferro, o que corrobora os resultados dos experimentos na termobalança com o catalisador de 10% de ferro, onde foi observado que aumentar a fração de metano passa a desativar o catalisador em determinado ponto. Além disso, um padrão se repetiu, a distribuição de diâmetros de ambos aumentou com o aumento da disponibilidade de reagente, sugerindo que com mais metano presente regiões do catalisador antes inativas passaram a participar da reação, seja pela própria oferta maior ou pela fragmentação do que era uma única região ativa.

Entre os experimentos na termobalança, aquele com maior razão aparente de I_D/I_G foi o experimento com 80% de metano, que também não apresentou bandas com frequência típicas de ω_{RBM} , como o experimento com o catalisador 40%FeMgAl₂O₄. Esta observação, juntamente dos resultados da termobalança levam à inferência de que o carbono extra produzido pela maior disponibilidade além de ser mais desordenado bloqueia mais a rede de poros do catalisador.

Figura 5.27. Espectro Raman do produto do experimento com o catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ e 40% de metano.



Fonte: Acervo Pessoal.

Concluindo os catalisadores de aluminato de magnésio, comparando os experimentos com 10% de metano é notável que o prolongamento da reação favorece a produção de carbono desordenado, visto o maior valor da razão I_D/I_G no experimento de 10 horas. Dessa forma, pode-se assumir que a taxa constante de acúmulo durante a maior parte da reação se refere à produção deste tipo de material, enquanto que a taxa inicial está mais relacionada ao carbono organizado.

O catalisador 2,5%FeMgO usado também teve amostras analisadas na espectroscopia Raman, os resultados estão apresentados na Tabela 5.8, segundo os resultados uma temperatura menor leva à formação de mais carbono grafítico, sem tanta diferença ao elevá-la para 850 °C. Ao contrário do que foi observado no experimento de 10 horas, é possível observar que durante o avanço da reação o carbono menos organizado é diluído em carbono grafítico, porém, o perfil quando o catalisador é reduzido por hidrogênio não aparenta seguir um perfil linear, de forma que em 5 minutos a razão do reduzido é a maior observada, acentuando que o produto formado é consideravelmente heterogêneo, visto que a técnica é pontual e não necessariamente representativa.

Segundo os resultados de Park e colaboradores (2022), promover a redução com 10% de hidrogênio por 1h antes da reação faz com que a razão I_D/I_G caia de uma média de 1,12 em 5 minutos para 0,73 em 60 minutos, diminuindo a quantidade de defeitos como nos resultados obtidos. De forma análoga, com o catalisador reduzido com metano eles não observaram as bandas de carbono nos primeiros cinco minutos, apenas aos 20 minutos com razão próxima de 1,28 e de 1,15 após 1 h, mesmo perfil observado na Tabela 5.9, mesmo que a razão do presente trabalho seja menor.

Como a produtividade do catalisador 2,5%FeMgO é consideravelmente menor, a razão intensidade ruído do Raman também é menor, o que fica mais evidente para a banda ω_{RBM} . Mesmo assim, pôde ser observado a presença dessas bandas em todos os experimentos exceto nos produtos da reação a 850 °C e na reduzida com 5 minutos de reação, sugerindo que a 850 °C, além do produto ser mais defeituoso ele não contém SWCNTs. Enquanto que no início da reação com o catalisador reduzido o carbono é deveras desorganizado, sequer tendo formado os SWCNTs que seriam produzidos posteriormente.

Tabela 5.9. Resultados do Raman para o catalisador de ferro em óxido de magnésio.

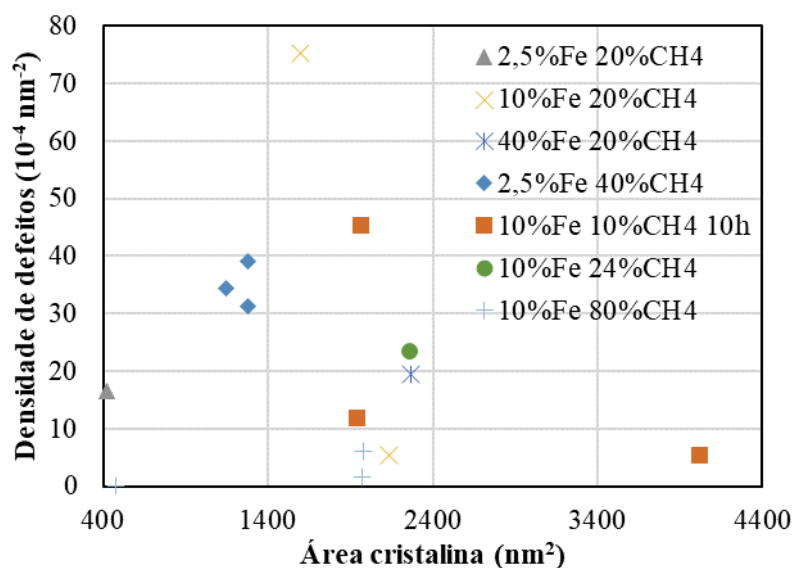
<i>Temperatura de reação</i>	<i>Tempo de reação</i>	<i>Reduzido em H₂?</i>	<i>Apresentou ω_{RBM}?</i>	<i>I_D/I_G a b</i>
850 °C	2 horas	Não	Não	0,59 0,57
750 °C	2 horas	Não	Sim	0,21 0,34
800 °C	2 horas	Não	Sim	0,57 0,54
800 °C	20 minutos	Não	Sim	0,58
800 °C	5 minutos	Não	Sim	0,59
800 °C	2 horas	Sim	Sim	0,54
800 °C	20 minutos	Sim	Sim	0,40
800 °C	5 minutos	Sim	Não	0,73 0,86

Fonte: Acervo Pessoal

Enquanto a discussão sobre cristalinidade de carbonáceos é rotineiramente averiguada através da razão I_D/I_G ela não necessariamente é a melhor, uma abordagem distinta foi apresentada por Cançado e colaboradores (2017). Em seu trabalho os defeitos de grafite, ou grafeno, são discriminados em pontuais ou lineares, relacionando-os com a densidade de defeitos e área cristalina, respectivamente. Como o procedimento proposto pressupõe uma amostra constituída majoritariamente de carbono grafítico planar nem todos os resultados anteriores puderam passar pelo tratamento, uma vez que seus resultados não tinham sentido físico, entretanto, muitos deles apresentaram resultados coerentes, eles estão dispostos na Figura 5.28.

Comparando o trabalho supracitado, os materiais aqui descritos têm uma área cristalina consideravelmente maior, apontando a falta de defeitos lineares, contudo, a densidade de defeitos obtida também é maior, evidenciando que vários locais divergiram da organização hexagonal. Observando os materiais do presente trabalho é notável que muitas das repetições apresentaram resultados distantes entre si, apontando a heterogeneidade do produto, exceto para o carbono feito pelo catalisador com 2,5% de ferro e 40% de metano, cujos resultados foram bem próximos.

Figura 5.28. Caracterização dos materiais quanto à densidade de defeitos e área cristalina.



Fonte: Acervo Pessoal.

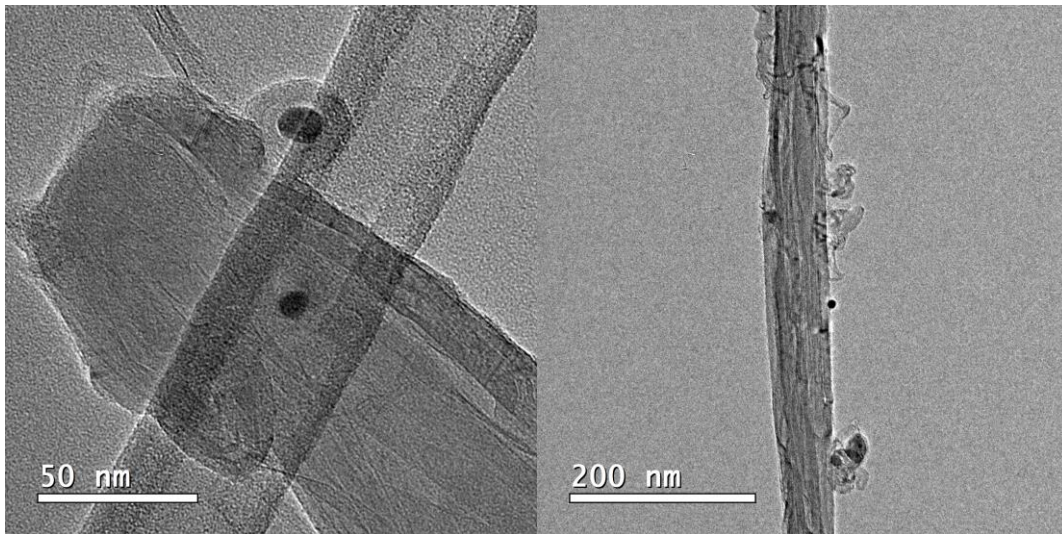
5.3.6. Microscopia eletrônica de transmissão

A medida do grau de desordem através do Raman permite avaliar o quão gráfico é o carbono, e banda ω_{RBM} permite confirmar a presença de CNTs, porém, discernir sobre quais são os alótropos formados só se torna possível com o auxílio de imagens eletrônicas.

Portanto, amostras dos catalisadores $10\% \text{FeMgAl}_2\text{O}_4$ e $2,5\% \text{FeMgAl}_2\text{O}_4$ usados foram caracterizadas através do MET. O primeiro foi referente ao experimento de 10 horas, e confirmando os resultados da Tabela 5.8, a Figura 5,29 evidencia a formação de CNTs, nas imagens os diâmetros externos variam de 50 até 74,4 nm, mostrando a não uniformidade do produto.

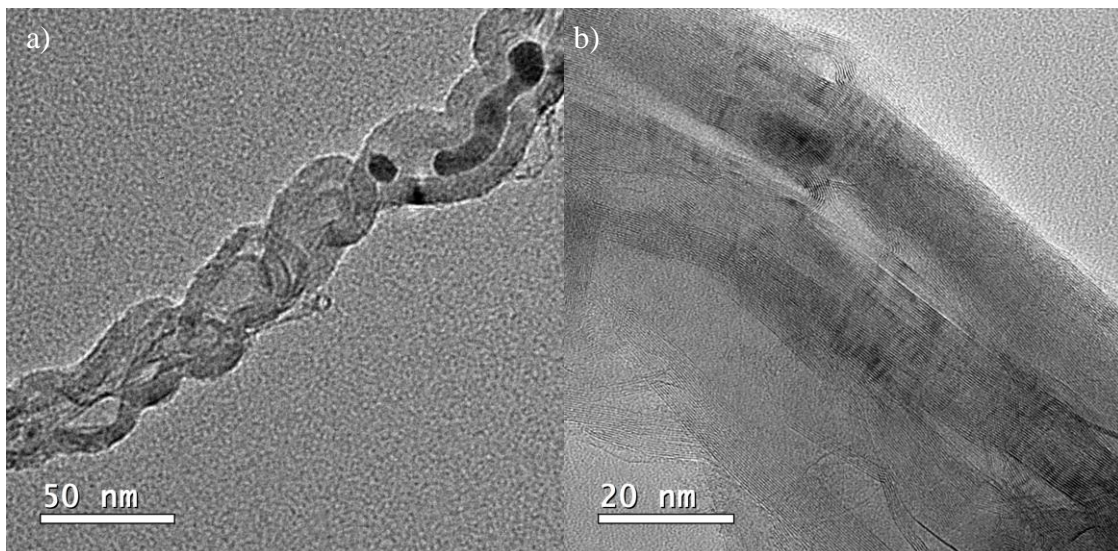
Além disso, como pode ser visto na Figura 5.30 outros alótropos tiveram sua formação confirmada, como fibras com formato de correntes na Figura 5.30 a) e o próprio grafite em b). Destas imagens também é notável a presença de partículas metálicas no interior do produto, permitindo inferir que a interação entre o metal e o suporte não é forte o suficiente para a produção de nanotubos livres.

Figura 5.29. Imagens de microscopia do catalisador 10%FeMgAl₂O₄ reagido.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura 5.30. Imagens de microscopia do catalisador 10%FeMgAl₂O₄ reagido, focando em (a) carbono como corrente e (b) grafite.

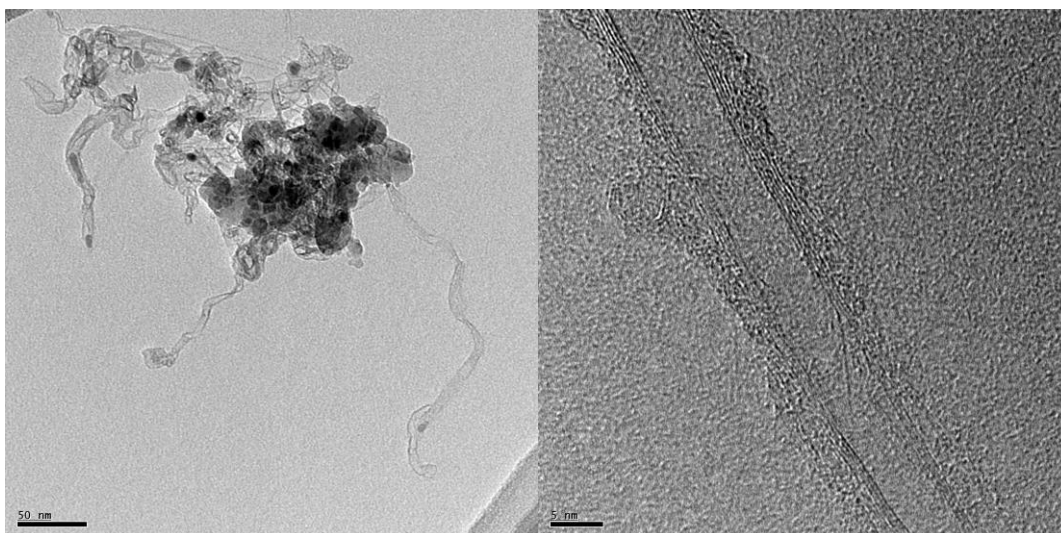


Fonte: Acervo Pessoal

O catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ usado também foi observado através do MET como apresentado na Figura 5.31. Como esperado, as fibras formadas tem diâmetros consideravelmente menores, com os externos variando entre 8,6 e 10,3 nm, mas similarmente, ao anterior é possível notar que tem carbono aderido ao redor dos CNTs, e possui partículas de metal no interior de alguns dos nanotubos. Interessante pontuar que

os aglomerados observados são constituídos em boa parte de CNTs emaranhados, não apenas carbono amorfo ou outros alótropos como no catalisador com 10% de ferro.

Figura 5.31. Imagens de microscopia do catalisador 2,5%FeMgAl₂O₄ reagido.



Fonte: Acervo Pessoal.

6. CONCLUSÕES

Em suma, pode-se concluir através dos resultados obtidos que a termobalança é uma ferramenta poderosa para avaliar a DCM contanto que a vazão total seja no mínimo 50 mL/min, enquanto que o leito fixo é o mais indicado para maiores produções de CNT. O catalisador 10%FeMgAl₂O₄ apresentou um ponto máximo de produtividade com 60% de metano na alimentação. Catalisadores com maior teor de ferro levam à formação de mais carbono por massa de catalisador, porém, menos carbono por massa de ferro. Foi possível sintetizar nanotubos, provavelmente de parede única, com os catalisadores com 2,5% e 10% de ferro. Reduzir o catalisador com hidrogênio antes da DCM promoveu comportamentos distintos para cada catalisador, o 2,5%FeMgO teve a taxa inicial decrescida, mas não desativou tanto, ao passo que o 2,5%FeMgAl₂O₄ desativou mais. O catalisador suportado em MgO apresentou as menores produtividades. Os nanotubos de melhor razão I_D/I_G foram sintetizados no experimento na termobalança com fração de metano 0,1, aumentar o teor de ferro no catalisador leva à carbono menos organizado, da mesma forma que maiores teores de metano na alimentação e maior tempo de reação. A

microscopia evidenciou a formação de CNTs como desejado, porém, o catalisador com 10% de ferro formou CNTs largos e diversos alótropos, enquanto que o 2,5% FeMgAl₂O₄ formou CNTs mais finos

7. REFERÊNCIAS

ABBAS, Hazzim F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 1160–1190, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>.

ABDULLAHI, Inusa; SAKULCHAICHAROEN, Nataphan; HERRERA, Jose E. Selective synthesis of single-walled carbon nanotubes on Fe-MgO catalyst by chemical vapor deposition of methane. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 41, p. 84–93, 2014. DOI: 10.1016/j.diamond.2013.11.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2013.11.008>.

AL-FATESH, A. S.; FAKEEHA, A. H.; KHAN, W. U.; IBRAHIM, A. A.; HE, Songbo; SESHAN, K. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi- and tri-metallic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 41, n. 48, p. 22932–22940, 2016. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2016.09.027.

AL-FATESH, Ahmed S.; IBRAHIM, Ahmed A.; ALSHAREKH, Abdulaziz M.; ALQAHTANI, Fawaz S.; KASIM, Samsudeen O.; FAKEEHA, Anis H. Iron catalyst for decomposition of methane : Influence of Al / Si ratio support. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 1221–1225, 2018. DOI: 10.1016/j.ejpe.2018.05.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.05.004>.

AL-MUBADDEL, Fahad; KASIM, Samsudeen; IBRAHIM, Ahmed A.; AL-AWADI, Abdulrhman S.; FAKEEHA, Anis H.; AL-FATESH, Ahmed S. H₂ Production from Catalytic Methane Decomposition Using Fe/x-ZrO₂ and Fe-Ni/(x-ZrO₂) (x = 0, La₂O₃, WO₃) Catalysts. **Catalysts**, [S. l.], v. 10, p. 1–14, 2020.

ALHARTHI, Abdulrahman I. Nickel-iron catalyst for decomposition of methane to hydrogen and filamentous carbon: Effect of calcination and reaction temperatures.

Alexandria Engineering Journal, [S. l.], v. 67, p. 129–141, 2023. DOI: 10.1016/j.aej.2022.12.036. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2022.12.036>.

ALLEN, Christine; HAN, Jeannie; YU, Yisong; MAYSINGER, Dusica; EISENBERG, Adi. Polycaprolactone-b-poly(ethylene oxide) copolymer micelles as a delivery vehicle for dihydrotestosterone. **Journal of Controlled Release**, [S. l.], v. 63, n. 3, p. 275–286, 2000. DOI: 10.1016/S0168-3659(99)00200-X.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Regeneration strategies of deactivated catalysts for thermo-catalytic decomposition process in a fluidized bed reactor. **Combustion Science and Technology**, [S. l.], v. 180, n. 5, p. 869–882, 2008. DOI: 10.1080/00102200801894174.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 154, n. 1–3, p. 287–294, 2009. a. DOI: 10.1016/j.cej.2009.03.048.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Zero emissions hydrogen production by fluidized bed catalytic decomposition of methane. **Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion**, [S. l.], n. 26mm ill, p. 1035–1040, 2009. b. DOI: 10.1007/978-3-642-02682-9_161.

ANDO, Y.; ZHAO, X.; SHIMOYAMA, H.; SAKAI, G.; KANETO, K. Physical properties of multiwalled carbon nanotubes. **International Journal of Inorganic Materials**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 77–82, 1999. DOI: 10.1016/S1463-0176(99)00012-5.

ASC homepage. [s.d.]. Disponível em: <http://www.ascpl.com/C16 Carbon Nanotube Compounds.html>. Acesso em: 28 set. 2021.

ASHIK, U. P. M.; DAUD, W. M. A. Wan; HAYASHI, Jun-ichiro. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 76, p. 743–767, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.088. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.088>.

ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; ABBAS, Hazzim F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane - A review.

Renewable and Sustainable Energy Reviews, [S. l.], v. 44, p. 221–256, 2015. DOI: 10.1016/j.rser.2014.12.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025>.

BEKYAROVA, Elena; HASHIMOTO, Ayako; YUDASAKA, Masako; HATTORI, Yoshiyuki; MURATA, Katsuyuki; KANO, Hirofumi; KASUYA, Daisuke; IJIMA, Sumio; KANEKO, Katsumi. Palladium nanoclusters deposited on single-walled carbon nanohorns. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 109, n. 9, p. 3711–3714, 2005. DOI: 10.1021/jp044339+.

BEKYAROVA, Elena; MURATA, Katsuyuki; YUDASAKA, Masako; KASUYA, Daisuke; IJIMA, Sumio; TANAKA, Hideki; KAHOH, Hirofumi; KANEKO, Katsumi. Single-wall nanostructured carbon for methane storage. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 107, n. 20, p. 4681–4684, 2003. DOI: 10.1021/jp0278263.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: A review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, [S. l.], v. 119, n. 2, p. 105–118, 2005. DOI: 10.1016/j.mseb.2005.02.046.

BOUCHARD, M.; SMITH, D. C. Catalogue of 45 reference Raman spectra of minerals concerning research in art history or archaeology, especially on corroded metals and coloured glass. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [S. l.], v. 59, n. 10, p. 2247–2266, 2003. DOI: 10.1016/S1386-1425(03)00069-6.

BOUSSOUARI, B.; MIMOUNA, Baitoul. A COMPARATIVE STUDY OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES PURIFICATION TECHNIQUES. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1–15, 2014.

BRAGA, Adriano Henrique. **Catalisadores bimetálicos de Co e Ni aplicados à reforma à vapor do etanol: propriedades de oxi-redução na resistência à deposição de carbono**. 2012. Universidade Federal de São Carlos, [S. l.], 2012.

CANÇADO, Luiz Gustavo et al. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. **2D Materials**, [S. l.], v. 4, n. 2, 2017. DOI: 10.1088/2053-1583/aa5e77.

Carbon nanotube, single-walled - SWCNT, SWNT. [s.d.]. Disponível em:

<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/carbonnanotubesinglewalled12345308068566>. Acesso em: 19 out. 2022.

Carbon Nanotubes Market Size to Hit US\$ 7.71 Billion by 2032. [s.d.]. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/carbon-nanotubes-market>. Acesso em: 16 jan. 2024.

CHERNAVSKII, Petr A.; PANKINA, Galina V.; KAZANTSEV, Ruslan V.; KHARLANOV, Andey N.; PERFILYEV, Yuri D.; MAKSIMOV, Sergey V.; ELISEEV, Oleg L. Effect of MgAl₂O₄ Surface Area on the Structure of Supported Fe and Catalytic Performance in Fischer–Tropsch Synthesis. **Energy Technology**, [S. l.], v. 8, n. 5, p. 1–10, 2020. DOI: 10.1002/ente.201901327.

CHEUNG, Chin Li; KURTZ, Andrea; PARK, Hongkun; LIEBER, Charles M. Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. [S. l.], p. 2429–2433, 2002.

CHIANG, I. W.; BRINSON, B. E.; SMALLEY, R. E.; MARGRAVE, J. L.; HAUGE, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 105, p. 1157–1161, 2001.

CHIN, J. PYROLYTIC-CARBON COATINGS DEPOSITED FROM METHANE FLUID BEDS. [S. l.], v. 5, p. 613–617, 1967.

CHOUDHARY, Vasant R.; BANERJEE, Subhabrata; RAJPUT, Amarjeet M. Continuous Production of H₂ at Low Temperature from Methane Decomposition over Ni-Containing Catalyst Followed by Gasification by Steam of the Carbon on the Catalyst in Two Parallel Reactors Operated in Cyclic Manner. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 198, n. 1, p. 136–141, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2000.3135.

DAGLE, R.; DAGLE, V.; BEARDEN, M.; HOLLADAY, J.; KRAUSE, T.; AHMED, S. **R & D Opportunities for Development of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and**. [s.l: s.n.]. Disponível em: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-26726.pdf.

DANILENKO, V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis. **Physics of the Solid State**, [S. l.], v. 46, n. 4, p. 595–599, 2004. DOI: 10.1134/1.1711431.

DASH, B.; DAS, B. R.; TRIPATHY, B. C.; BHATTACHARYA, I. N.; DAS, S. C. Acid

dissolution of alumina from waste aluminium dross. **Hydrometallurgy**, [S. l.], v. 92, n. 1–2, p. 48–53, 2008. DOI: 10.1016/j.hydromet.2008.01.006.

DENG, Lidan; MIURA, Hiroki; SHISHIDO, Tetsuya; WANG, Zheng; HOSOKAWA, Saburo; TERAMURA, Kentaro; TANAKA, Tsunehiro. Elucidating strong metal-support interactions in Pt–Sn/SiO₂ catalyst and its consequences for dehydrogenation of lower alkanes. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 365, p. 277–291, 2018. DOI: 10.1016/j.jcat.2018.06.028. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.06.028>.

DENG, Yimin; DEWIL, Raf; APPELS, Lise; VAN TULDEN, Flynn; LI, Shuo; YANG, Miao; BAEYENS, Jan. Hydrogen-enriched natural gas in a decarbonization perspective. **Fuel**, [S. l.], v. 318, n. January, p. 123680, 2022. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123680. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123680>.

DOLMATOV, V. Yu. Detonation synthesis ultradispersed diamonds: Properties and applications. **Uspekhi Khimii**, [S. l.], v. 70, n. 7, p. 706–708, 2001. DOI: 10.1070/rc2001v070n07abeh000665.

DRESSELHAUS, Mildred S.; JORIO, Ado; HOFMANN, Mario; DRESSELHAUS, Gene; SAITO, Riichiro. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. **Nano Letters**, [S. l.], v. 10, n. 3, p. 751–758, 2010. DOI: 10.1021/nl904286r.

DRESSELHAUS, Millie S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, [S. l.], v. 409, n. 2, p. 47–99, 2005. DOI: 10.1016/j.physrep.2004.10.006.

DU, Ya-Li; WU, Xu; CHENG, Qiang; HUANG, Yan-Li; HUANG, Wei. Development of Ni-Based Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Compounds Precursors for Synthesis Gas Production via Methane or Ethanol Reforming. **Catalysts**, [S. l.], v. 7, n. 12, p. 70, 2017. DOI: 10.3390/catal7020070.

DUPUIS, Anne-claire. The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes — a review. **Progress in Materials Science**, [S. l.], v. 50, p. 929–961, 2005. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.04.003.

EPE. BEN 2021 Relatório Síntese. [S. l.], p. 1–73, 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-91>

nacional-2021.

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

ERMAKOVA, Marina A.; ERMAKOV, Dmitry Yu; CHUVILIN, Andrey L.; KUVSHINOV, Gennady G. 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**, [S. l.], v. 201, p. 183–197, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2001.3243.

FAKEEHA, Anis H.; IBRAHIM, Ahmed A.; KHAN, Wasim U.; SESHAN, K.; AL OTAIBI, Raja L.; AL-FATESH, Ahmed S. Hydrogen production via catalytic methane decomposition over alumina supported iron catalyst. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 11, n. 3, p. 405–414, 2016. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.06.012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.06.012>.

FAN, Zeyu; WENG, Wei; ZHOU, Jing; GU, Dong; XIAO, Wei. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review. **Journal of Energy Chemistry**, [S. l.], v. 58, p. 415–430, 2021. DOI: 10.1016/j.jechem.2020.10.049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.049>.

FRANKLIN, Aaron D. The road to carbon nanotube transistors Nutrient sensing lost in cancer. **Nature**, [S. l.], v. 498, p. 443–444, 2013.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. DOI: 10.1038/nmat1849.

GIACALONE, Francesco; MARTÍN, Nazario. New Concepts and Applications in the Macromolecular Chemistry of Fullerenes. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 22, p. 4220–4248, 2010. DOI: 10.1002/adma.201000083.

GILLOT, J.; BOLLMANN, W.; LUX, B. Cristaux de graphite en forme de cigare et a structure conique. **Carbon**, [S. l.], v. 6, n. 3, p. 381–387, 1968. DOI: 10.1016/0008-6223(68)90033-x.

GREINER, N.; PHILLIPS, D.; JOHNSON, J.; VOLK, Fred. Diamons in detonaton soot.

Nature, [S. l.], v. 333, p. 440–442, 1988.

GUO, T.; NIKOLAEV, P.; THESS, A.; COLBERT, D. T.; SMALLEY, R. E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. **Chemical Physics letters**, [S. l.], v. 243, p. 49–54, 1995. a.

GUO, Ting; NIKOLAEV, Pavel; RINZLER, Andrew G.; TOMDNEK, David; COLBERT, Daniel T.; RICHARD, E. Self-Assembly of tubular Fullerenes. [S. l.], v. 99, p. 10694–10697, 1995. b.

GUPTA, Nikita; GUPTA, Shipra Mital; SHARMA, S. K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications. **Carbon Letters**, [S. l.], v. 29, n. 5, p. 419–447, 2019. DOI: 10.1007/s42823-019-00068-2. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068-2>.

HADDON, R. C.; SIPPEL, J.; RINZLER, A. G.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. Purification and Separation of Carbon Nanotubes. **MRS Bulletin**, [S. l.], p. 252–259, 2004.

HAMMOND, George S.; KUCK, Valerie J. **Fullerenes: Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters**. [s.l.] : ACS Symposium Series 481, 1992.

HANIF, Aamir; DASGUPTA, Soumen; NANOTI, Anshu. Facile Synthesis of High-Surface-Area Mesoporous MgO with Excellent High-Temperature CO₂ Adsorption Potential. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 55, n. 29, p. 8070–8078, 2016. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00647.

HE, Hua; PHAM-HUY, Lien Ai; DRAMOU, Pierre; XIAO, Deli; ZUO, Pengli; PHAM-HUY, Chuong. Carbon Nanotubes : Applications in Pharmacy and Medicine. **Hindawi**, [S. l.], p. 1–12, 2013.

HE, Z. B.; MAURICE, Jean-luc; LEE, Chang Seok; COJOCARU, Costel Sorin; PRIBAT, D. Nickel catalyst faceting in plasma-enhanced direct current chemical vapor deposition of carbon nanofibers. **The Arabian Journal of Science and Engineering**, [S. l.], v. 35, p. 19–28, 2010.

HEBARD, A. F.; ROSSEINSKY, M. J.; HADDON, R. C.; MURPHY, D. W.; GLARUM, S. H.; PALSTRA, T. T. M.; RAMIREZ, A. P.; KORTAN, A. R. Superconductivity at

18K in potassium doped C60. **Nature**, [S. l.], v. 350, p. 600–601, 1991.

HERRERA-HERRERA, Antonio V; GONZÁLEZ-CURBELO, Miguel Ángel; HERNÁNDEZ-BORGES, Javier; RODRÍGUEZ-DELGADO, Miguel Ángel. Carbon nanotubes applications in separation science : A review. **Analytica Chimica Acta**, [S. l.], v. 734, p. 1–30, 2012. DOI: 10.1016/j.aca.2012.04.035. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2012.04.035>.

HONE, J.; LLAGUNO, M. C.; BIERCUK, M. J.; JOHNSON, A. T.; BATLOGG, B.; BENES, Z.; FISCHER, J. E. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 74, n. 3, p. 339–343, 2002. DOI: 10.1007/s003390201277.

HOU, Peng-xiang; LIU, Chang; CHENG, Hui-ming. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, [S. l.], v. 46, p. 2003–2025, 2008. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.

IBRAHIM, Ahmed A.; FAKEEHA, Anis H.; AL-FATESH, Ahmed S.; ABASAEED, Ahmed E.; KHAN, Wasim U. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 24, p. 7593–7600, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.10.058. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.058>.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, [S. l.], v. 355, p. 56–58, 1991.

IJIMA, Sumio; ICHIHASHI, Toshinari. Single-shell carbon nanotubes of 1-Nm Diameter. **Nature**, [S. l.], v. 363, p. 603–605, 1993.

ISMAIL, A. F.; GOH, P. E. I. Sean; TEE, J. I. A. Chee; SANIP, Suhaila M. A review of purification techniques for carbon nanotubes. **Nano**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 127–143, 2008.

JI, Guozhao; YAO, Joseph G.; CLOUGH, Peter T.; DA COSTA, João C. Dini.; ANTHONY, Edward J.; FENNELL, Paul S.; WANG, Wei; ZHAO, Ming. Enhanced hydrogen production from thermochemical processes. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 11, n. 10, p. 2647–2672, 2018. DOI: 10.1039/c8ee01393d.

JIN, Hee; HYEOK, Kay; CHU, Seong; PARK, Min-seok; CHANG, Jong-san; PARK, Sang-eon; JIN, Sung. Narrow diameter distribution of singlewalled carbon nanotubes

grown on Ni – MgO by thermal chemical vapor deposition. **Chemical Physics letters**, [S. l.], v. 380, p. 263–268, 2003. DOI: 10.1016/j.cplett.2003.09.028.

KAMEYA, Yuki; HANAMURA, Katsunori. Kinetic and Raman spectroscopic study on catalytic characteristics of carbon blacks in methane decomposition. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 173, n. 2, p. 627–635, 2011. DOI: 10.1016/j.cej.2011.08.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.08.017>.

KOSHIO, Akira; YUDASAKA, Masako; IJIMA, Sumio. Disappearance of Inner Tubes and Generation of Double-wall Carbon Nanotubes from Highly Dense Multiwall Carbon Nanotubes by Heat Treatment. **The Journal of Physical chemistry letters C**, [S. l.], v. 111, p. 10–12, 2007.

KROTO, H. W.; ALLAF, A. W.; BALM, S. P. C60: Buckminsterfullerene. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 91, p. 1213–1235, 1991.

KUTTERI, Deepa Ayillath; WANG, I-wen; SAMANTA, Anupam; LI, Lili; HU, Jianli. Methane decomposition to tip and base grown carbon nanotubes and CO_x-free H₂ over mono- and bimetallic 3d transition metal catalysts. **Catalysis Science & Technology**, [S. l.], v. 8, p. 858–869, 2018. DOI: 10.1039/c7cy01927k.

KUVSHINOV, G. G.; MOGILNYKH, Yu I.; KUVSHINOV, D. G. Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures over a nickel containing catalyst. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 42, n. 3, p. 357–360, 1998. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00115-1.

KUVSHINOV, G. G.; MOGILNYKH, Yu I.; KUVSHINOV, D. G.; ZAIKOVSKII, V. I.; AVDEEVA, L. B. Peculiarities of filamentous carbon formation in methane decomposition on ni-containing catalysts. **Carbon**, [S. l.], v. 36, n. 1–2, p. 87–97, 1998. DOI: 10.1016/S0008-6223(97)00131-0.

LAMOUREUX, Emmanuel; SERP, Philippe; KALCK, Philippe. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes. **Catalysis Reviews**, [S. l.], v. 49, n. October 2013, p. 341–405, 2007. DOI: 10.1080/01614940701313200.

LEKAWA-RAUS, Agnieszka; PATMORE, Jeff; KURZEPA, Lukasz; BULMER, John; KOZIOL, Krzysztof. Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring. **Advanced Functional Materials**, [S. l.], v. 24, n. 24, p. 3661–3682, 2014. DOI: 10.1002/adfm.201303716.

LIANG, Wei et al. Revealing the Effect of Nickel Particle Size on Carbon Formation Type in the Methane Decomposition Reaction. **Catalysts**, [S. l.], v. 10, p. 1–21, 2020. a.

LIANG, Wei; YAN, Hao; CHEN, Chen; LIN, Dong; TAN, Kexin; FENG, Xiang; LIU, YIBIN, CHEN, Xiaobo; YANG, Chaohe Yang; SHAN, Honghong. Revealing the Effect of Nickel Particle Size Decomposition Reaction. **Catalysts**, [S. l.], v. 10, 2020. b.

LIU, Xitong; WANG, Mengshu; ZHANG, Shujuan; PAN, Bingcai. Application potential of carbon nanotubes in water treatment : A review. **Journal of Environmental Sciences**, [S. l.], v. 25, n. 7, p. 1263–1280, 2013. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60161-2. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60161-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60161-2).

LUANA, Rayssa et al. An overview on the production of synthetic fuels from biogas. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 18, p. 101104, 2022. DOI: 10.1016/j.biteb.2022.101104. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101104>. Acesso em: 25 nov. 2023.

LUMBERS, Brock; AGAR, David W.; GEBEL, Joachim; PLATTE, Frank. Mathematical modelling and simulation of the thermo-catalytic decomposition of methane for economically improved hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 4265–4283, 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.057. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.057>.

Maiores produtores mundiais de gás natural em 2020 – Snapshots – IBP. [s.d.]. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundias-de-gas-natural-em-2020/>. Acesso em: 14 fev. 2022.

MAMISHIN, Shuichi; KUBO, Yudai; COURTS, Robin; MONTHIOUX, Marc; HOUELIER, Florent. 200 keV cold field emission source using carbon cone nanotip: Application to scanning transmission electron microscopy. **Ultramicroscopy**, [S. l.], v. 182, p. 303–307, 2017. DOI: 10.1016/j.ultramic.2017.07.018.

MARCHIORI, R.; BRAGA, Walber; MANTELLI, Marcia. Analytical solution to predict laser ablation rate in a graphitic target Analytical solution to predict laser ablation rate in a graphitic target. **Journal of Material Science**, [S. l.], p. 1495–1502, 2010. DOI: 10.1007/s10853-009-4112-5.

MELECHKO, A. V.; MERKULOV, V. I.; MCKNIGHT, T. E.; GUILLORN, M. A.; KLEIN, K. L.; LOWNDES, D. H.; SIMPSON, M. L. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. **Journal of Applied Physics**, [S. l.], v. 97, n. 4, 2005. DOI: 10.1063/1.1857591.

MONNERAT, B.; RENKEN, A. Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 56, p. 633–639, 2001.

MURADOV, N.; CHEN, Z.; SMITH, F. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 30, n. 10, p. 1149–1158, 2005. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.005.

MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 225–237, 2005. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.03.033.

MURATA, K.; KANEKO, K.; KANO, H.; KASUYA, D.; TAKAHASHI, K.; KOKAI, F.; YUDASAKA, M.; IJIMA, S. Adsorption mechanism of supercritical hydrogen in internal and interstitial nanospaces of single-wall carbon nanohorn assembly. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 106, n. 43, p. 11132–11138, 2002. DOI: 10.1021/jp020583u.

NAGY, J. B.; BISTER, G.; FONSECA, A.; MÉHN, D.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I.; HORVÁTH, Z. E.; BIRÓ, L. P. On the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, [S. l.], v. 4, p. 326–345, 2004. DOI: 10.1166/jnn.2004.069.

NING, Guoqing; WEI, Fei; WEN, Qian; LUO, Guohua; WANG, Yao; JIN, Yong. Improvement of Fe/MgO catalysts by calcination for the growth of single- and double-walled carbon nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 110, p. 1201–1205, 2006. DOI: 10.1021/jp055387c.

NIU, Zhiqiang; FANG, Yan. Effects of composition of catalysts on the preparation of single-walled carbon nanotubes synthesized over W-Co-MgO catalysts. **Superlattices**

and Microstructures, [S. l.], v. 41, p. 62–70, 2007. DOI: 10.1016/j.spmi.2006.11.004. Disponível em: www.elsevier.com/locate/superlattices. Acesso em: 18 jan. 2024.

NIU, Zhiqiang; FANG, Yan. Effect of temperature for synthesizing single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition over Mo-Co-MgO catalyst. **Materials Research Bulletin**, [S. l.], v. 43, n. 6, p. 1393–1400, 2008. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.06.040.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, [S. l.], v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.

NUERNBERG, Giselle D. B.; FOLETTO, Edson L.; CAMPOS, Carlos E. M.; FAJARDO, Humberto V; CARRE, Neftalí L. V. Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 208, p. 409–414, 2012. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.037.

OSAWA, E. Kagaku. No Title. **Chem. Abstr.**, [S. l.], v. 74, 1971.

PARK, Seon Joo; KIM, Ki Duk; PARK, Young Soo; GO, Kang Seok; KIM, Woohyun; KIM, Min Jae; NHO, Nam Sun; LEE, Dong Hyun. Effect of reduction conditions of Mo-Fe/MgO on the formation of carbon nanotube in catalytic methane decomposition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [S. l.], v. 109, p. 384–396, 2022. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.02.023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.02.023>.

PARK, Steve; VOSGUERICHINAN, Michael; BAO, Zhenan. Nanoscale nanotube fi lm-based fl exible electronics. **Nanoscale**, [S. l.], v. 5, n. 2008, p. 1727–1752, 2013. DOI: 10.1039/c3nr33560g.

PARMAR, Kaushal R.; PANT, K. K.; ROY, Shantanu. Blue hydrogen and carbon nanotube production via direct catalytic decomposition of methane in fluidized bed reactor: Capture and extraction of carbon in the form of CNTs. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 232, n. February, p. 113893, 2021. DOI: 10.1016/j.enconman.2021.113893. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.113893>.

PATIL, Nishant; MEMBER, Student; DENG, Jie; MEMBER, Student; MITRA, 98

Subhasish; WONG, H. Philip. Circuit-Level Performance Benchmarking and Scalability Analysis of Carbon Nanotube. **IEEE Transactions on nanotechnology**, [S. l.], v. 8, n. 1, p. 37–45, 2009.

PINILLA, J. L.; LÁZARO, M. J.; SUELVES, I.; MOLINER, R.; PALACIOS, J. M. Characterization of nanofibrous carbon produced at pilot-scale in a fluidized bed reactor by methane decomposition. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 156, n. 1, p. 170–176, 2010. DOI: 10.1016/j.cej.2009.10.032.

PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; KARN, R. K.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; GARCÍA, A. B.; ROUZAUD, J. N. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 13, p. 7832–7843, 2011. a. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.184.

PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; SUELVES, I.; GARCÍA, A. B. Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nano filament production by catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 92, n. 8, p. 1480–1488, 2011. b. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.03.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.009>.

POP, Eric; MANN, David; WANG, Qian; GOODSON, Kenneth; DAI, Hongjie. Thermal Conductance of an Individual SWCNTs above RT. **Nano Letters**, [S. l.], v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006.

PUDUKUDY, Manoj; YAAKOB, Zahira. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 262, p. 1009–1021, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.077.

PUDUKUDY, Manoj; YAAKOB, Zahira; SHAMSUL, Zubair. Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 330, p. 418–430, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.032>.

PUDUKUDY, Manoj; YAAKOB, Zahira; TAKRIFF, Mohd Sobri. Methane

decomposition into CO_x free hydrogen and multiwalled carbon nanotubes over ceria, zirconia and lanthana supported nickel catalysts prepared via a facile solid state citrate fusion method. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 126, p. 302–315, 2016. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.08.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.006>.

QIAN, Jing Xia; ENAKONDA, Linga Reddy; WANG, Wen Ju; GARY, Daniel; DELGALLO, Pascal; BASSET, Jean Marie; LIU, Da Bin; ZHOU, Lu. Optimization of a fluidized bed reactor for methane decomposition over Fe/Al₂O₃ catalysts: Activity and regeneration studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 60, p. 31700–31711, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.058. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.058>.

QIAN, Weizhong; LIU, Tang; WEI, Fei; WANG, Zhanwen; LI, Yongdan. Enhanced production of carbon nanotubes: Combination of catalyst reduction and methane decomposition. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 258, n. 1, p. 121–124, 2004. DOI: 10.1016/j.apcata.2003.08.017.

RADOVIC, Ljubisa R. Physicochemical Properties of Carbon Materials: A Brief Overview. In: SERP, Philippe; FIGUEIREDO, José Luís (org.). **Carbon Materials for Catalysis**. [s.l.] : John Wiley & Sons, Inc., 2009. p. 1–44.

RAFIQUE, Irum; KAUSAR, Ayesha; ANWAR, Zanib; MUHAMMAD, Bakhtiar. Exploration of Epoxy Resins , Hardening Systems and Epoxy / Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials : A Review. **Polymer-Plastics Technology and engineering**, [S. l.], v. 55, n. 3, p. 312–333, 2015. DOI: 10.1080/03602559.2015.1070874.

RAHMAN, Ismail M. M.; BEGUM, Zinnat Ara; YAHYA, Seyed; LISAR, Salehi; MOTAFAKKERAZAD, Rouhollah. **Advances in nanotechnology**. [s.l.] : Nova Science Publishers, 2016.

RASTEGARPANAH, Ali; MESHKANI, Fereshteh; REZAEI, Mehran. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous nanocrystalline promoted. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 42, n. 26, p. 16476–16488, 2017. a. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.044. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.044>.

RASTEGARPANAH, Ali; MESHKANI, Fereshteh; REZAEI, Mehran. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous MgO · Al₂O₃ nanopowder-supported nickel catalysts. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 167, p. 250–262, 2017. b. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.010>.

RAUTI, Rossana; MUSTO, Mattia; BOSI, Susanna; PRATO, Maurizio; BALLERINI, Laura. Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells : How far have we come? **Carbon**, [S. l.], v. 143, p. 430–446, 2019. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.026>.

REmap – Renewable Energy Roadmaps. [s.d.]. Disponível em: <https://www.irena.org/remap>. Acesso em: 13 fev. 2022.

RINZLER, A. G. et al. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: Process, product, and characterization. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 67, n. 1, p. 29–37, 1998. DOI: 10.1007/s003390050734.

RISCO-BRAVO, A.; VARELA, C.; BARTELS, J.; ZONDERVAN, E. From green hydrogen to electricity: A review on recent advances, challenges, and opportunities on power-to-hydrogen-to-power systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 189, n. PA, p. 113930, 2024. DOI: 10.1016/j.rser.2023.113930. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113930>.

RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. the role of carbon materials in the heterogeneous catalysis. **Carbon**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 159–175, 1998. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271508/1-s2.0-S0008622300X0036X/1-s2.0-S0008622397001735/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEFsaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIH7oMiBpGkqy7zN4XBWw88JblWyJRZLuPhHwa6560TSJAiEAvCHRgUVpJRuRTg4%2FTun3L6vd6sYsQ4%2B8hI5%2BtO>. Acesso em: 29 set. 2021.

RODUNER, Emil. Size matters : why nanomaterials are different. **Chemical Society**

Review, [*S. l.*], v. 35, p. 583–592, 2006. DOI: 10.1039/b502142c.

SAENKO, Ivan; FABRICHNAYA, O. Phase Relations in the ZrO₂-MgO-FeO_x System: Experimental Data and Assessment of Thermodynamic Parameters. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, [*S. l.*], v. 42, n. 2, p. 254–277, 2021. DOI: 10.1007/s11669-021-00876-y. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11669-021-00876-y>.

SAINI, Gaurav; JENSEN, David S.; WIEST, Landon A.; VAIL, Michael A.; DADSON, Andrew; LEE, Milton L.; SHUTTHANANDAN, V.; LINFORD, Matthew R. Core-shell diamond as a support for solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, [*S. l.*], v. 82, n. 11, p. 4448–4456, 2010. DOI: 10.1021/ac1002068.

SANO, Noriaki; KINUGASA, Masaru; OTSUKI, Fumihito; SUEHIRO, Junya. Gas sensor using single-wall carbon nanohorns. **Advanced Powder Technology**, [*S. l.*], v. 18, n. 4, p. 455–466, 2007. DOI: 10.1163/156855207781389447. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1163/156855207781389447>.

SANO, Noriaki; UKITA, Shin ichiro. One-step synthesis of Pt-supported carbon nanohorns for fuel cell electrode by arc plasma in liquid nitrogen. **Materials Chemistry and Physics**, [*S. l.*], v. 99, n. 2–3, p. 447–450, 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.11.019.

SCHEDIN, F.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; HILL, E. W.; BLAKE, P.; KATSNELSON, M. I.; NOVOSELOV, K. S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. **Nature Materials**, [*S. l.*], v. 6, n. 9, p. 652–655, 2007. DOI: 10.1038/nmat1967.

SEE, Chee Howe; HARRIS, Andrew T. A review of carbon nanotube synthesis via fluidized-bed chemical vapor deposition. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [*S. l.*], v. 46, n. 4, p. 997–1012, 2007. DOI: 10.1021/ie060955b.

SHAH, Naresh; MA, Shankang; WANG, Yuguo; HUFFMAN, Gerald P. Semi-continuous hydrogen production from catalytic methane decomposition using a fluidized-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3315–3319, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.040.

SHENDEROVA, O.; HENS, S.; MCGUIRE, G. Seeding slurries based on detonation
102

nanodiamond in DMSO. **Diamond and Related Materials**, [S. l.], v. 19, n. 2–3, p. 260–267, 2010. DOI: 10.1016/j.diamond.2009.10.008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.008>.

SIGNORINI, Raffaella; ZERBETTO, Michele; MENEGHETTI, Moreno; BOZIO, Renato; MAGGINI, Michele; DE FAVERI, Carla; PRATO, Maurizio; SCORRANO, Gianfranco. Optical limiting properties of soluble fullerene derivatives for incorporation in sol-gel materials. **Chemical Communications**, [S. l.], n. 16, p. 1891–1892, 1996. DOI: 10.1039/CC9960001891.

SILVA, Juliana Alves; SANTOS, João Batista Oliveira; TORRES, Daniel; PINILLA, José Luis; SUELVES, Isabel. Natural Fe-based catalysts for the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 46, n. 71, p. 35137–35148, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.065.

SON, Seung Yong; LEE, Yoong; WON, Sungho; LEE, Dong Hyun; KIM, Sang Done; SUNG, Su Whan. High-quality multiwalled carbon nanotubes from catalytic decomposition of carboneous materials in gas - solid fluidized beds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 7, p. 2166–2175, 2008. DOI: 10.1021/ie0711630.

SRILATHA, K.; BHAGAWAN, D.; KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Sustainable fuel production by thermocatalytic decomposition of methane e A review. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 24, n. July, p. 156–167, 2017. DOI: 10.1016/j.sajce.2017.10.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.10.002>.

STANKEVICH, Ivan V; NIKEROV, M. V; BOCHVAR, D. A. The Structural Chemistry of Crystalline Carbon: Geometry, Stability, and Electronic Spectrum. **Russian Chemical Reviews**, [S. l.], v. 53, n. 7, p. 640–655, 1984. DOI: 10.1070/rc1984v053n07abeh003084.

STEPHENS, Peter W. et al. Lattice structure of the fullerene ferromagnet TDAE–C60. **Nature**, [S. l.], v. 355, p. 331–332, 1992. Disponível em: <file:///C:/Users/ASUS/Desktop/Rujukan%0APhD/p21/xiong1993.pdf>.

SZABÓ, Andrea; PERRI, Caterina; CSATÓ, Anita; GIORDANO, Girolamo; VUONO,

Danilo; NAGY, János B. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. **Materials**, [S. l.], v. 3, n. 5, p. 3092–3140, 2010. DOI: 10.3390/ma3053092.

TAKENAKA, Sakae; KOBAYASHI, Shoji; OGIHARA, Hitoshi; OTSUKA, Kiyoshi. Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 217, n. 1, p. 79–87, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00185-9.

TANG, Lianguang; YAMAGUCHI, Doki; BURKE, Nick; TRIMM, David; CHIANG, Ken. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 11, n. 15, p. 1215–1219, 2010. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.07.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.07.004>.

TEO, Kenneth B. K.; CHHOWALLA, Manish; MILNE, William I. Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes and Nanofibers. **Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology**, [S. l.], v. X, p. 6–8, 2003. Disponível em: http://www-g.eng.cam.ac.uk/cnt/oldsite/papers/ken_enn.pdf.

TEZEL, Elifx'; FIGEN, Halit Eren; BAYKARA, Sema Z. Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni–Fe catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 20, p. 9930–9940, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.151. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.151>.

THOMSON, William. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. **Proceedings of the Royal Society of**, [S. l.], p. 63–68, 1869.

VENUGOPAL, A.; NAVEEN KUMAR, S.; ASHOK, J.; HARI PRASAD, D.; DURGA KUMARI, V.; PRASAD, K. B. S.; SUBRAHMANYAM, M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni / SiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 32, p. 1782–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.007.

VOLDER, Michael F. L. De; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications. **Science**, [S. l.], v. 339, p. 535–540, 2013.

WANG, Bingwen; ALBARRACÍN-SUAZO, Sandra; PAGÁN-TORRES, Yomaira; 104

NIKOLLA, Eranda. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 285, p. 147–158, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>.

WANG, Di; ZHANG, Jie; SUN, Jiangbo; GAO, Weimin; CUI, Yanbin. Effect of metal additives on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in thermocatalytic decomposition of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 14, p. 7205–7215, 2019. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.01.272.

WANG, M. J.; REZNEK, S. A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. Carbon Black. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**., 2003.

WANG, Miao; ZHAO, Xinluo; OHKOHCHI, Masato; ANDO, Yoshinori. Carbon Nanotubes Grown on the Surface of Cathode Deposit by Arc Discharge. **Fullerene Science and Technology**, [S. l.], v. 4, p. 1027–1039, 1996. DOI: 10.1080/10641229608001160.

WANG, Peng; ZHU, Hong; HUANG, Min; WAN, Chunsheng; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Catalytic methane decomposition to hydrogen and carbon over hydrotalcite-derivative composition-uniform and sintering-resistant Ni-Fe/Al₂O₃ alloy catalysts. **International Journal of Energy Research**, [S. l.], n. April, p. 16810–16822, 2022. DOI: 10.1002/er.8349.

WILBOURN, J.; PARTENSKY, C.; MORGAN, W. G. IARC evaluates printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. **Scandinavian Journal of Work, Environment and Health**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 154–156, 1996.

WU, Chih Che; HAN, Chau Chung; CHANG, Huan Cheng. Applications of surface-functionalized diamond nanoparticles for mass-spectrometry-based proteomics. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [S. l.], v. 57, n. 3 B, p. 583–594, 2010. DOI: 10.1002/jccs.201000082.

WU, Yang; PEI, Chunlei; TIAN, Hao; LIU, Tao; ZHANG, Xianhua; CHEN, Sai; XIAO, Quan; WANG, Xianhui; GONG, Jinlong. Role of Fe Species of Ni-Based Catalysts for Efficient Low-Temperature Ethanol Steam Reforming. **JACS Au**, [S. l.], v. 1, n. 9, p. 1459–1470, 2021. DOI: 10.1021/jacsau.1c00217.

XIE, Xu et al. Microwave purification of large-area horizontally aligned arrays of single-
105

walled carbon nanotubes. **Nature Communications**, [S. l.], p. 1–11, 2014. DOI: 10.1038/ncomms6332.

YAN, Peng; ZHANG, Kai; PENG, Yaqi. Study of Fe₂O₃-Al₂O₃ catalyst reduction parameters and conditions for catalytic methane decomposition. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 250, p. 117410, 2022. DOI: 10.1016/j.ces.2021.117410. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.117410>.

YU, Ouyang; DAOYONG, Li; WEIRAN, Cao; SHAOHUA, Shi; LI, Chen. A temperature window for the synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition of CH₄ over Mo₂-Fe₁₀/MgO catalyst. **Nanoscale Research Letters**, [S. l.], v. 4, n. 6, p. 574–577, 2009. DOI: 10.1007/s11671-009-9284-z.

ZHAI, Pei; ISAACS, Jacqueline A.; ECKELMAN, Matthew J. Net energy benefits of carbon nanotube applications. **Applied Energy**, [S. l.], v. 173, p. 624–634, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.04.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>.

ZHAN, Shuanglin; TIAN, Yajun; CUI, Yanbin; WU, Hao; WANG, Yonggang; YE, Shufeng; CHEN, Yunfa. Effect of process conditions on the synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane. **China Particuology**, [S. l.], v. 5, p. 213–219, 2007. DOI: 10.1016/j.cpart.2007.03.004.

ZHOU, Lu et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 208, p. 44–59, 2017. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.02.052. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.02.052>.

ZHU, Shuyun; XU, Guobao. Carbon Nanohorns and Their Biomedical Applications Carbon Nanohorns and Their Biomedical Applications. **Nanomaterials of the Life Science**, [S. l.], v. 9, p. 87–111, 2012. DOI: 10.1002/9783527610419.ntls0231.

ZIELIŃSKI, Jerzy; ZGLINICKA, Ilona; ZNAK, Leszek; KASZKUR, Zbigniew. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 381, n. 1–2, p. 191–196, 2010. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.04.003.

ZUBATIUK, Tetiana; HILL, Glake; LESZCZYŃSKA, Danuta; FAN, Maohong; RONY, Asif H.; LESZCZYŃSKI, Jerzy. Insight into mechanism of iron-oxides reduction in
106

atmospheres of CH₄ and CO. **Chemical Physics Letters**, [S. l.], v. 706, p. 708–714, 2018. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.07.027. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.027>.

8. APÊNDICES

8.1. Apêndice A: Produtividade de todos os testes catalíticos testados

Aqui se encontra uma tabela com todos os resultados dos experimentos de decomposição catalítica realizados neste trabalho.

Tabela A1. Produtividades dos experimentos de DCM, valores mássicos em mg.

Experimento	m_{red}	m_f	m_C	m_C/m_{cat}	m_C/m_{Fe}	$m,1h$	$m_C,1h$	m_C/m_{cat} 1h	m_C/m_{Fe} 1h
0Q50.05	9,19	9,2	0,00	0,00	0,01	9,2	0,00	0,00	0,00
10m17Q100.1	15,0	18,6	3,66	0,24	2,44	17,9	2,94	0,20	1,96
10m20Q100.1	17,7	22,0	4,34	0,25	2,46	21,1	3,46	0,20	1,96
10m50Q100.1	44,6	56,2	11,6	0,26	2,59	53,4	8,71	0,20	1,95
10Q100.1,600C	9,21	9,24	0,02	0,00	0,02	9,21	0,00	0,00	0,00
10Q100.1,700C	8,85	10,3	1,44	0,16	1,63	9,57	0,72	0,08	0,82
10Q100.1,750C	9,02	11,0	2,00	0,22	2,21	10,5	1,46	0,16	1,62
10Q100.1,P	9,77	12,1	2,30	0,24	2,36	11,6	1,78	0,18	1,83
10Q100.1,R	9,07	11,1	2,07	0,23	2,29	10,7	1,65	0,18	1,82
10Q100.1,T	9,23	11,4	2,13	0,23	2,30	10,9	1,71	0,18	1,85
10Q30.1	5,59	6,81	1,22	0,22	2,19	6,46	0,87	0,16	1,56
10Q30.3	4,64	6,09	1,45	0,31	3,12	5,84	1,20	0,26	2,58
10Q30.6	4,31	6,07	1,77	0,41	4,11	5,79	1,49	0,35	3,45
10Q30.8	5,02	6,98	1,96	0,39	3,89	6,64	1,62	0,32	3,22
10Q50.1	9,11	11,2	2,12	0,23	2,33	10,7	1,63	0,18	1,79
10Q50.24	8,74	11,5	2,73	0,31	3,12	11,1	2,32	0,27	2,65
10Q50.8	8,82	12,5	3,67	0,42	4,16	12,0	3,15	0,36	3,57
10Q70.1	9,49	11,7	2,19	0,23	2,31	11,2	1,74	0,18	1,84
2.5Q100.05	10,3	10,7	0,40	0,04	1,57	10,6	0,28	0,03	1,08
2.5Q100.1	8,69	9,28	0,58	0,07	2,68	9,11	0,42	0,05	1,92
2.5Q150.05	9,18	9,59	0,41	0,04	1,77	9,46	0,28	0,03	1,21
2.5Q200.05	9,72	10,2	0,44	0,05	1,82	10,0	0,30	0,03	1,23
2.5Q50.05	9,17	9,55	0,38	0,04	1,67	9,43	0,26	0,03	1,14
2.5Q50.05.700C	9,27	9,3	0,00	0,00	0,01	9,3	0,00	0,00	0,00
2.5Q50.05.750C	9,37	9,7	0,34	0,04	1,43	9,6	0,21	0,02	0,91
2.5Q50.1	8,97	9,50	0,54	0,06	2,39	9,34	0,38	0,04	1,68
2.5Q50.10.700C	8,91	9,1	0,14	0,02	0,62	8,9	0,00	0,00	0,00
2.5Q50.10.750C	9,42	9,9	0,52	0,06	2,20	9,8	0,37	0,04	1,57

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela A1. Produtividades dos experimentos de DCM, valores mássicos em mg.

Continuação

Experimento	m_{red}	m_f	m_C	m_C/m_{cat}	m_C/m_{Fe}	m,1h	m_C,1h	m_C/m_{cat} 1h	m_C/m_{Fe} 1h
2.5Q50.2	9,19	10,1	0,86	0,09	3,74	9,79	0,59	0,06	2,59
2.5Q50.20,r	9,09	9,5	0,45	0,05	1,97	9,1	0,00	0,00	0,00
2.5Q50.20.700C	8,91	9,3	0,43	0,05	1,94	8,9	0,01	0,00	0,04
2.5Q50.20.750C	9,10	9,8	0,73	0,08	3,22	9,7	0,56	0,06	2,47
2.5Q50.80	8,81	10,3	1,46	0,17	6,63	9,8	1,02	0,12	4,63
2.5Q50.80.700C	8,96	9,9	0,92	0,10	4,12	9,5	0,54	0,06	2,41
2.5Q50.80.750C	8,92	10,0	1,08	0,12	4,84	9,7	0,83	0,09	3,70
40Q100.1	8,78	15,9	7,09	0,81	2,02	14,5	5,70	0,65	1,62
H2.5m400.2	371					438	67,0	0,18	7,23
H10m200.2	181					226	44,9	0,25	2,48
H40m200.2	165					290	125	0,76	1,89
H2.5m200.4	186					203	17,8	0,10	3,84
H40m400.4	330					675	345	1,05	2,61
H2.5m400.4	371					406	34,8	0,09	3,75
H10m400.4	362					470	108	0,30	2,99

Fonte: Acervo Pessoal.

8.2. Apêndice B: Tabela para Comparação

Aqui s encontra uma tabela com resultados julgados interessantes durante a revisão bibliográfica e utilizados para comparação com os resultados obtidos no trabalho.

Tabela B1. Resultados da DCM coletados da literatura.

<i>Autor 1</i>	<i>Ano</i>	<i>Me1</i>	<i>Me2</i>	<i>teor I+2</i>	<i>Suporte</i>	<i>SBET [m²/g]</i>	<i>T [°C]</i>	<i>t [h]</i>	<i>%CH₄</i>	<i>H₂ in</i>	<i>GHSV [ml/h/gcat]</i>	<i>Red?</i>	<i>Leito</i>	<i>gC/gcat</i>	<i>gC/gMe</i>	<i>ID/IG</i>	<i>Carbono</i>
<i>Ermakova</i>	1999	Ni		0,90	SiO2	583	550	40,0	1,00	Não		Sim	Fluidizado	300	333		Nanofibra
<i>Takenaka</i>	2001	Ni		0,05	SiO2		500	6,0	1,00	Não	1500	Sim	Fixo	13,3	265		
<i>Ermakova</i>	2001	Fe		0,15	SiO2	106	700	9,0	1,00	Não		Sim	Fluidizado	6,8	45,0		MWCNT
<i>Liu</i>	2001	Co			La2O3		700	0,5	0,90	Não	276000		Fluidizado				MWCNT
<i>Qian</i>	2003	Fe	Ni	0,50	Al2O3		550			Não		Sim	Fluidizado	14,5	29,0		CNT
<i>Liu</i>	2004	Ni		0,50	MgO		580			Não			Fluidizado	10,0	20,0		Nanofibra
<i>Ago</i>	2004	Fe		0,03	MgO		550	2,0	0,20	Não	180000	Não	Fixo				SWCNT
<i>Li</i>	2004	Ni		0,60	Silica gel		760	0,3	0,50	Não			Fluidizado				MWCNT SWCNT
<i>Ning</i>	2006	Fe		0,03	MgO		950	10,0	0,95	Sim		Não	Fixo	0,1	3,6		SWCNT DWCNT
<i>Dunker</i>	2006				BP2000	1516	921	13,3	0,40	Não			Fluidizado	4,0			Grafite
<i>Setoguchi</i>	2006	Fe			MgO		800		0,25	Não		Não	Fluidizado	0,0			SWCNT
<i>Yu</i>	2006	Fe		0,01	MgO		900	0,5	0,08	Sim		Não	Fluidizado				SWCNT
<i>Niu</i>	2007	Co	W	0,51	MgO		850	0,5	0,23	Não		Não	Fluidizado	1,2	2,4	0,033	SWCNT
<i>Shah</i>	2007	Fe	Mo	0,05	Al2O3		650	1,7	1,00	Não	6000	Não	Fluidizado				MWCNT
<i>Niu</i>	2008	Co	Mo	0,15	MgO		667	0,5	0,23	Não		Não	Fluidizado	0,8	5,0	0,125	SWCNT
<i>Son</i>	2008	Fe	Mo		MgO	38	800	2,0	0,17	Sim	18000	Sim	Fluidizado	1,8		0,500	MWCNT
<i>Ouyang</i>	2009	Fe	Mo	0,16	MgO		700	0,5	0,23	Não	156000	Não	Fluidizado			0,149	MWCNT SWCNT
<i>Liu</i>	2009	Fe		0,04	MgO		850	0,5	0,25	Não	12000	Não	Fluidizado				DWCNT SWCNT
<i>Tang</i>	2010	Fe		0,60	CeO2	51,3	750	4,0	0,30	Não		Sim	Fixo	5,4	9,0		CNT
<i>Pinilla</i>	2011	Fe	Mo	0,64	MgO	17	800	3,0	1,00	Não	1500	Sim	Rotativo	1,2	1,9	0,590	

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela B1. Resultados da DCM coletados da literatura. Continuação.

<i>Autor 1</i>	<i>Ano</i>	<i>Me1</i>	<i>Me2</i>	<i>teor I+2</i>	<i>Suporte</i>	<i>SBET [m²/g]</i>	<i>T [°C]</i>	<i>t [h]</i>	<i>%CH₄</i>	<i>H₂ in</i>	<i>GHSV [ml/h/gcat]</i>	<i>Red?</i>	<i>Leito</i>	<i>gC/gcat</i>	<i>gC/gMe</i>	<i>ID/IG</i>	<i>Carbono</i>
<i>Shilapuram</i>	2014				CMK-3	33,6	950	4,7	0,50	Sim			Fixo	9,1			
<i>Pudukudy</i>	2015	Ni		0,50	SiO ₂		800		1,00	Não	5000	Sim	Fixo	2,1	4,3	0,849	CNT
<i>Pudukudy</i>	2015	Fe		0,50	SiO ₂		800	5,0	1,00	Não	5000	Sim	Fixo	1,6	3,1	0,864	Grafite
<i>Pudukudy</i>	2015	Fe	Co	0,48	SBA-15	286	700	5,0	1,00	Não	5000	Sim	Fixo	1,4	3,0	0,950	MWCNT
<i>Ibrahim</i>	2015	Fe		0,60	Al ₂ O ₃	0,011	700	4,0	0,91	Não	6600	Sim	Fixo				MWCNT
<i>Fakeeha</i>	2016	Fe		0,20	Al ₂ O ₃		800	3,0	0,60	Não	5000	Sim	Fixo	9,5	47,6		CNT
<i>He</i>	2016	Fe		0,60	MgO		700	0,3	0,00	Não		Não	Fixo				
<i>Al-Fatesh</i>	2016	Fe		0,20	Al ₂ O ₃	208	800	3,0	0,60	Não	5000	Não	Fixo				MWCNT
<i>Dasireddy</i>	2017	Cu	Fe	0,50	Al ₂ O ₃	150	650	10,0	1,00	Não	30000		Fixo	675	1350		MWCNT
<i>Rastergapanah</i>	2017	Ni	Cu	0,65	MgAl ₂ O ₄	43,5	600	10,0	0,15	Não	48000	Sim	Fluidizado	20,8	32,0		Nanofibra
<i>Zhou</i>	2017	Fe		0,65	Al ₂ O ₃	57,4	750	6,7	1,00	Não	1857	Sim	Fluidizado	10,1	15,6		CNT
<i>Rastergapanah</i>	2017	Ni		0,55	MgAl ₂ O ₄	66	625	10,0	0,15	Não	48000	Sim	Fixo	6,8	12,4		Nanofibra
<i>Al-Fatesh</i>	2017	Fe	Ni	0,21	MgO	100	700	3,0	0,60	Não	5000	Sim	Fixo	2,4	11,6		
<i>Zhou</i>	2017	Fe		0,65	Al ₂ O ₃	57,49	750	6,7	1,00	Não	15000	Sim	Fluidizado	1,2	1,8		CNT
<i>Torres</i>	2018	Ni	Cu	0,87	Al ₂ O ₃		650	2,0	1,00	Não	120000	Sim	Fixo	34,8	40,0		CNF
<i>Fakeeha</i>	2018	Fe	Ni	0,45	Al ₂ O ₃	132,5	700	3,0	0,60	Sim	5000	Sim	Fluidizado	12,0	26,7		Nanofibra
<i>Rastergapanah</i>	2018	Ni		0,55	2MgAl ₂ O ₄	131	600	10,0	0,15	Não	48000	Sim	Fixo	14,0	25,5		CNT
<i>Kutteri</i>	2018	Ni	Fe	0,60	SiO ₂		650	1,0	0,30	Não	42000	Sim	Fixo	3,0	5,0	0,874	CNT
<i>Al-Fatesh</i>	2018	Fe	Ni	0,25	Al ₂ O ₃	147	500	3,0	0,60	Não	5000	Sim	Fixo				
<i>Wang</i>	2019	Cu	Ni	0,65	Al ₂ O ₃	88,2	650	4,2	1,00	Não	24000	Sim	Fixo	23,4	36,0	1,118	CNF
<i>Qian</i>	2019	Fe		0,40	Al ₂ O ₃		750	1,0	0,50	Sim	4800		Fluidizado	10,6	26,6		MWCNT
<i>Rastergapanah</i>	2019	Ni		0,55	MgO	32	600	10,0	0,15	Não	48000	Sim	Fixo	11,0	20,0		CNT
<i>Wang</i>	2019	Mn	Ni	0,65	Al ₂ O ₃	87,2	650	2,3	1,00	Não	24000	Sim	Fixo	2,3	3,6	1,320	CNF

Fonte: Acervo Pessoal.

Tabela B1. Resultados da DCM coletados da literatura. Continuação.

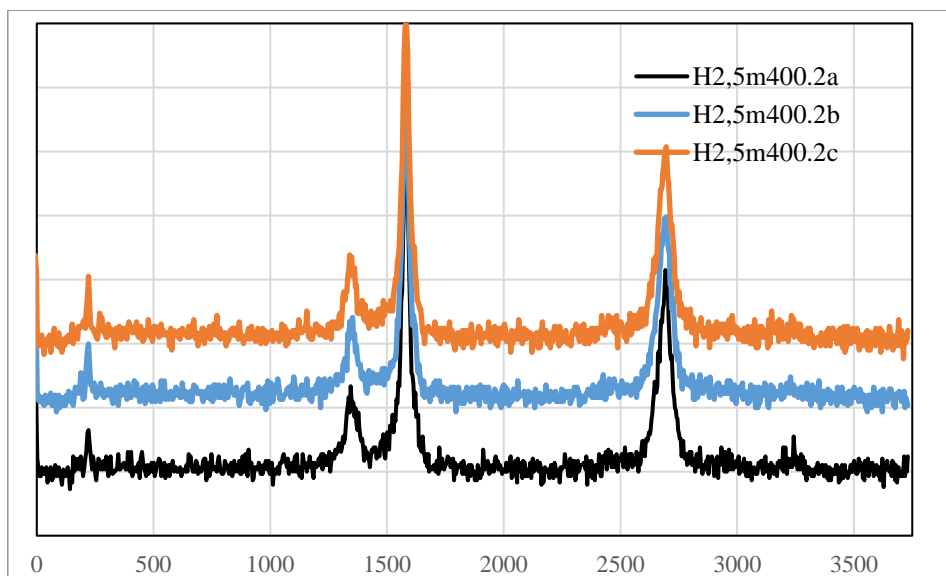
<i>Autor 1</i>	<i>Ano</i>	<i>Me1</i>	<i>Me2</i>	<i>teor I+2</i>	<i>Suporte</i>	<i>SBET [m²/g]</i>	<i>T [°C]</i>	<i>t [h]</i>	<i>%CH₄</i>	<i>H₂ in</i>	<i>GHSV [ml/h/gcat]</i>	<i>Red?</i>	<i>Leito</i>	<i>gC/gcat</i>	<i>gC/gMe</i>	<i>ID/IG</i>	<i>Carbono</i>
<i>Tezel</i>	2019	Ni	Fe	0,06	SiO ₃ Al ₂ O ₃	7,83	700	0,3	0,06	Não	1250	Sim	Fixo	0,2	2,8		MWCNT
<i>Tezel</i>	2019	Ni		0,06	Al ₂ O ₃	5,31	600	0,3	0,06	Não	1250	Sim	Fixo	0,1	1,2		
<i>Gao</i>	2019	Ni	Co	0,60	Al ₂ O ₃ TiO ₂	176	650	1,0	0,30	Não	42000	Sim	Fixo				CNT
<i>Al-Mubaddel</i>	2020	Fe		0,20	WO ₃ ZrO ₂	26,7	800	4,0	0,65	Não	4000	Sim	Fixo	1,3	6,6		MWCNT
<i>Karaismailoglu</i>	2020	Fe		0,50	Y ₂ O ₃	3,97	800	0,8	0,06	Não		Não	Fixo				
<i>Al-Fatesh</i>	2020	Fe		0,20	0,8Al ₂ O ₃ 0,2SiO	145	800	5,5	0,60	Não	5000	Sim	Fixo				
<i>Keller e Sharna</i>	2021	Fe		0,03	ZrO ₂		790	3,0	0,20	Não		Sim	Fluidizado	0,3	9,2		
<i>Abbas</i>	2021				ACPS	1053	950	3,0	1,00	Não	1500	Não	Fixo				
<i>Shah</i>	2022	Co	Rh	0,11	TiO ₂	156	600	5,0	0,50	Não	15000	Sim	Fixo	6,4	58,3		MWCNT
<i>Wang</i>	2022	Ni	Fe	0,63	Al ₂ O ₃	238	600	0,5	0,20	Não	75000	Sim	Fixo	20,4	32,4	1,280	MWCNT
<i>Ko</i>	2022	Co	Mo	0,50	MgO	170	800	2,0	0,95	Não	150	Sim	Fixo	1,5	3,0		
<i>Alharti</i>	2023	Ni	Fe	1,00			800	5,0	0,75	Não		Não	Fixo	1,0	1,0	0,470	Grafite

Fonte: Acervo Pessoal.

8.3. Apêndice C: Espectros Raman

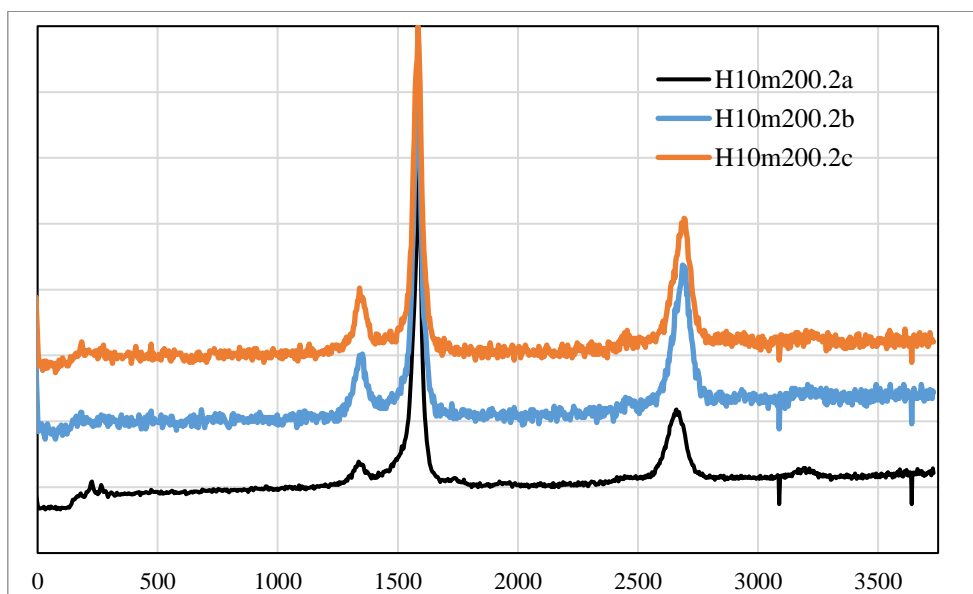
Aqui se encontram todos os espectros estudados pela espectroscopia Raman, agrupados pela amostra a qual se referem.

Figura B.1. Raman da amostra H2,5m400.2.



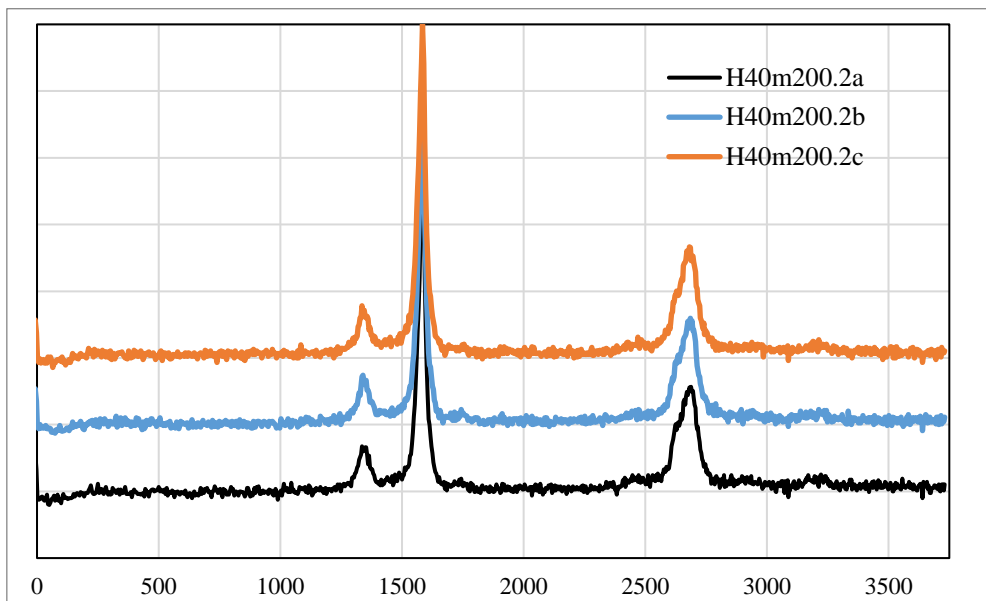
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.2. Raman da amostra H10m200.2.



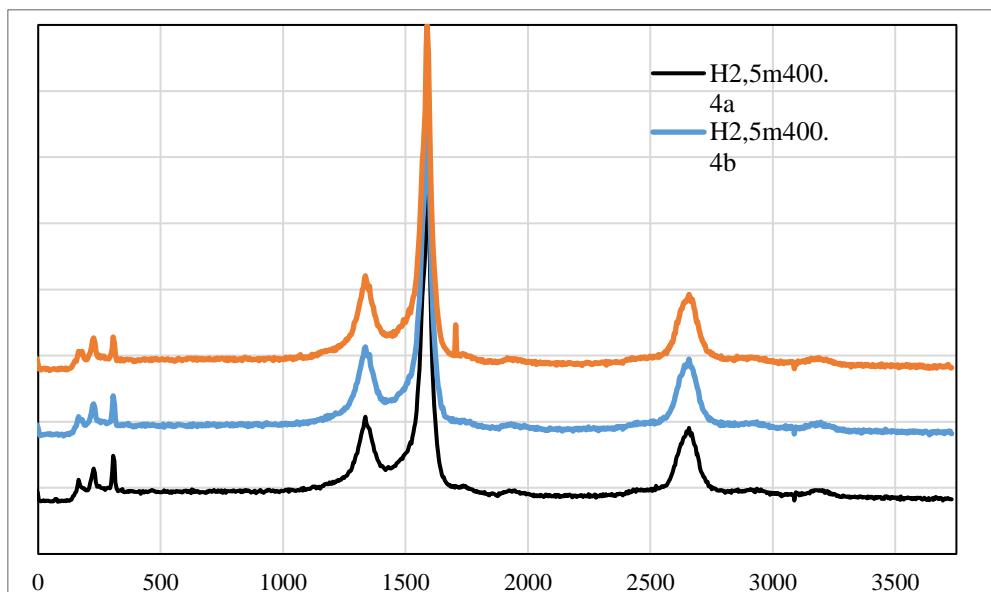
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.3. Raman da amostra H40m200.2.



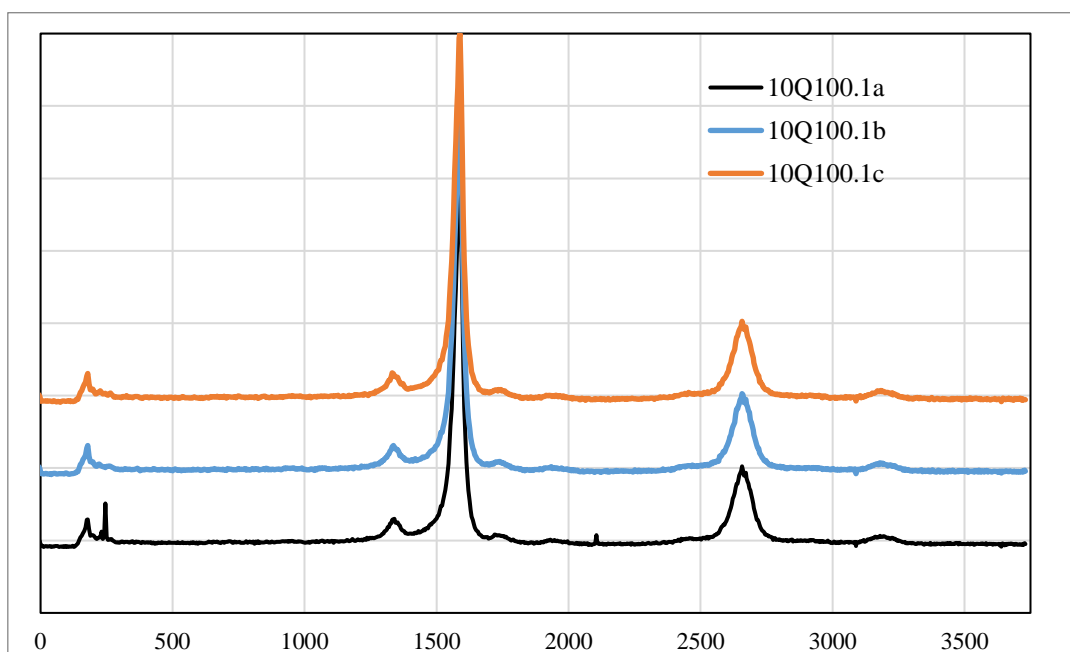
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.4. Raman da amostra H2,5m400.4.



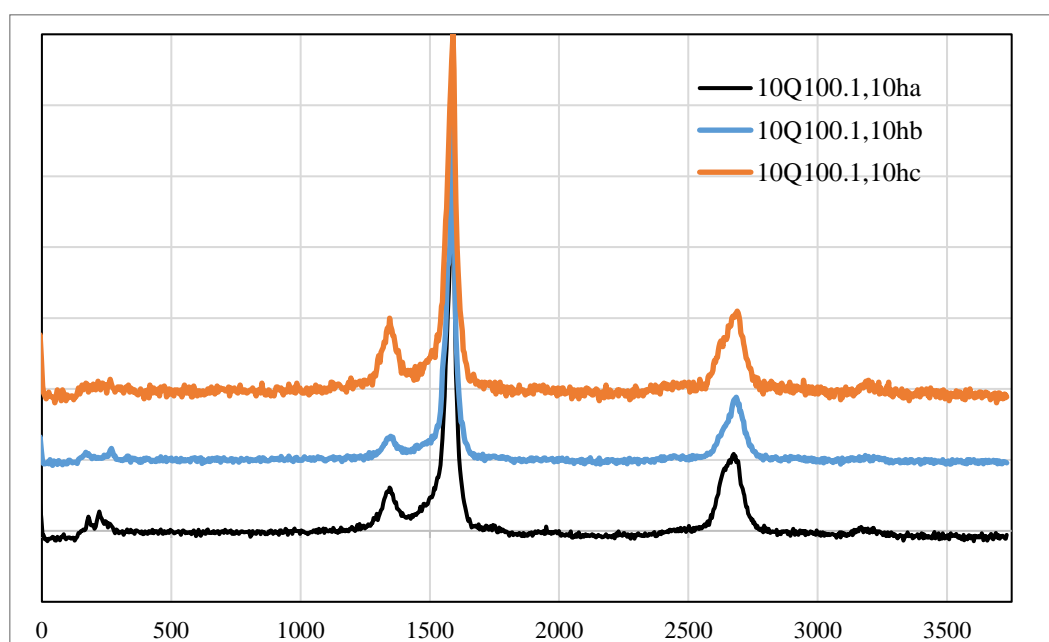
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.5. Raman da amostra 10Q100.1.



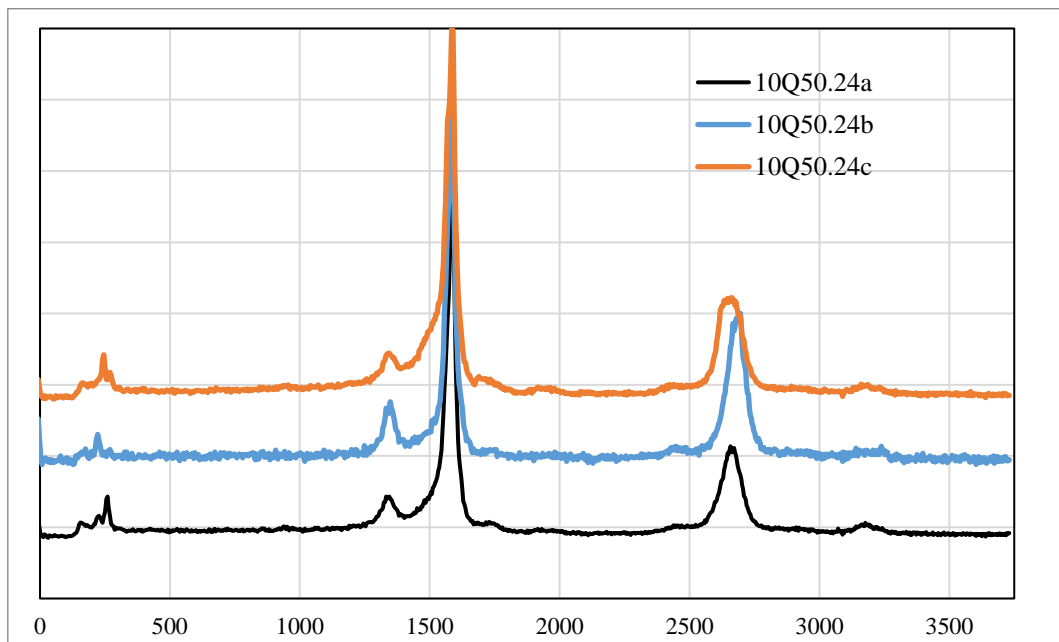
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.6. Raman da amostra 10Q100.1,10h.



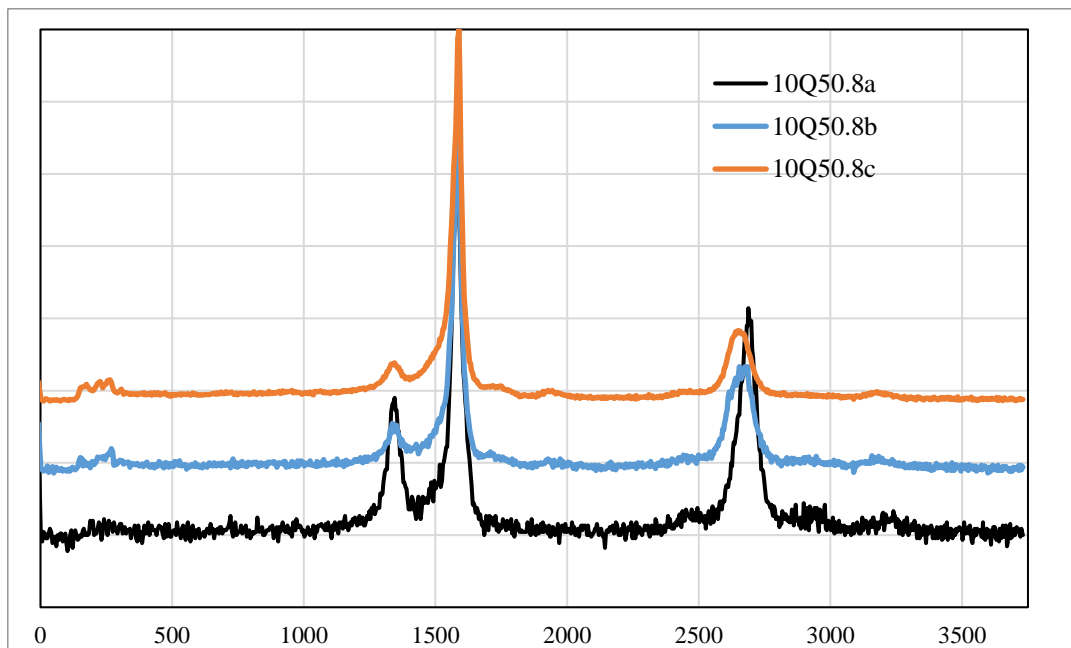
Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.7. Raman da amostra 10Q50.24.



Fonte: Acervo Pessoal.

Figura B.8. Raman da amostra 10Q50.8.



Fonte: Acervo Pessoal.