



UFAL

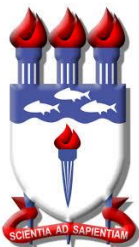
**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO

**SINTESE DE CATALISADORES PELO MÉTODO PECHINI UTILIZANDO GLICEROL COMO
AGENTE QUELANTE PARA A DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO

**SINTESE DE CATALISADORES PELO MÉTODO PECHINI UTILIZANDO
GLICEROL COMO AGENTE QUELANTE PARA A DECOMPOSIÇÃO
CATALÍTICA DO METANO**

Maceió

2018

NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO

SINTESE DE CATALISADORES PELO MÉTODO PECHINI UTILIZANDO
GLICEROL COMO AGENTE QUELANTE PARA A DECOMPOSIÇÃO
CATALÍTICA DO METANO

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica e Catálise

Orientadora: Prof^a Dr^a Rusiene Monteiro de Almeida

Maceió

2018

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Janis Christine Angelina Cavalcante – CRB:1664

- T289s Tenório, Nereu Victor Nazário.
Síntese de catalisadores pelo método Pechini utilizando glicerol como agente quelante para a decomposição catalítica do mesmo /Nereu Victor Nazário Tenório. – 2018.
112 f. : il. color., graf., tabs.
- Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.
Coorientadora: Simoni Margareti Plentz Meneghetti.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2018.
- Inclui bibliografia.
Inclui anexo.
1. Glicerol. 2. Pechini. 3. Óxido de Alumínio. I. Título.

CDU: 544.47



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

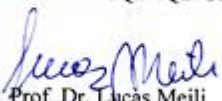
FOLHA DE APROVAÇÃO


Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **NEREU VICTOR NAZÁRIO TENÓRIO** intitulada: **“SÍNTESE DE CATALISADORES PELO MÉTODO PECHINI UTILIZANDO GLICEROL COMO AGENTE QUELANTE PARA A DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, no dia 3 de maio de 2018, às 08:30h, na Sala de Aulas da Pós-Graduação do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

COMISSÃO JULGADORA:


Prof. Dra. Ruziene Monteiro de Almeida
(orientador PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dra. Simoni Margarete Plentz Meneghetti
(coorientador PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Lucas Meili
(PGMateriais/CTEC/UFAL)


Prof. Dra. Adriana Santos Ribeiro
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dra. Camila Braga Dornelas
(PGMateriais/CTEC/UFAL)


Prof. Dra. Cintya D' Angeles do Espirito Santo Barbosa
(PPGQB/IQB/UFAL)

Aos meus Pais

Suzy Cátia e Nereu José,

Pela atenção, dedicação, incentivo e amor!

AGRADECIMENTOS

A minha mãe, que sempre me ouve e me entende;

Ao meu pai, que sei que onde estiver, sempre torcerá por mim;

A minha namorada Ana Karla, minha companheira diária, meu amor, que sempre me ajuda nos momentos de estresse e dificuldade;

Aos meus irmãos de perto, Virgílio e Vanessa, por fazerem parte do meu dia-a-dia;

Aos meus irmãos de longe, Mirelly, Hugo e Nichollas;

A minha madrinha de crisma Sônia;

A toda a minha família pela convivência, loucura e sensatez;

Aos que eu escolhi com irmãos e que planejo manter relações que vão muito além da faculdade: Ângladis, Rosanny, Wanessa;

Aos que não me ajudaram em nada nesse trabalho, mas facilitaram e trouxeram entretenimento a rotina do dia-a-dia, nos dando cada vez mais motivos para acreditar que tudo passa e todo momento é único: Arianny, Rafael, Bruna, Tiago Cândido, Cleverton, Carolayne, Valdomiro, Rikartianny, Roberto, Ricardo, Rikarty;

Ao GCaR pela estrutura e convivência, e aos amigos e colegas do laboratório;

À Universidade Federal de Alagoas;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela concessão da bolsa;

Ao CETENE pela realização das microscopias;

À Rusiene Monteiro de Almeida pela orientação e ajuda na realização deste trabalho, que desde 2007 acreditou no meu potencial;

À todos aqueles que a memória falhou na hora da escrita, mas que fazem parte da minha vida;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Mecanismo reacional da reação de polimerização entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.	30
Figura 2 -	Mecanismo reacional da reação de polimerização entre o ácido cítrico e o glicerol.	32
Figura 3 -	Molécula do propanotriol (glicerol).	33
Figura 4 -	Reator de leito fixo para reações de CVD.	34
Figura 5 -	Custo da produção do hidrogênio medido em dólares por Kg de H₂ produzido. M1 = Eletrólise, M2 = Decomposição por arco de plasma, M3 = Termólise, M4 = Processos termoquímicos para separação da molécula de água, M5 = Conversão de biomassa, M6 = Gaseificação, M7 = Reforma, M8 = Eletrólise fotovoltaica, M9 = Fotocatálise, M10 = Método fotoeletroquímico, M11 = Fermentação escura, M12 = Eletrólise a altas temperaturas, M13 = Ciclos termoquímicos híbridos, M14 = Gaseificação de carvão, M15 = Reforma de combustíveis fósseis, M16 = Biofotólise, M17 = Fotofermentação, M18 = Fotossíntese artificial, M19 = Fotoeletrólise.	36
Figura 6 -	Estrutura do fulereno c-60.	38
Figura 7 -	Imagens de MET para (a) nanotubo de carbono de parede simples, (b) nanotubo de carbono de parede dupla, e (c e d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas. (e) Estruturas geradas em computador para um nanotubo de carbono de paredes múltiplas e (f) de parede simples.	39
Figura 8 -	Diferentes tipos de nanofibras que podem ser obtidas por CVD. (a) nanofibra tipo fita, (b) nanofibra tipo escama de peixe e (c) nanofibra tipo plaquetas.	40
Figura 9 -	Mecanismo de crescimento dos NTC. (a) Tip-growth (b)	42

Root-growth.

Figura 10 -	Representação esquemática do processo de síntese da alumina.	55
Figura 11 -	Representação esquemática do processo de síntese em uma etapas.	57
Figura 12 -	Representação esquemática do processo de síntese em duas etapas - segunda etapa.	58
Figura 13 -	Esquema para reação de CVD.	59
Figura 14 -	Espectros infravermelhos do produto antes das etapas de secagem e calcinação.	64
Figura 15 -	Perda de massa para as amostras secas a 250°C/1h.	65
Figura 16 -	Difratogramas de Raios-X das amostras calcinadas a (a) 750 °C, (b) 850 °C e (c) das amostras com variação da proporção Al:Gly.	66
Figura 17 -	(a) Perfil da isoterma da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_{4850}$, semelhante a todas as aluminas deste trabalho e (b) modelo de poro característico de Histerese tipo 2. Poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações.	68
Figura 18 -	Distribuição de diâmetro de poros das aluminas calcinadas a 750 °C e 850	68
Figura 19 -	Micrografias de MEV e MET da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$. Imagens de MEV (a) e (b) e Imagens de MET (c) e (d).	69
Figura 20 -	Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K do catalisador (a) $\text{Co}_{20}\text{-1et}/\text{Al}_2\text{O}_3$ representando os catalisadores obtidos em 1 etapa e (b) $\text{Ni}_{20}\text{-2et}/\text{Al}_2\text{O}_3$ representando os catalisadores em 2 etapas.	71
Figura 21 -	Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores de ferro em 1 e 2 etapas com (a) 10% de metal e (b) 20% de metal.	73

Figura 22 - Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores com 20% de metal, sendo (a) níquel, (b) cobalto e (c) ferro. Tracejados indicam o diâmetro de poros majoritário obtido, sendo em vermelho para os obtidos em 1 etapa e em preto para àquelas obtidas em 2 etapas.	74
Figura 23 - Ancoragem das partículas sobre o suporte catalítico Al_2O_3 em histerese tipo H2. Círculo em azul indica e diminuição no diâmetro dos poros, enquanto que o tracejado em vermelho indica a área superficial específica em cada caso.	75
Figura 24 - Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores $\text{Fe}_{10-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{10-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	76
Figura 25 - Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores $\text{Fe}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	79
Figura 26 - Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores $\text{Ni}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	80
Figura 27 - Difratomogramas de Raios-X dos catalisadores $\text{Co}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	82
Figura 28 - Espectroscopia Raman dos catalisadores $\text{Co}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	83
Figura 29 - Análises de TPR dos catalisadores $\text{Fe}_{10-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{10-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	84
Figura 30 - Análises de TPR dos catalisadores $\text{Fe}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	85
Figura 31 - Análises de TPR dos catalisadores $\text{Ni}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	86
Figura 32 - Análises de TPR dos catalisadores $\text{Co}_{20-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_{20-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$.	87

- Figura 33 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) dos catalisadores Fe10-1Al₂O₃ (a), Fe10-2Al₂O₃ (b), Fe20-1Al₂O₃ (c) e Fe20-2Al₂O₃ (d) reduzido à 700 °C após os testes de CVD do metano. 91**
- Figura 34 - Imagens de MET do catalisador Fe10-1Al₂O₃ reduzido à 900 °C após a reação de CVD do metano conduzida à 800 °C. 92**
- Figura 35 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) do catalisador Ni20-1Al₂O₃ reduzido à 700 (a) e 950 °C (b) e do catalisador Ni20-2Al₂O₃ reduzido à 700 (c) e 950 °C (d) após os testes de CVD do metano. 96**
- Figura 36 - Imagens de MET do catalisador Ni20-1Al₂O₃ após as reações conduzidas à 500 (a e b) e 600 °C (c e d) e reduzidas à 950 °C. 97**
- Figura 37 - Imagens de MET do catalisador Ni20-2Al₂O₃ após as reações conduzidas à 500 °C e reduzidas à 750 (a e b) e 950 °C (c e d). 98**
- Figura 38 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) do catalisador Co20-1Al₂O₃ reduzido à 800 (a) e 950 °C (b) e do catalisador Co20-2Al₂O₃ reduzido à 800 (c) e 950 °C (d) após os testes de CVD do metano. 103**
- Figura 39 - Perfil das isoterma de adsorção/dessorção de N₂ à 77K 107 das amostras Al₂O₃-Gly₁750, Al₂O₃-Gly₂750, Al₂O₃-Gly₃750, Al₂O₃-Gly₄750, Al₂O₃-Gly₁850, Al₂O₃-Gly₂850, Al₂O₃-Gly₃850, Al₂O₃-Gly₄850.**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Fases cristalográficas da alumina	26
Tabela 2 -	Condições reacionais para os catalisadores nesse trabalho	60
Tabela 3 -	Nomenclatura das amostras, dados das análises de adsorção e dessorção de N₂ a 77K	67
Tabela 4 -	Área Específica e Volume de Poros dos catalisadores, BET e BJH	71
Tabela 5 -	Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe₁₀-1Al₂O₃, Fe₁₀-2Al₂O₃, Fe₂₀-1Al₂O₃ e Fe₂₀-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.	90
Tabela 6 -	Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Ni₂₀-1Al₂O₃ e Ni₂₀-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.	95
Tabela 7 -	Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Co₂₀-1Al₂O₃ e Co₂₀-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.	102

LISTA DE QUADROS

- Quadro 1 - Nomenclatura das amostras e proporções entre os reagentes que foram analisadas nesse trabalho 54**
- Quadro 2 - Nomenclatura dos catalisadores sintetizados nesse trabalho 58**

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NTC	Nanotubos de Carbono
CH ₄	Metano
nm	Nanômetros
MWCNTs	Multi-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas)
SWCNTs	Single-Walled Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono de Paredes Simples)
CVD	Chemical Vapor Deposition
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
TPR	Temperature Programmed Reduction (Redução Termoprogramada)
DRX	Difração de Raios-X
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
δ	Sigma
η	Eta
θ	Theta
TGA	Análise termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyer e Halenda
FDA	Food and Drug Administration
Fe	Ferro
FeO	Óxido de ferro II
Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro III
Fe ₃ O ₄	Óxido de ferro (II, III)
FeAl ₂ O ₄	Aluminato de ferro
Ni	Níquel
NiAl ₂ O ₄	Aluminato de níquel
NiO	Óxido de níquel II
Co	Cobalto

Co_3O_4	Óxido de cobalto (II, III)
CoAl_2O_4	Aluminato de cobalto
NFC	Nanofibras de carbono
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
$\text{Fe}_{10}\text{-1Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 10% de ferro suportado em alumínio sintetizado em 1 etapa.
$\text{Fe}_{10}\text{-2Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 10% de ferro suportado em alumínio sintetizado em 2 etapas.
$\text{Fe}_{20}\text{-1Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de ferro suportado em alumínio sintetizado em 1 etapa.
$\text{Fe}_{20}\text{-2Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de ferro suportado em alumínio sintetizado em 2 etapas.
$\text{Ni}_{20}\text{-1Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de níquel suportado em alumínio sintetizado em 1 etapa.
$\text{Ni}_{20}\text{-2Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de níquel suportado em alumínio sintetizado em 2 etapas.
$\text{Co}_{20}\text{-1Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de cobalto suportado em alumínio sintetizado em 1 etapa.
$\text{Co}_{20}\text{-2Al}_2\text{O}_3$	Catalisador com 20% de cobalto suportado em alumínio sintetizado em 2 etapas.

RESUMO

O método Pechini é uma metodologia de síntese de catalisadores que utiliza ácido cítrico para formar quelatos com íons metálicos, que sofrem poliesterificação quando aquecidos com etilenoglicol. É um método estudado desde 1967, e vem, assim como qualquer outro método, sofrendo variações e otimizações com o passar dos anos. Na literatura, existem inúmeras publicações envolvendo o aperfeiçoamento da metodologia. Dentre as variáveis que são analisadas, estão variações na proporção de ácido cítrico:etilenoglicol e de ácido cítrico:alumínio, além dos tratamentos térmicos, substituição do agente complexante, entre outras. Entretanto, há relativamente poucos trabalhos que reportam a substituição do agente quelante, etilenoglicol. Assim, neste trabalho investigou-se sistematicamente o emprego do glicerol em substituição ao tradicional etilenoglicol, como agente polimerizante no método Pechini para a obtenção de alumina, seguida da impregnação de Fe, Ni ou Co na alumina e consequente utilização na reação de Chemical Vapor Deposition (CVD). Assim, foram obtidas aluminas com área de até 160 m²/g e através de infravermelho acompanhou-se a modificação na metodologia. Após a impregnação dos metais na alumina, os catalisadores conduziram em até 30 % de conversão do metano.

Palavras-chave: Glicerol, Pechini, Óxido de Alumínio.

ABSTRACT

The Pechini method is a methodology of catalyst synthesis that uses citric acid to form chelates with metal ions, which undergo polyesterification when heated with ethylene glycol. It is a method studied since 1967, and comes, like any other method, undergoing variations and optimizations over the years. In the literature, published public publications involving the improvement of the methodology. Among the variables that are analyzed, we can mention variations in the proportion of citric acid: ethylene glycol and citric acid: aluminum, besides the thermal treatments, substitution of the complexing agent, among others. However, there are very few papers reporting a substitution of the chelating agent, ethylene glycol. Thus, this work systematically investigates the use of glycerol as polymerizing agent in substitution of the traditional ethylene glycol in the Pechini method to obtain alumina, followed by alumina impregnation with Fe, Ni or Co and consequent use in the Chemical Vapor Deposition reaction (CVD). It was obtained aluminas with area of up to 160 m²/g and through infrared spectroscopy the methodology was confirmed. After the impregnation of the metals in the alumina, the catalysts led up to 30% methane conversion.

Keywords: Glycerol, Pechini, Aluminum Oxide.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Catalisadores	25
2.2 Alumina – suporte catalítico	26
2.3 Obtenção de Metal-Suportado (M-Al₂O₃)	27
2.3.1 Sol-gel	27
2.3.2 Coprecipitação	28
2.3.3 Método Pechini	29
2.3.3.1 Variações no método Pechini	31
2.4 Glicerol	32
2.5 Aplicação dos catalisadores M-Al₂O₃	33
2.5.1 Produção de Hidrogênio por CVD	34
2.5.2 Produção de carbono por CVD	37
2.6 Mecanismos de crescimento	40
3 OBJETIVOS	44
4 METODOLOGIA	46
4.1 Síntese da Al₂O₃ pelo método Pechini	47
4.2 Caracterização dos materiais obtidos nesse trabalho	48
4.3 Síntese dos catalisadores M-Al₂O₃	49
4.4 Reação de decomposição catalítica do metano – CVD	52
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
5.1 Caracterização do suporte	56
5.2 Caracterização dos Catalisadores	62
5.2.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros	62
5.2.2 Difração de Raios-X	67

5.2.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)	75
5.3 Caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos de CVD	79
5.3.1 Reação de CVD do metano sobre os catalisadores de Ferro	80
5.3.2 Considerações parciais sobre os catalisadores de Ferro	84
5.3.3 Reações de CVD do metano sobre os catalisadores de Níquel	85
5.3.4 Considerações parciais sobre os catalisadores de Níquel	91
5.3.5 Reações de CVD do Metano sobre os catalisadores de Cobalto	92
5.3.6 Considerações parciais sobre os catalisadores de Cobalto	96
6 CONCLUSÕES FINAIS	97
ANEXOS	99
REFERÊNCIAS	100

Capítulo 1

Introdução

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais ou de materiais comuns através de novos mecanismos é buscada todos os dias através do esforço de diversos pesquisadores ao redor do mundo, seja para otimizar a metodologia de produção de um determinado produto ou para propor uma nova metodologia que apresente vantagens dos mais diversos tipos. Nos dias atuais, a produção do glicerol tem alcançado grandes volumes, o que ocasiona uma oferta muito grande e resulta na depreciação do seu valor, o que torna necessária a pesquisa da aplicação do glicerol em outras metodologias de forma que essa oferta crescente possa ser absorvida pelo mercado.

É importante ressaltar que o estudo da aplicação do glicerol oriundo de fontes renováveis é de fundamental importância, uma vez que a produção do glicerol, coproduto da reação de transesterificação para produção do biodiesel, atingiu 340000 m³ em 2016 [ANP, 2018], e tende a crescer, já que há previsão de lançamento e teste com o B15, previsto para março de 2019 [PLANALTO, 2016]. O mercado do glicerol acompanha a ascensão da produção do biodiesel, uma vez que ambos estão diretamente relacionados. O processo produtivo do glicerol não envolve tecnologia complexa, tornando seu uso fácil.

O glicerol obtido na reação de transesterificação da mistura de triglicerídeos e álcoois contém certas impurezas, como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que diminuem o valor agregado. Dependendo do grau de pureza, a diferença no preço do produto é significativa. A cotação da glicerina bruta, em novembro de 2016, estava em torno de 220 R\$/tonelada, enquanto que a glicerina loire (bi-destilada), apresentava preço em torno 650 R\$/tonelada [BIOMERCADO, 2016]. Sendo assim, os processos de purificação ou aproveitamento direto do glicerol tornam-se interessantes, pois permitem a viabilidade do processo produtivo do biodiesel, tornando-o competitivo no mercado [BEATRIZ, 2015].

Como se pôde observar, a oferta de glicerol tende a crescer, o que exige a necessidade de estudos viabilizando o uso do glicerol para a produção de produtos com maior valor agregado ou simplesmente a aplicação em novas rotas de sínteses. Partindo-se desse princípio, essa tese propõe o uso do

glicerol na obtenção de suportes catalíticos, em específico a alumina, que deverão ser aplicados na reação de Decomposição de Vapor Químico (CVD – Chemical Vapour Deposition) através da incorporação dos metais Ferro, Níquel e Cobalto a esses suportes.

Capítulo 2
Revisão Bibliográfica

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Catalisadores

Um catalisador é qualquer material que acelera a velocidade das reações químicas. Com o auxílio de um catalisador, moléculas que poderiam levar anos para interagir agora podem interagir em segundos. O setor industrial depende de catalisadores para fazer tudo, desde plástico até drogas. Os catalisadores ajudam a processar petróleo e carvão em combustíveis líquidos. Eles são os principais atores das tecnologias de energia limpa. Os catalisadores naturais no organismo - conhecidos como enzimas - desempenham papéis importantes na digestão e muito mais [RANADE et al, 2016].

Seja homogêneo ou seja heterogêneo, pode-se dizer que não existe um catalisador ideal, pois cada reação possui especificidades que exigem o uso de catalisadores específicos. Cada reação química exige um tipo diferente de catalisador. Os catalisadores mais comuns são àqueles baseados em:

- Metais - principalmente os de transição: Co, Ni, Pt, Pd;
- Ácidos - que catalisam muitas reações orgânicas: H_2SO_4 ;
- Bases – NaOH;
- Enzimas – produzidas pelos organismos vivos: lipase, suco gástrico;
- Óxidos metálicos – Al_2O_3 , NiO.

Na área da catálise, é comum o uso de catalisadores suportados/ancorados em suportes inertes, e tal proposta visa melhorar as características finais do material, como a área superficial específica e a estabilidade do catalisador quando em altas temperaturas. Nesses casos, a fase ativa é ancorada em um suporte com elevada área superficial específica e elevada porosidade, permitindo o uso de quantidades menores de fase ativa, o que é particularmente importante no caso de metais de alto custo, como ouro ou platina, além de garantir uma distribuição mais uniforme das espécies ativas [RANADE et al, 2016].

2.2 Alumina – suporte catalítico

Atualmente a alumina é aplicada em diversas áreas da tecnologia. A diversidade das aplicações está associada a sua vasta gama de propriedades, que estão, por sua vez, associadas as suas diferentes fases cristalinas. Estudos revelam a existência de pelo menos oito fases cristalinas para a alumina calcinada livre de água, como mostra a Tabela 1 [HART, 1990].

Tabela 1 - Fases cristalográficas da alumina.

Fases	Sistema Cristalino
α	Hexagonal
γ	Tetragonal Espinélio
η	Espinélio
δ	Ortorrômbico Tetragonal
θ	Monoclínico Monoclínico
λ	Monoclínico
χ	Cúbica Hexagonal
κ	Hexagonal

Fonte: COELHO, 2008.

A alumina alfa, ou simplesmente alumina, é a fase mais estável e comum da alumina. Dentre as suas propriedades, pode-se citar a alta resistência ao calor e a corrosão e a sua elevada resistência mecânica. A alumina alfa é um dos mais importantes materiais cerâmicos, com dureza superada apenas pelo diamante e por compostos sintéticos com estrutura de diamante [CHIANG, 1997]. Embora termodinamicamente a fase alfa seja a fase mais estável, as demais fases também possuem grande importância tecnológica, principalmente no que se refere a área superficial específica, o que permite a aplicação na área da catálise, principalmente como suporte. A fase metaestável mais estudada é a fase gama, principal fase utilizada em processos catalíticos, devido a sua elevada área superficial específica e sua elevada estabilidade térmica [COELHO, 2008].

O uso da alumina em catálise apresenta inúmeras vantagens, dentre elas:

- O aumento da área superficial específica da fase ativa (o que é ainda mais importante no caso de metais de alto custo, como ouro ou ródio);
- Distribuição mais uniforme das espécies ativas;
- Aumento da estabilidade do catalisador frente a processos de sinterização (evitando-se a sinterização da fase ativa);
- Transferência de calor em reações fortemente exotérmicas (como nas oxidações, evitando a acumulação de calor e o aumento de temperatura);
- Melhoria da atividade ou seletividade do catalisador, assim como a resistência ao envenenamento [ISANOVA, 2010].

O processo utilizado nos dias atuais na síntese da alumina em nível industrial, de forma economicamente viável, é o processo Bayer. Outros processos já foram utilizados, a depender da matéria-prima disponível, como o processo Gardanne, Perderse, Cal-soda e Haglund, mas foram substituídos entre as décadas de 20 e 40 do século XX, pelo processo Bayer. Neste processo, obtém-se o alumínio a partir da bauxita. A bauxita é dissolvida em soda cáustica à altas temperaturas e resfriada com a adição de pequenos cristais de hidróxido de alumínio para forçar a precipitação. O aquecimento desse material produz o óxido de alumínio, um pó branco e fino.

Já em laboratório, podem-se utilizar processos em pequena escala, como os métodos de coprecipitação e sol-gel, ambos dando origem à alumina com elevado grau de pureza. Entretanto, visando as inovações propostas por esse trabalho, decidiu-se sintetizar a alumina pelo método Pechini [PECHINI PATENT, 1967].

2.3 Obtenção de Metal-Suportado (M-Al₂O₃)

Catalisadores M-Al₂O₃ podem ser obtidos através de diversas metodologias. Nesse tópico, será abordada uma breve descrição dos métodos utilizados em laboratório.

2.3.1 Sol-gel:

O processo sol-gel consiste numa rota sintética na qual ocorrerá uma transição de fases e o material deixará de ser uma solução e se tornará um gel

[ALFAYA, 2002]. O termo “sol” é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais estáveis em um fluido, enquanto que o termo gel pode ser visto como um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas [ALFAYA, 2002]. O processo sol-gel pode ser dividido em dois tipos, dependendo da natureza do precursor inorgânico utilizado: o dos sais (cloretos, nitratos, sulfetos, etc.) e a dos alcóxidos. Atualmente, a mais versátil das rotas utiliza os alcóxidos como precursores. O processo consiste na hidrólise de uma solução do alcóxido em solvente orgânico, como o álcool, com formação das partículas, as quais formam um sol através da condensação, e a continuação do processo resulta em um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após a secagem do gel, um xerogel (xeros do grego = seco) é formado. As reações que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final [ALFAYA, 2002]. As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo reacional. A razão molar água:alcóxido, a natureza e a concentração do catalisador e o tipo de precursor alcóxido são parâmetros específicos que afetam fortemente as velocidades relativas das reações de hidrólise e condensação, as quais, por sua vez, ditam as propriedades do material final.

2.3.2 Coprecipitação:

A coprecipitação tem como base a precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, geralmente em meio aquoso. É uma técnica que tem sido amplamente utilizada na obtenção de óxidos metálicos simples ou mistos, principalmente para fins catalíticos [RAO, 1987]. O método de coprecipitação química de íons metálicos é uma rota operacional bastante econômica para sintetizar partículas ultrafinas, desde que haja o controle do aumento do tamanho das partículas durante o processo de desidratação, que ocorre devido a mecanismos de aglomeração.

A morfologia, textura, homogeneidade e a estrutura de um coprecipitado depende de muitos parâmetros. Dentre os parâmetros estudados, aquele que é considerado o mais importante é a supersaturação, que influi nas etapas de

nucleação e crescimento de partículas. A supersaturação necessária à coprecipitação pode ser obtida por diferentes meios, dentre:

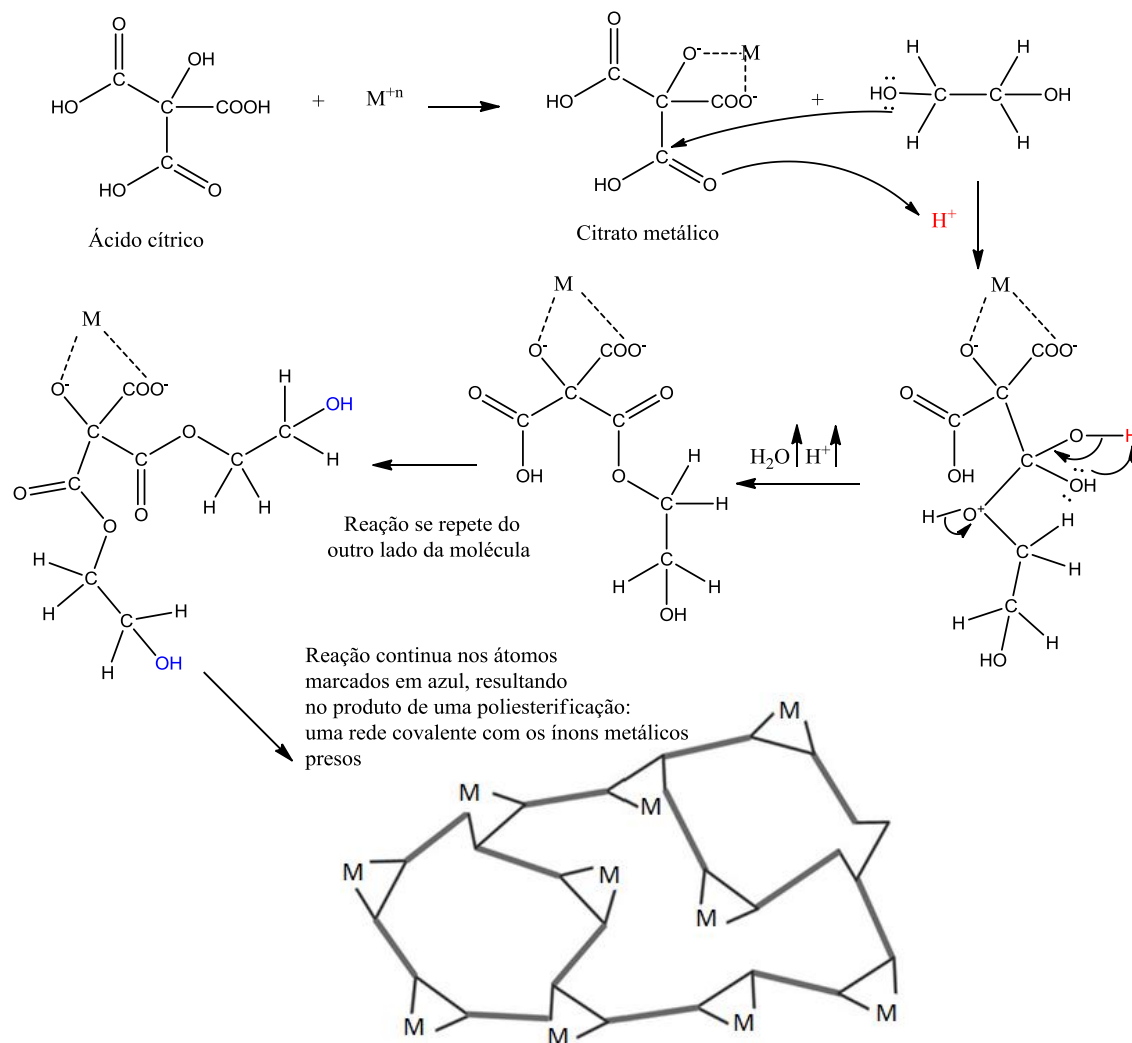
- Métodos físicos: pela variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente [ALEXIADISA, 2009];
- Métodos químicos: pela adição de compostos que diminuem a solubilidade ou pela mistura de soluções que formem sais insolúveis, que precipitam [AVDEEVA, 2002].

2.3.3 Método Pechini:

O método Pechini foi proposto em 1967 [VALERY, 2011; PECHINI PATENT, 1967] como uma técnica de deposição de filmes dielétricos de titanatos e niobatos de chumbo e metais alcalino-terrosos para a produção de capacitores. Posteriormente, o processo foi adaptado para a síntese em laboratório de óxidos multicomponente finamente dispersos. O método é baseado numa mistura de íons positivos numa solução, seguida da transformação controlada da solução em um gel polimérico, da remoção da matriz polimérica e, por fim, no desenvolvimento de um precursor de óxido com um elevado grau de homogeneidade [VALERY, 2011].

Durante o processo de síntese, os sais metálicos ou alcóxidos são adicionados a uma solução de ácido cítrico com etilenoglicol. Acredita-se que a formação dos complexos cítricos equilibre a diferença no comportamento individual de íons em solução, o que resulta em uma melhor distribuição de íons e impede a separação de componentes em estágios de processo posteriores [ZHANG, 2002; GAUDON, 2002; KAKIHANA, 1996]. A policondensação do etilenoglicol e do ácido cítrico começa acima de 100 °C, resultando na formação de um polímero, de acordo com a reação descrita na Figura 1. Quando a temperatura excede 400 °C, iniciam-se os processos de oxidação e pirólise da matriz polimérica, que conduzem à formação dos óxidos com natureza amorfa. O aquecimento adicional deste precursor resulta na formação de um material com elevado grau de homogeneidade e dispersão [RAZPOTNIK, 2007].

Figura 1 - Mecanismo reacional da reação de polimerização entre o ácido cítrico e o etilenoglicol.



Fonte: AUTOR, 2017

Hoje, o método Pechini é amplamente utilizado na síntese de materiais dielétricos, fluorescentes e magnéticos, além de catalisadores e supercondutores que podem operar a elevadas temperaturas, bem como para a deposição de filmes e revestimentos de óxidos. As vantagens do método incluem a sua simplicidade, temperaturas relativamente baixas de tratamento do precursor e a facilidade de alterar as variáveis que são empregadas no processo [VALERY, 2011].

2.3.3.1 Variações no método Pechini

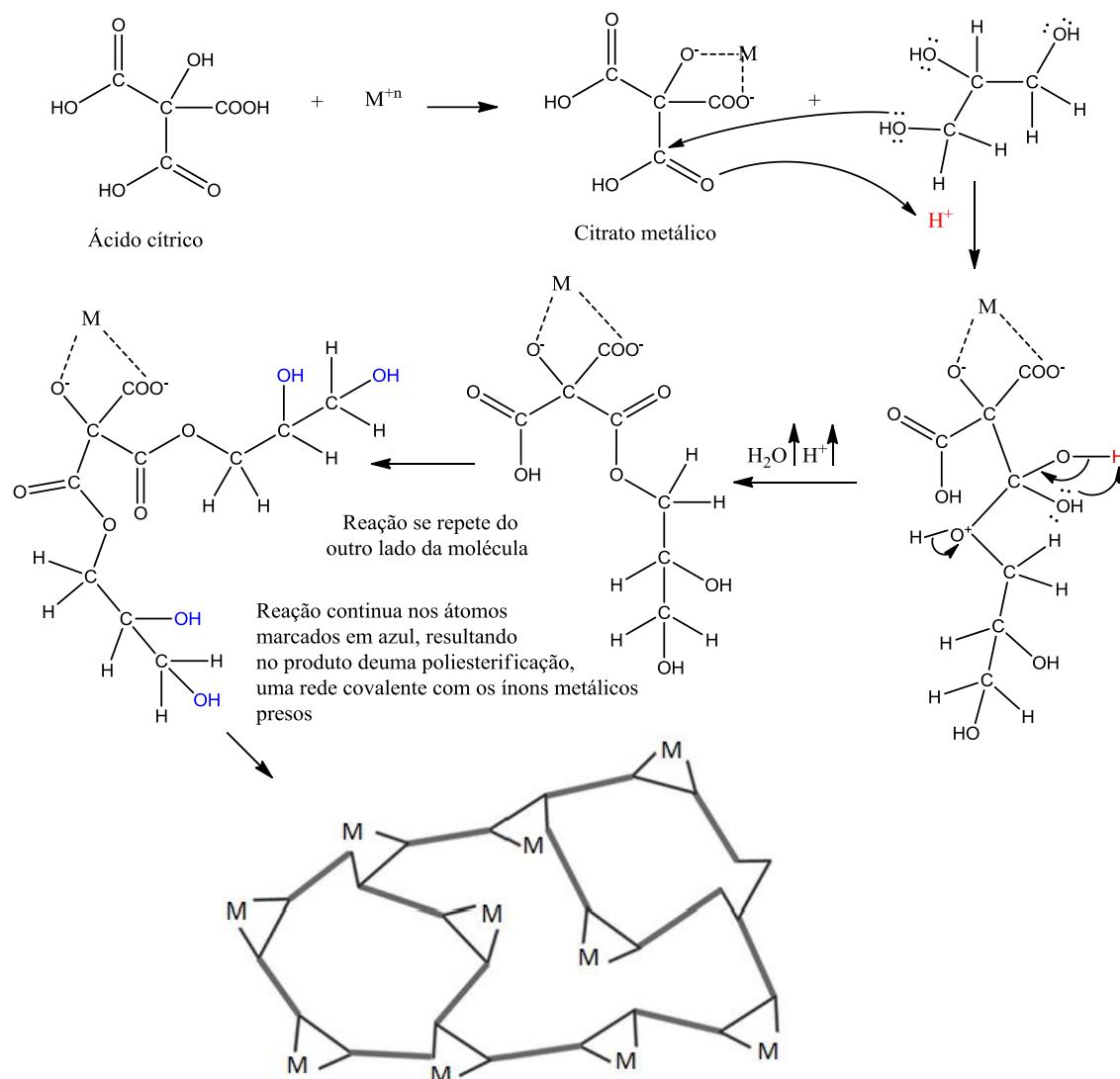
Assim como todo método de síntese proposto, existem inúmeras publicações envolvendo o aperfeiçoamento da metodologia Pechini. Dentre elas, pode-se citar alterações envolvendo variação dos reagentes (ácido cítrico:etilenoglicol, ácido cítrico:alumínio, etc.) [HERNÁNDEZ, 2002; ZAKI, 2012; JING, 2015], tratamento térmico [ZAKI, 2012, MÉNDEZ, 2010] e substituição do agente complexante [HERNÁNDEZ, 2002; ZAKI, 2012; GALCERAN, 2007].

Em 2009, Pazik e colaboradores [PAZIK, 2009] sintetizaram nanocristais de $\text{Eu}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ através da metodologia Pechini com algumas modificações. Nesse estudo, utilizaram EDTA como agente complexante e os materiais foram calcinados a 600 e 800 °C. Em 2012, Neres e colaboradores [NERES, 2012] desenvolveram uma perovskita ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}$) através da metodologia Pechini, utilizando ácido cítrico como agente complexante e etilenoglicol como agente quelante. E avaliaram as variações na proporção do AC:Gly e no tratamento térmico. Em 2013, Mendes e colaboradores [MENDES et al, 2013] desenvolveram um método de síntese de pós de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dopados com Er e avaliaram o uso de diferentes solventes no método Pechini, alternando entre o etanol e a água e variando a concentração da sílica.

Entretanto, há relativamente poucos trabalhos que reportam a substituição do agente quelante, etilenoglicol. Dentre estes tem-se o trabalho realizado por Zaki e col. [ZAKI, 2012] que utilizaram um polímero preparado pelo método de *melting blend* como agente quelante e obtiveram a alfa alumina com 66 m^2/g . Omori e col. [OMORI et al, 2014] sintetizaram nanocristais de fosfato de cálcio substituindo a resina polimérica ácido cítrico e etilenoglicol pelo ácido poliacrílico.

Com base nestes estudos, esta tese propõe estudos que viabilizem a aplicação do glicerol, um triol, como agente polimerizante no método Pechini para a obtenção da alumina, Figura 2

Figura 2 - Mecanismo reacional da reação de polimerização entre o ácido cítrico e o glicerol.



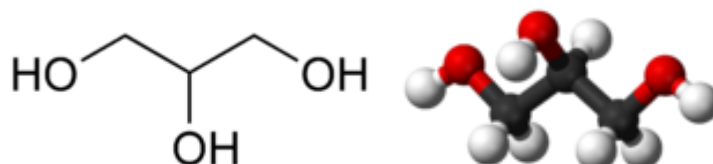
Fonte: AUTOR, 2015.

2.4 Glicerol

O glicerol é uma substância líquida, incolor, higroscópica, viscosa, com sabor doce, solúvel em água e álcool, mas pouco solúvel em éter e acetato de etila e insolúvel em hidrocarboneto. Pertence à família dos álcoois, de fórmula molecular $C_3H_8O_3$, sendo um poliálcool com três hidroxilas em sua fórmula estrutural (Figura 3). Até 1948 todo o glicerol era obtido como um subproduto na fabricação de sabões a partir de gorduras e óleos animais ou vegetais, mas a síntese a nível industrial com base no uso de propileno e açúcares foi responsável por um grande aumento na produção. O termo glicerina,

introduzido em 1811 pelo químico francês Michel-Eugène Chevreul, é normalmente aplicado a materiais comerciais que contenham mais de 95 % de glicerol. Embora Chevreul tenha dado o nome glicerina, a substância foi isolada pela primeira vez em 1783 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, que o descreveu como "o princípio doce da gordura" [JUNGERMANN, 1991].

Figura 3 - Molécula do propanotriol (glicerol).



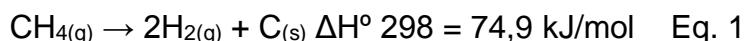
Fonte: AUTOR, 2016

O Glicerol apresenta inúmeras aplicações. É um ingrediente básico nas gomas e resinas usadas para fazer revestimentos de proteção, como esmaltes de automóveis e tintas externa de casas (alvenaria). A glicerina, quando na presença da mistura sulfonítrica, forma o explosivo conhecido pelo nome de nitroglicerina [SDA, 1990].

2.5 Aplicação dos catalisadores M-Al₂O₃

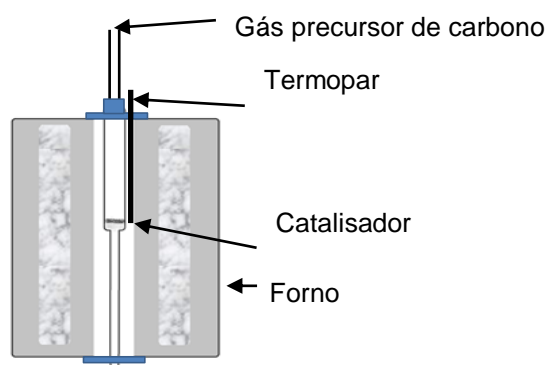
Os catalisadores M-Al₂O₃ são utilizados em inúmeras reações, dentre elas destacam-se as reações de hidrodessulfurização, hidrogenação, produção de hidrogênio, pirólise, reforma a vapor, decomposição catalítica, entre outras.

Dentre as reações comentadas, esse trabalho se voltou para o uso do catalisador M-Al₂O₃ para a reação e decomposição catalítica do metano. O método de CVD (Figura 4) consiste na decomposição de gases precursores de carbono, geralmente hidrocarbonetos. Os principais produtos da reação são hidrogênio e carbono depositado no leito catalítico, que podem ser ordenados ou não [KALPNA, 2014]. A reação é moderadamente endotérmica e ocorre de acordo com a reação descrita abaixo:



O método de CVD apresenta grande potencial para aplicação a nível industrial para a síntese de NTC e hidrogênio, pois oferece rotas nos quais os principais parâmetros reacionais são fáceis de serem controlados. Dentre os parâmetros que podem ser variados estão: tempo da síntese, temperatura reacional, tipo da partícula metálica, concentração e velocidade da vazão dos precursores de carbono, etc [KALPNA, 2014]. A técnica vem sendo objeto de estudo nos últimos anos, apresentando-se como via alternativa e econômica para a produção de hidrogênio livres de COx. [SERRANO et al., 2011; ALMEIDA et al., 2006].

Figura 4 - Reator de leito fixo para reações de CVD.



Fonte: AUTOR, 2016

2.5.1 Produção de Hidrogênio por CVD

A produção de hidrogênio e seu uso como combustível apresenta uma solução eficiente para reduzir as emissões de carbono e a degradação do meio ambiente, além de ser um dos objetivos políticos declarado pela União Europeia. Primeiramente, as reservas de combustíveis fósseis são limitadas. As estimativas atuais são de que, com a taxa de uso atual, o petróleo vai acabar em 40 anos, o gás natural em 60 anos e o carvão em 200 anos [FDA, 2016]. Em segundo lugar, evidências científicas demonstram que a emissão de CO₂ acompanha o uso de combustíveis fósseis, que tem levado ao aumento da temperatura do planeta e, conseqüentemente, ao aquecimento global [MCRTN, 2010].

Reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e minimizar as emissões prejudiciais para o ambiente pode ser conseguido através do uso de

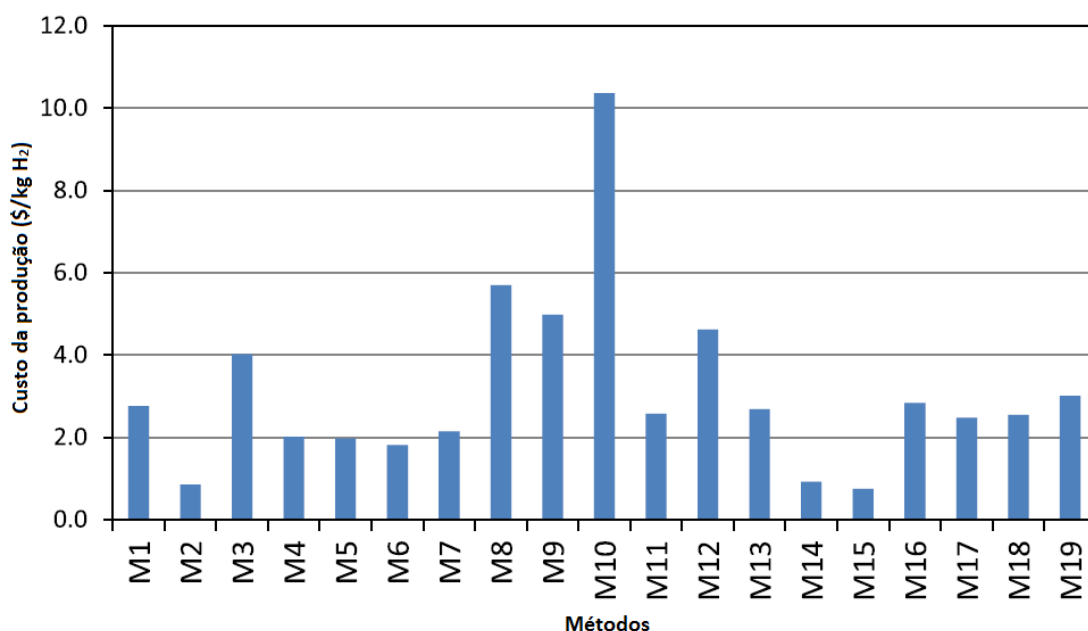
fontes de energia renováveis e sustentáveis. O hidrogênio apresenta praticamente zero emissões de uso final, além dos seus recursos serem continuamente reabastecidos [ACAR, 2014]. Algumas das vantagens do hidrogênio podem ser listadas como:

- (i) eficiência de conversão de alta energia;
- (ii) produção de água sem emissões;
- (iii) abundância;
- (iv) diferentes formas de armazenamento (por exemplo, gasosa, líquida ou em conjunto com hidretos metálicos);
- (v) transporte de longa distância;
- (vi) facilidade de conversão para outras formas de energia;
- (vii) maior calor de queima, quando comparado com a maioria dos combustíveis fósseis convencionais (por massa) [ACAR, 2014].

Entre os possíveis métodos de produção de hidrogênio estudados na literatura, o processo de *steam reforming* (reforma à vapor) do gás natural é o processo mais usado, resultando em emissões muito elevadas de CO₂. Cerca de 50% do hidrogênio obtido no mundo vem da reforma à vapor do gás natural, 30% vem da reforma do petróleo, 18% da gaseificação do carvão, 3,9% da eletrólise da água e 0,1% de outras fontes [MURADOV, 2005]. Para eliminar os efeitos adversos da utilização de combustíveis fósseis no ambiente, na saúde humana e no clima, o hidrogênio deve ser produzido a partir de fontes limpas e abundantes com métodos ambientalmente benignos [LEVIN, 2010].

Na Figura 5, observa-se uma comparação do custo da produção do hidrogênio por técnicas diversas utilizadas nos dias atuais [IBRAHIM, 2015]. Observa-se através da análise do gráfico que os métodos economicamente mais vantajosos para a produção de hidrogênio são a reforma à vapor do metano, a gaseificação do carvão e da biomassa e a decomposição por arco de plasma. Os ciclos termoquímicos e a conversão de biomassa, bem como os ciclos termoquímicos híbridos também parecem ser competitivos com os preços dos combustíveis fósseis e da biomassa. Deve ser observado que neste estudo a média dos custos de produção são retirados da literatura.

Figura 5 - Custo da produção do hidrogênio medido em dólares por Kg de H₂ produzido. M1 = Eletrólise, M2 = Decomposição por arco de plasma, M3 = Termólise, M4 = Processos termoquímicos para separação da molécula de água, M5 = Conversão de biomassa, M6 = Gaseificação, M7 = Reforma, M8 = Eletrólise fotovoltaica, M9 = Fotocatálise, M10 = Método fotoeletroquímico, M11 = Fermentação escura, M12 = Eletrólise a altas temperaturas, M13 = Ciclos termoquímicos híbridos, M14 = Gaseificação de carvão, M15 = Reforma de combustíveis fósseis, M16 = Biofotólise, M17 = Fotofermentação, M18 = Fotossíntese artificial, M19 = Fotoeletrólise.



Fonte: Adaptado de IBRAHIM, 2015

A reação de CVD é uma reação isenta da emissão de CO_x. No início da reação de CVD (Equação 1), as moléculas de metano são adsorvidas quimicamente na partícula metálica, seguindo-se da quebra das ligações C-H. A próxima etapa envolve a combinação dos átomos de hidrogênio na superfície do catalisador, formando H₂. O carbono, então, é difundido na partícula metálica para nucleação, precipitando-se. Dependendo de alguns fatores, pode-se ordenar em estruturas cristalinas ou formas estruturas amorfas.

A industrialização da técnica de CVD para a obtenção de H₂ está longe de acontecer nos dias atuais, entretanto ele se distingue de outras metodologias de produção de hidrogênio devido às características benignas ambientalmente, pois as outras metodologias, como a reforma a vapor (a

técnica mais utilizada nos dias atuais) e a oxidação do metano, resultam na emissão de COx. Sua industrialização é dificultada porque a técnica apresenta alguns desafios que precisam ser tratados de forma mais eficiente, como a rápida desativação do catalisador, o metano não convertido, a formação de COx durante a regeneração de catalisador desativado, entre outros [ASHIK, 2015].

2.5.2 Produção de carbono por CVD

Concomitantemente à produção de H₂, no CVD do metano tem-se a obtenção de carbono. Este, a depender principalmente do tamanho da partícula metálica do catalisador, assim como das condições reacionais, pode se ordenar e estruturar na forma de nanotubos de carbono. Muitos catalisadores são reportados na literatura para reação de CVD, principalmente catalisadores de Ni, Fe e Co e combinações entre eles, variando-se também o suporte [MUKUL, 2010].

Entretanto, a forma cristalográfica de carbono denominada nanotubo de carbono não é a única que pode ser obtida. Até meados de 1980, eram conhecidas apenas duas formas alotrópicas do carbono, o diamante e o grafite. Em setembro de 1985, os cientistas Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley [KROTO, SMALLEY, 1985] descobriram uma nova estrutura de carbono. Após a realização de experimentos de descarga por arco utilizando grafite como eletrodo e caracterizando os materiais formados através de espectroscopia de massas, detectaram-se estruturas que possuíam os átomos de carbono hibridizados em sp². Tal material foi chamado de fulereno, em homenagem ao arquiteto estadunidense Richard Buckminster Fuller (Figura 6). Os compostos de carbono descobertos apresentavam uma série de esferas cujo número de átomos de carbono variava entre 44 e 90, com maior concentração de esferas que continham 60 átomos de carbono. Tal realização foi a primeira nova forma alotrópica a ser descoberta no século XX, e rendeu a Kroto, Robert Curl e Smalley o Prêmio Nobel de Química em 1996 [NOBELPRIZE.ORG, 2016]. Apesar da técnica utilizada na descoberta da síntese do fulereno ser a descarga por arco, o fulereno também pode ser sintetizado por CVD [LEE CHOW, 1995]

Figura 6 - Estrutura do fulereno c-60.



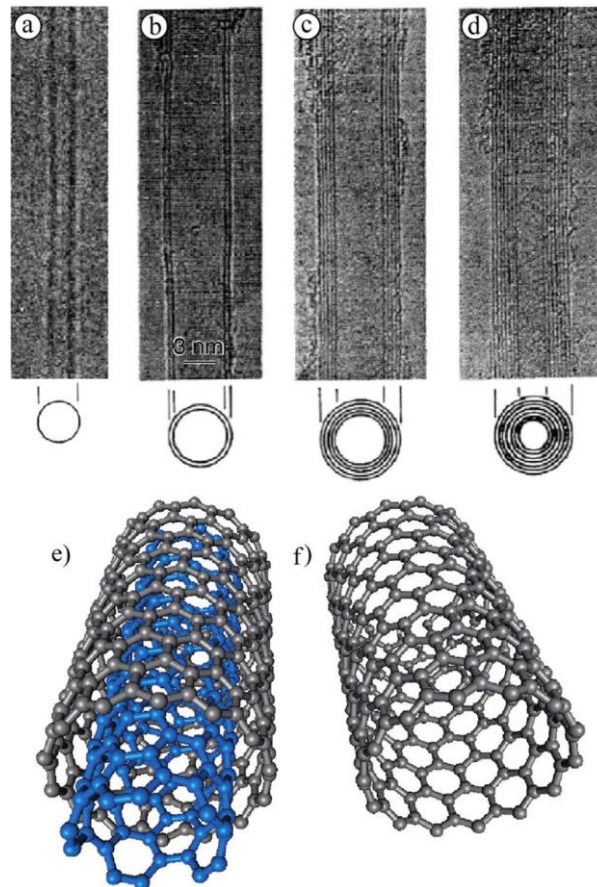
Fonte: SANTOS, 2010.

Em 1991, pouco depois da descoberta dos fulerenos, Sumio Iijima [IIJIMA, 1991], realizando estudos semelhantes àqueles realizados por Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley, descobriu uma nova família de formas elementares de carbono, os nanotubos de carbono. Foram utilizados eletrodos de grafite no processo de descarga por arco, em fluxo de argônio. Usando microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e difração de elétrons, observou-se que a exposição à descarga elétrica vaporizou os átomos do eletrodo de grafite e produziu o que ficou conhecido como nanotubos de carbono de paredes simples e nanotubos de carbono de paredes múltiplas. As imagens de TEM destes tipos de nanotubo, além de estruturas geradas em computador, estão ilustradas na Figura 7 [RIVANALDI, 2015].

Os NTC podem ser compreendidos como estruturas organizadas através do enrolamento de folhas de grafeno, resultando em várias estruturas tubulares, que diferem em comprimento, espessura, tipo de helicidade e número de camadas ou paredes. O fator espessura é característico do tamanho da partícula metálica, de forma que partículas muito pequenas produzem NTC com poucas paredes, podendo até produzir SWCNTs, enquanto que partículas maiores produzem exclusivamente MWCNTs. Além das estruturas comentadas, o CVD do metano também pode produzir nanofibras de resistência mecânica muito alta, sujeitas às características do catalisador e aos parâmetros experimentais aplicados [WALKER 1959]. As nanofibras de carbono (CNFs) podem ser entendidas como nanoestruturas cilíndricas com camadas de grafeno dispostas como cones, copos ou placas empilhadas [PHILIPPE, BRUNO, 2015]. A Figura 8 apresenta alguns tipos de

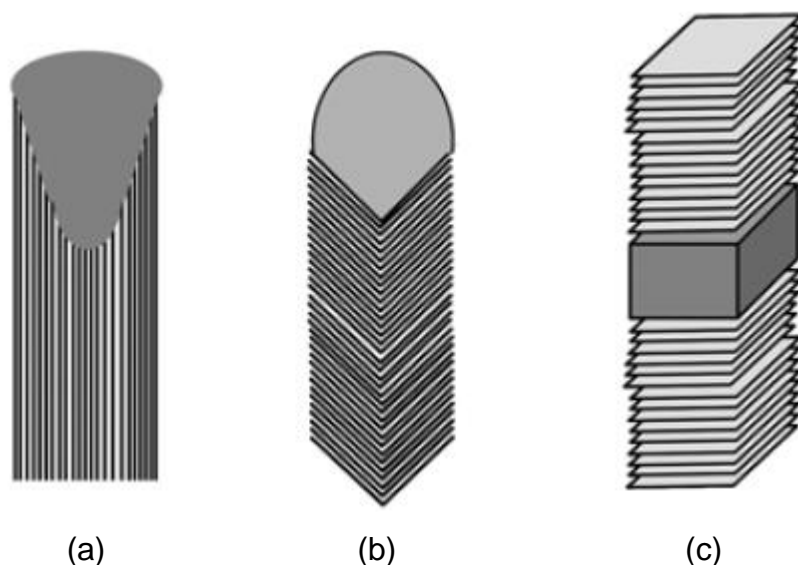
nanofibras que podem ser sintetizadas por CVD, a depender do catalisador e das condições reacionais.

Figura 7 - Imagens de MET para (a) nanotubo de carbono de parede simples, (b) nanotubo de carbono de parede dupla, e (c e d) nanotubo de carbono de paredes múltiplas. (e) Estruturas geradas em computador para um nanotubo de carbono de paredes múltiplas e (f) de parede simples.



Fonte: RIVANALDI, 2015

Figura 8 - Diferentes tipos de nanofibras que podem ser obtidas por CVD. (a) nanofibra tipo fita, (b) nanofibra tipo escama de peixe e (c) nanofibra tipo plaquetas.



Fonte: PHILIPPE S., BRUNO M., 2015.

2.6 Mecanismos de crescimento

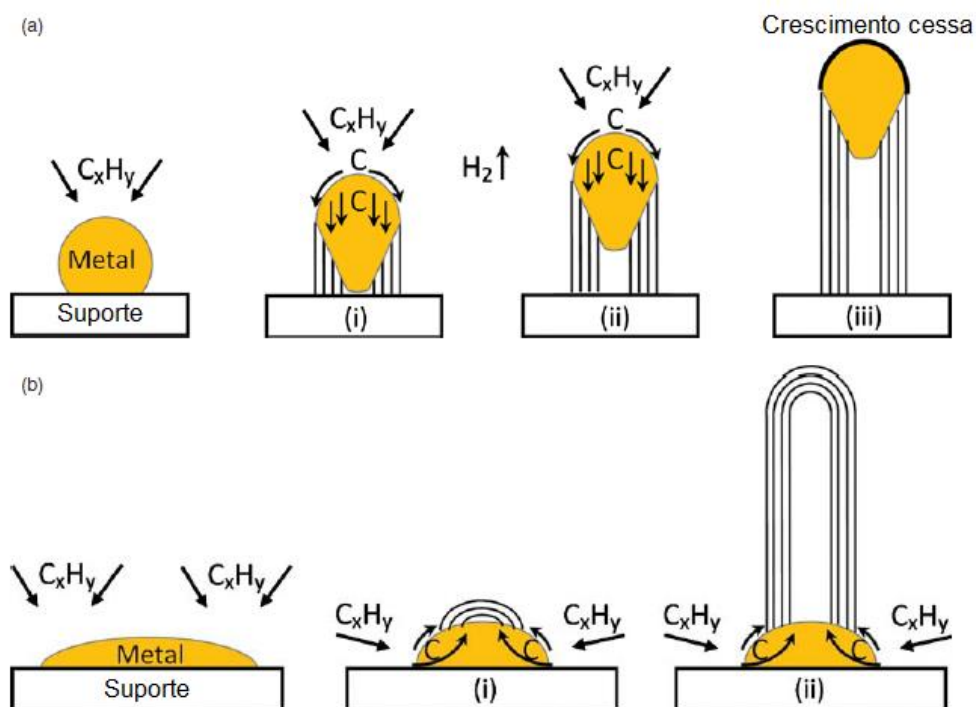
O mecanismo de crescimento dos NTC é tema de discussão em diversos grupos de pesquisa, entretanto até o presente momento não há uma proposta única para o mecanismo de crescimento dos NTC. Assim, quando o hidrocarboneto no estado de vapor entra em contato com a nanopartícula metálica em altas temperaturas, ocorre a decomposição do hidrocarboneto em espécies de carbono e hidrogênio. Os átomos de hidrogênio se combinam e são eliminados do sítio metálico na forma de moléculas de hidrogênio. O carbono se “dissolve” na superfície metálica e quando o limite de solubilidade na partícula metálica é atingido, o carbono precipita e se cristaliza sob a forma de uma rede cilíndrica energeticamente estável. Trimm [TRIMM, 1999] provou experimentalmente que existem dois tipos de nanocarbonos que são produzidos através do CVD, chamando-os de C_{α} e C_{β} . Os nanocarbonos do tipo C_{α} são muito mais reativos do que os carbonos C_{β} . O C_{β} é produzido quando o C_{α} acumula em quantidade excessiva, forçando a difusão do C_{α} através do catalisador para produzir os NTCs. Contudo, alguma porção de C_{β} restringe a difusão e eventualmente acumula e encapsula toda a superfície do catalisador, conduzindo à sua desativação. Os pesquisadores possuem pontos

de vista diferenciados em relação à qual força motriz que rege a difusão do carbono no catalisador. Uma das vertentes defende que a temperatura impulsiona a difusão de carbono [MUKUL, 2010], enquanto outros pesquisadores sugerem que o gradiente de concentração deve ser a força motriz [MUKUL, 2010]. A decomposição de hidrocarbonetos é um processo exotérmico, portanto, libera calor, e a cristalização do carbono é um processo endotérmico, portanto absorve calor. Esse gradiente de temperatura formado no interior da partícula metálica mantém o processo de nucleação [MUKUL, 2010].

São amplamente aceitos dois mecanismos de crescimento dos NTC via CVD. No primeiro caso (Figura 9.a), quando a interação da partícula metálica com o suporte catalítico é fraca, a formação do NTC pode ocorrer entre a partícula metálica e o suporte catalítico, e com conseqüente descolamento da partícula, deixando-a exposta, proporcionando um crescimento contínuo que se encerra quando o carbono depositado encapsula a partícula metálica. Esse modelo é conhecido como “*tip-growth*”, ou crescimento pela ponta [MUKUL, 2010].

No segundo caso (Figura 9.b), a interação da partícula metálica com o suporte catalítico é forte. A precipitação ocorre em cima da partícula metálica. Inicialmente, o carbono é cristalizado na forma de uma cúpula hemisférica (a rede fechada de carbono mais favorável em nanopartículas esféricas) que então cresce na forma de cilindro. A deposição subsequente de NTC se dará sobre a região inferior periférica do metal, e o crescimento continuará até que essa região periférica inferior seja desativada por deposição de coque ou por nucleação. Esse tipo de crescimento do nanotubo de carbono é conhecido como “*root-growth*” [MUKUL, 2010].

Figura 9 - Mecanismo de crescimento dos NTC. (a) Tip-growth (b) Root-growth.



Fonte: KUMAR, 2010.

O estudo realizado por Guevara e colaboradores [GUEVARA et al, 2010] revelou uma variedade de formação de estruturas de nanocarbono sobre nanocatalisadores à base de Ni, incluindo nanocarbonos do tipo “*mouth filled*”, em formato de pêra e formato “*fish-bone*”, além de NTC com extremidade aberta, com extremidade fechada e com partículas de Ni incorporadas.

A formação de nanotubo de carbono de paredes simples (SWCNT, do inglês *single-walled carbono nanotubes*) ou nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbono nanotubes*) é governada principalmente pelo tamanho da partícula metálica no catalisador. De modo geral, quando o tamanho da partícula é de poucos nanômetros, formar-se-ão SWCNT, e quando o tamanho da partícula for de algumas dezenas de nanômetros, formar-se-ão MWCNT [MUKUL, 2010]. Admite-se que, de acordo com a literatura, esse seria o principal fator que governa o tipo de NTC formado, entretanto não se pode deixar de citar outros fatores responsáveis pelo tipo de produto formado, como: a atividade dos sítios ativos e da estrutura, das propriedades texturais e do tamanho das partículas metálicas impregnadas

no catalisador, da natureza do suporte e das condições operacionais, incluindo a concentração do metano e taxa de fluxo de alimentação [MUKUL, 2010].

As surpreendentes propriedades físico-químicas dos CNTs, incluindo alta resistência axial, extrema rigidez, propriedades eletrônicas únicas e alta estabilidade térmica, podem ser atribuídas à sua distintiva ligação carbono-carbono sp^2 . Além de NTC, o CVD do metano também produz nanocarbono na forma de nanofibras [MUKUL, 2010]. As nanofibras de carbono produzidas (NFCs) têm grande potencial de aplicação devido às suas propriedades exclusivas, tais como alta tenacidade, alta resistência mecânica, alta condutividade, propriedades metálicas e semicondutoras e elevada área superficial específica, podendo constituir estruturas macroporosas ou mesoporosas [MUKUL, 2010].

Ao mesmo tempo que se deseja a formação de estruturas nanométricas de carbono, a deposição de nanopartículas de carbono nos sítios reacionais do catalisador é um grande desafio a ser considerado no processo de CVD, que encapsulam e isolam a fase ativa do meio de reação, resultando na desativação completa do catalisadores com o passar do tempo.

Anos de estudos sobre a síntese de NTCs verificaram que a técnica de CVD a partir de hidrocarbonetos é muito adaptável para síntese em larga escala [PHILIPPE S., BRUNO M., 2015]. Além disso, o CVD aumenta a quantidade significativa de NTCs a baixo custo, juntamente com a produção de hidrogênio livre de CO_x , a temperaturas baixas na presença de catalisadores e à temperaturas na faixa de 1200 °C na ausência de catalisador [PHILIPPE S., BRUNO M., 2015]. Apesar da alta qualidade dos NTCs produzidos através da técnica de descarga de arco e ablação a laser, sua adequação à escala industrial é inadequada devido ao fato de exigir elevadas temperaturas reacionais, entre 1200 e 3000 °C.

Capítulo 3

Objetivos

3 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

Obtenção da alumina e catalisadores metal-suportados pelo método Pechini utilizando glicerol como agente quelante.

Objetivos específicos:

- Analisar a utilização do glicerol no método Pechini e realizar caracterização físico-química da alumina e dos catalisadores.
 - I. Avaliar a proporção AC:Gly e Al:Gly;
 - II. Realizar análises de BET, para determinar as características texturais do material;
 - III. Realizar análises de difração de raios-X, para verificar as diferentes fases presentes no catalisador;
 - IV. Realizar imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET), para análise morfológica.
- Testes catalíticos frente a reação de decomposição catalítica do metano
- Caracterização do carbono depositado no leito catalítico
 - I. Realizar imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para análise morfológica;
 - II. Realizar análises termogravimétricas, para quantificação e identificação do tipo de carbono formado.

Capítulo 4
Metodologia

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese da Al_2O_3 pelo método Pechini

A uma solução de nitrato de alumínio (Dinâmica – Química contemporânea Ltda) em 50 mL de água destilada, adicionou-se ácido cítrico (AC) (Dinâmica – Química contemporânea Ltda) dissolvido em 50 mL de etanol (Dinâmica – Química contemporânea Ltda). A solução foi mantida sob agitação e aquecimento a 50 °C por 20 min. Em seguida diferentes volumes de solução de glicerol com concentração constante foram adicionados, nas proporções molares ácido cítrico:glicerol (AC:Gly) de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4. Aumentou-se a temperatura para 100 °C para a formação da resina polimérica, seguido de secagem a 250 °C/1h, maceração e calcinação a 750 e 850 °C. Na variação da proporção molar do Alumínio:Glicerol (Al:Gly) utilizou-se Al:Gly nas proporções molares 0,25:1, 0,5:1 e 1:1, variando-se a concentração do precursor do alumínio. As amostras foram denominadas de acordo com a proporção AC:Gly, Al:Gly e a temperatura de calcinação definida pelas análises termogravimétricas, que variou entre 750 e 850°, Quadro 1.

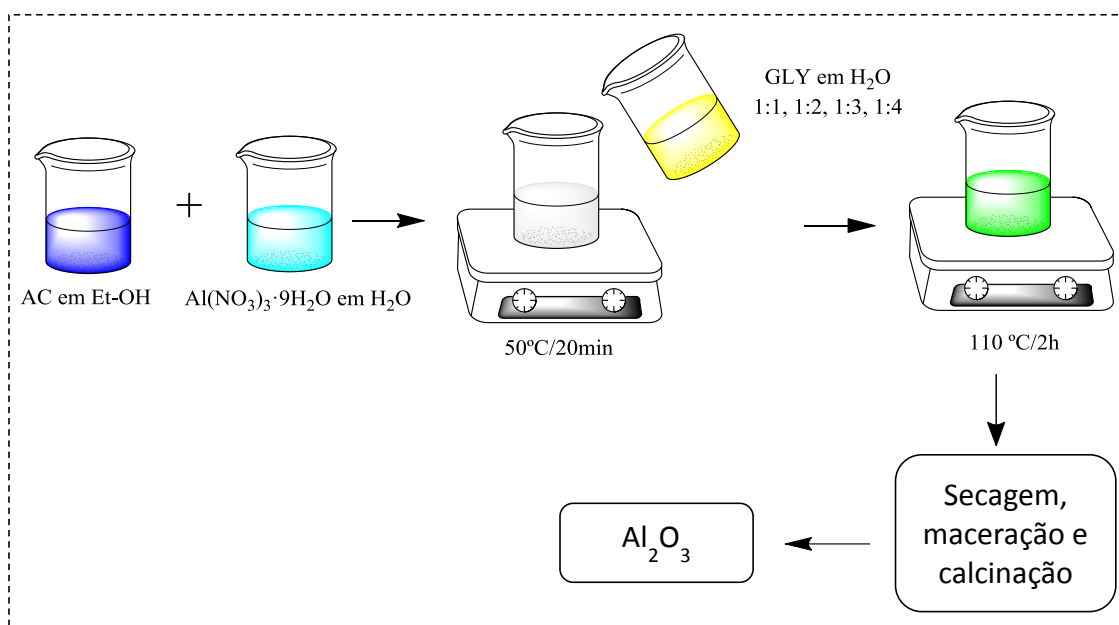
Quadro 1 - Nomenclatura das amostras e proporções entre os reagentes que foram analisadas nesse trabalho.

Amostra	Proporção Molar	
	AC:Gly	Al:Gly
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_1750$	1:1	0,5:1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_2750$	1:2	0,5:2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_3750$	1:3	0,5:3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_4750$	1:4	0,5:4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_1850$	1:1	0,5:1
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_2850$	1:2	0,5:2
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_3850$	1:3	0,5:3
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_4850$	1:4	0,5:4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$	1:4	0,25:4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,5}^*$	1:4	0,5:4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_1$	1:4	1:4

*Para melhor compreensão na discussão da variação Al:Gly a amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_4850$ será denominada de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,5}$, como proposto acima.

Fonte: AUTOR, 2017

Figura 10 - Representação esquemática do processo de síntese da alumina.



Fonte: AUTOR, 2017

4.2 Caracterização dos materiais obtidos nesse trabalho

Os materiais obtidos foram caracterizados por análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K, Difração de Raios-X (DRX), Redução a Temperatura Programada (TPR), Espectroscopia Raman, Análises Termogravimétricas e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET), cujas metodologias estão descritas abaixo:

- As análises de adsorção/dessorção de N₂ a 77K foram realizadas no equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments. Utilizou-se 100 mg de catalisador previamente tratados sob vácuo a temperatura de 200 °C por 3 horas, seguido da obtenção das isotermas. Os cálculos das áreas específicas foram obtidos pelo método BET e o diâmetro de poros pelo método BJH [TELLER, 1938; HALENDA, 1951].
- As análises de Raios-X foram realizadas no equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 com fonte de radiação de CuK α, com voltagem de 30 Kv, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 15-100 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com passo de 0,02 graus.

- As análises de TPR foram realizadas no equipamento CHEMBET-3000 da Quantachrome Instruments. Foram utilizados 50 mg de catalisador, previamente tratados sob fluxo de N₂ a temperatura de 150°C por 1 hora. Após o resfriamento, iniciou-se a passagem de N₂:H₂ (5% de H₂) com aquecimento no sistema até 950 °C e taxa de aquecimento de 20 °C/min.
- Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw inVia Raman Microscope com laser RL 633 Renishaw Class 3B He-Ne Laser, com comprimento de onda de 632,8nm.
- As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA-50, sob atmosfera de nitrogênio na faixa de temperatura de 25 a 900°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.
- As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram realizadas no microscópio eletrônico de transmissão FEI de 200kV, modelo Tecnai20, emissor LAB6 ou W, módulo EDAX, tomografia Xplore3D, suporte de aquecimento controlado (CETENE). As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Shimadzu de 15kV, modelo SSX-550 Superscan, com filamento de tungstênio. As amostras receberam recobrimento com ouro em plasma de argônio.

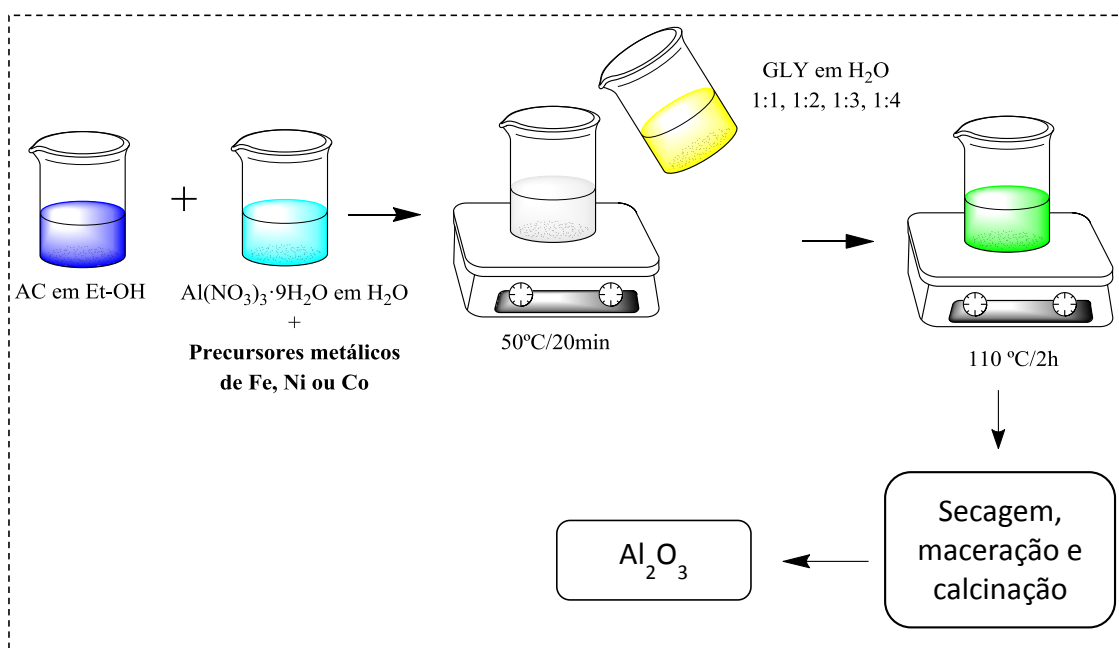
4.3 Síntese dos catalisadores M-Al₂O₃

A síntese dos catalisadores foi realizada em uma ou duas etapas. Para o processo em uma etapa, obteve-se concomitantemente o catalisador e o suporte pelo método Pechini. Já para o processo em duas etapas, obteve-se inicialmente a Al₂O₃ pelo método Pechini [PECHINI, 1967], seguido da impregnação úmida dos metais.

- Processo em uma etapa:
 - (i) Preparou-se uma solução de ácido cítrico (AC), adicionando-se 4,2334g de AC em 50 mL de etanol, e uma outra solução contendo nitratos dos precursores metálicos Fe, Ni ou Co. Para tal, foram adicionados 3,7559 g de nitrato de alumínio (Nit-Al) e 10 ou 20 % em massa dos precursores metálicos em 50 ml de água destilada. As

duas soluções foram misturadas e aquecidas a 50 °C por 20 minutos sob agitação magnética. Em seguida adicionou-se a solução de glicerina, formada pela dissolução de 7,3708 g de glicerina em 40 mL de água destilada e aumentou-se a temperatura para 100 °C até a formação da resina. O material foi seco e calcinado ao ar à 850 °C por 4h. Os catalisadores foram denominados $Mx-yAl_2O_3$, onde M é o metal (Fe, Ni ou Co), x é a percentagem do metal em relação a massa do suporte (10 ou 20 %) e y é o número de etapas da síntese do catalisador (1 ou 2).

Figura 11 - Representação esquemática do processo de síntese em uma etapa.

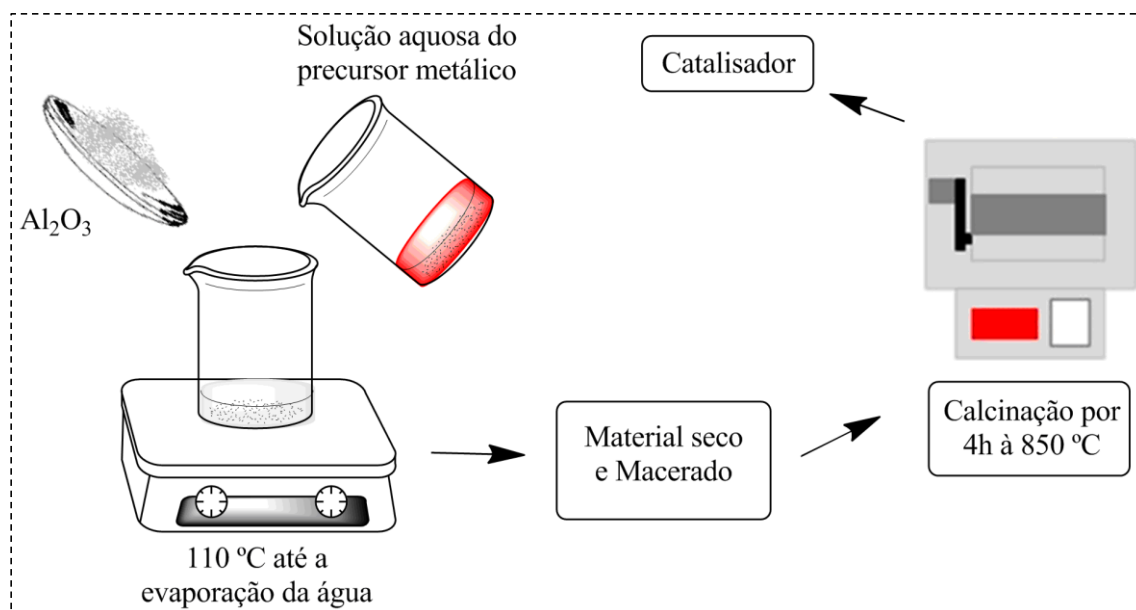


Fonte: AUTOR, 2017

- Processo em duas etapas:
 - (i) Primeira etapa: a primeira etapa corresponde a síntese da alumina, portanto segue conforme a Figura 10, já apresentada.
 - (ii) Segunda etapa: a alumina obtida na etapa anterior foi submetida a impregnação úmida por 2 horas sob agitação. Utilizaram-se soluções contendo o precursor metálico na proporção 10 e 20 % em massa. O material foi seco e calcinado ao ar por 4 h. Os catalisadores foram denominados $Mx-yAl_2O_3$, onde M é o metal (Fe, Ni ou Co), x é a

percentagem de metal ancorado no suporte (10 ou 20 %) e y é o número de etapas da síntese do catalisador (1 ou 2).

Figura 12 - Representação esquemática do processo de síntese em duas etapas - segunda etapa.



Fonte: AUTOR, 2017

Abaixo segue um quadro apresentando os catalisadores sintetizados nesse trabalho.

Quadro 2 - Nomenclatura dos catalisadores sintetizados nesse trabalho.

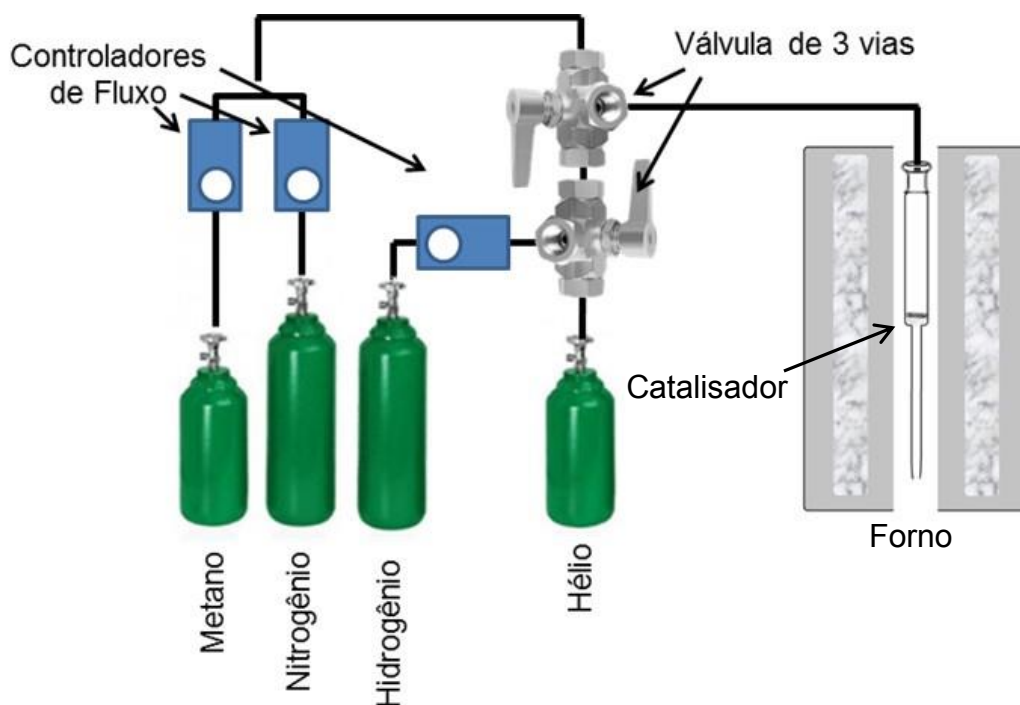
Metal	Catalisador
Ferro	$\text{Fe10-1Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Fe10-2Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Fe20-1Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Fe20-2Al}_2\text{O}_3$
Níquel	$\text{Ni20-1Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Ni20-2Al}_2\text{O}_3$
Cobalto	$\text{Co20-1Al}_2\text{O}_3$
	$\text{Co20-2Al}_2\text{O}_3$

Fonte: AUTOR, 2017

4.4 Reação de decomposição catalítica do metano - CVD

As reações de CVD do metano foram conduzidas entre 500 e 900 °C, num reator tubular vertical de quartzo, de leito fixo, Fig. 12. Inicialmente 50 mg de catalisador foi reduzido durante 1 hora entre 600 e 950 °C (de acordo com a temperatura de redução do catalisador, TPR), com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob fluxo de H₂. Após a redução, o H₂ foi substituído por N₂ para seleção da temperatura reacional. Ao alcançar a temperatura reacional, o N₂ foi substituído pela mistura de N₂:CH₄ (6:1) com fluxo de 35 mL/min deixado em contato com o catalisador durante 30 minutos. Após os testes catalíticos, os catalisadores foram caracterizados a fim de obter informações sobre a presença do depósito de carbono e consequente conversão do metano. A Tabela 2 apresenta as reações de todos os catalisadores e as temperaturas de redução e reação empregadas.

Figura 13 - Esquema para reação de CVD.



Fonte: AUTOR, 2017

Tabela 2 - Condições reacionais para os catalisadores nesse trabalho.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Temperatura de reação (°C)
Fe10-1Al₂O₃	750	
Fe10-2Al₂O₃	900	
Fe20-1Al₂O₃	750	
Fe20-2Al₂O₃	600	
Ni20-1Al₂O₃	850	
	950	500, 600, 700 e 800
Ni20-2Al₂O₃	750	
	950	
Co20-1Al₂O₃	850	
	950	
Co20-2Al₂O₃	800	
	950	

Fonte: AUTOR, 2017

Para o cálculo da conversão do metano utilizou-se cálculos estequiométricos. A porcentagem de metano convertida em materiais gráficos foi obtida admitindo-se os valores abaixo:

Volume de metano injetado no sistema = 0,150L, temperatura ambiente = 298 K, pressão ambiente = 1 atm, constante universal dos gases = 0,082 atm L · K⁻¹mol⁻¹.

Aplicando-se a equação de Clayperon, obteve-se o número de mols de CH₄.

$$PV = nRT \quad \text{Eq. 2}$$

$$n = 6,13 \cdot 10^{-3} \text{ mol de } CH_4, \text{ equivalente a } m = 7,36 \cdot 10^{-2} \text{ g de C}$$

Assim, utilizando os dados de massa de carbono depositada no leito catalítico após a reação de CVD do metano, determinada pela análise termogravimétrica, tem-se a porcentagem de conversão do metano.

$$\frac{m(g) \text{ de } C \text{ total em contato com o catalisador}}{m(g) \text{ do } C \text{ na superfície do leito catalítico após o CVD}} = \frac{100 \%}{X}$$

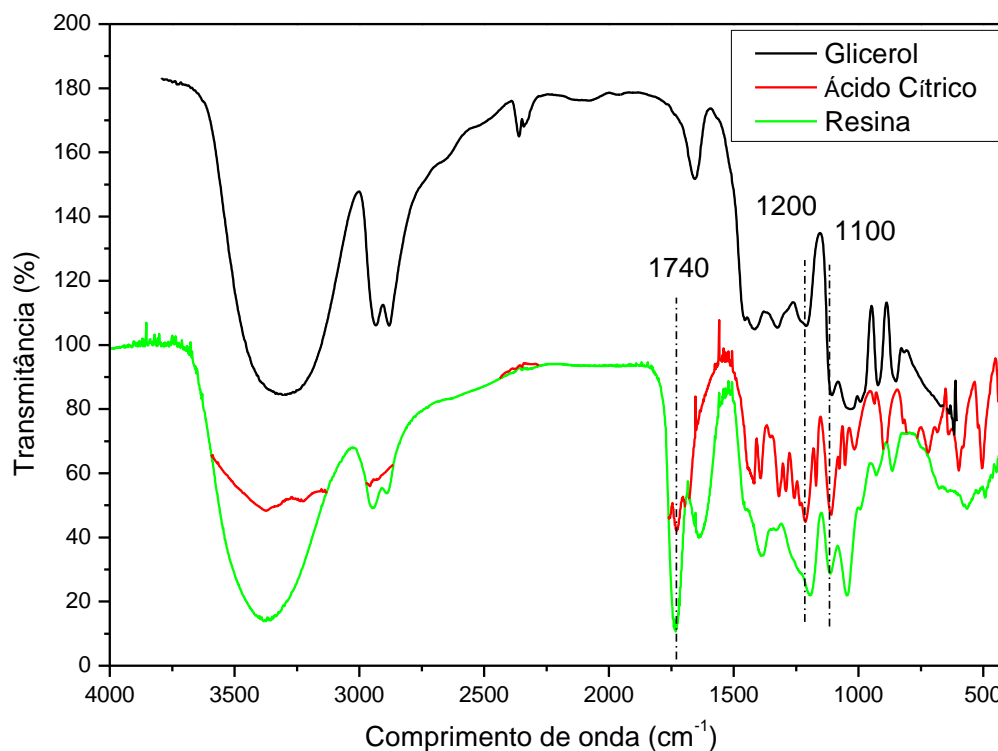
Capítulo 5
Resultados e Discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Suporte

Para confirmar a síntese da resina e a reação de poliesterificação, os materiais precursores e a resina formada na proporção AC:Gly:Al de 1:4:0,25 foram submetidos a análises de espectroscopia na região do infravermelho (Figura 14) antes das etapas de secagem e calcinação. Os espectros de FTIR do glicerol e do ácido cítrico foram obtidos a partir de amostras em laboratório e foram comparados com os padrões do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia [NIST, 2016]. Espera-se que a reação de policondensação entre o ácido cítrico e o glicerol em temperaturas acima de 100 °C promova a formação de um poliéster, que forma uma longa cadeia polimérica e pode ser facilmente identificado através da análise das bandas do grupo éster. A banda em 1740 cm^{-1} está relacionada ao alongamento assimétrico $\nu\text{C=O}$ e as bandas em 1100 e 1200 cm^{-1} são referentes ao alongamento de ligação C-O-C simétrico e assimétrico, indicando, assim, a presença da função éster.

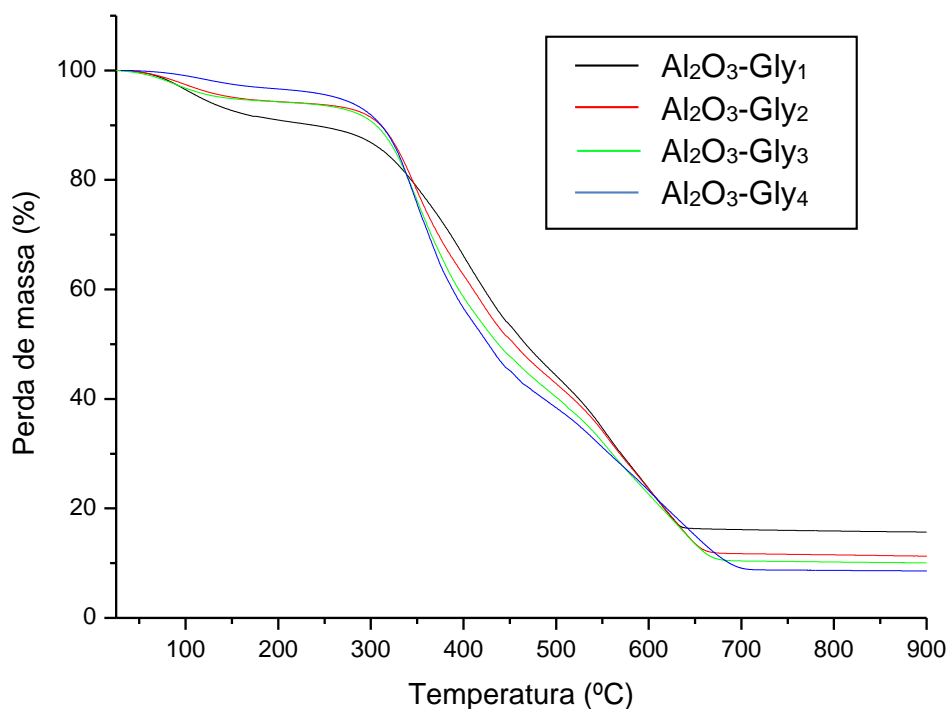
Figura 14 - Espectros de FTIR do produto antes das etapas de secagem e calcinação.



Fonte: AUTOR, 2016

As aluminas sintetizadas foram submetidas a análises termogravimétricas (TG) após a etapa de secagem à 250 °C, Figura 15, com o intuito de analisar a temperatura de calcinação das amostras e minimizar a os processos de sinterização. Observou-se, inicialmente, perda de água até 150 °C. A perda da matéria orgânica referente à matriz polimérica formada na reação de policondensação foi observada entre as temperaturas de 250 e 750°C para todos os catalisadores. Observa-se perda de massa total entre 85 e 90%.

Figura 15 - Perda de massa para as amostras sintetizadas, após secagem e sem calcinação.

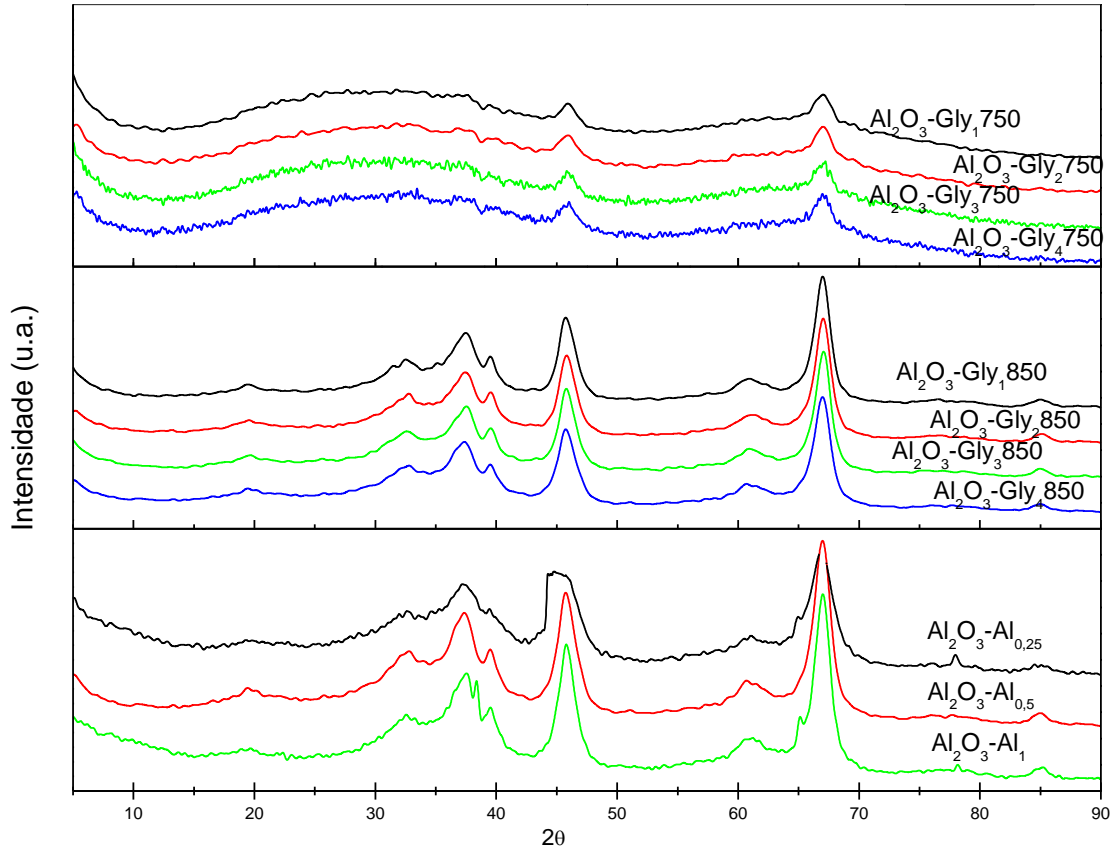


Fonte: AUTOR, 2016

Nos difratogramas de Raios-X das aluminas sintetizadas, Figuras 16.a e 16.b, estão presentes os picos associadas a γ -Al₂O₃, sinais $2\theta = 31, 37.7, 45.8, 61.3$ e 66.7 [WU, 2012]. As amostras calcinadas a 750 °C apresentaram picos alargados, indicativo de materiais com baixa cristalinidade ou com cristalitos em escala nanométrica [YARIPOUR, 2015; MOKHNACHUK, 2007]. Ao aumentar a temperatura de calcinação para 850 °C os picos ficaram mais evidentes, devido ao processo de sinterização ou cristalinidade. A variação Al:Gly, Figura 16c, não proporcionou variação na fase da alumina obtida. As

amostras apresentaram diâmetro médio do cristalito em torno de 6 nm, calculados a partir da equação de Scherrer, descrita à seguir, utilizando-se o sinal em 66,9°, plano 440 da γ -alumina [PATTERSON, 1939].

Figura 16 - Difratogramas de Raios-X das amostras calcinadas a (a) 750 °C, (b) 850 °C e (c) das amostras com variação da proporção Al:Gly.



Fonte: AUTOR, 2016

Equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Onde:

D - diâmetro médio das partículas

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

λ - comprimento de onda da radiação eletromagnética

θ - ângulo de difração

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

Através das isotermas de adsorção e dessorção física de N₂ à 77 K foram determinadas as áreas superficiais específicas por BET (Tabela 3), e a distribuição do diâmetro médio dos poros por BJH. As isotermas das amostras foram similares, portanto estão representadas pela isoterma da amostra Al₂O₃-Gly₄850 (Figura 17.a). As isotermas apresentaram o perfil característico de materiais mesoporosos, tipo V [TEIXEIRA, 2001], histerese tipo H2, característica de poros interligados com estrangulações e em forma de garrafa, (Figura 17.b) e valores de área superficial específica entre 45 m²/g e 165 m²/g. As demais isotermas encontram-se em um apêndice no final desta tese.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras, dados das análises de adsorção e dessorção de N₂ a 77K.

Amostra	Razão molar		Área superficial (m ² /g)
	AC:Gly	Al:Gly	
Al ₂ O ₃ -Gly ₁ 750	1:1	0,5:1	45
Al ₂ O ₃ -Gly ₂ 750	1:2	0,5:2	60
Al ₂ O ₃ -Gly ₃ 750	1:3	0,5:3	80
Al ₂ O ₃ -Gly ₄ 750	1:4	0,5:4	95
Al ₂ O ₃ -Gly ₁ 850	1:1	0,5:1	45
Al ₂ O ₃ -Gly ₂ 850	1:2	0,5:2	50
Al ₂ O ₃ -Gly ₃ 850	1:3	0,5:3	60
Al ₂ O ₃ -Gly ₄ 850	1:4	0,5:4	70
Al ₂ O ₃ -Al _{0,25}	1:4	0,25:4	165
Al ₂ O ₃ -Al _{0,5} *	1:4	0,5:4	70
Al ₂ O ₃ -Al ₁	1:4	1:4	65

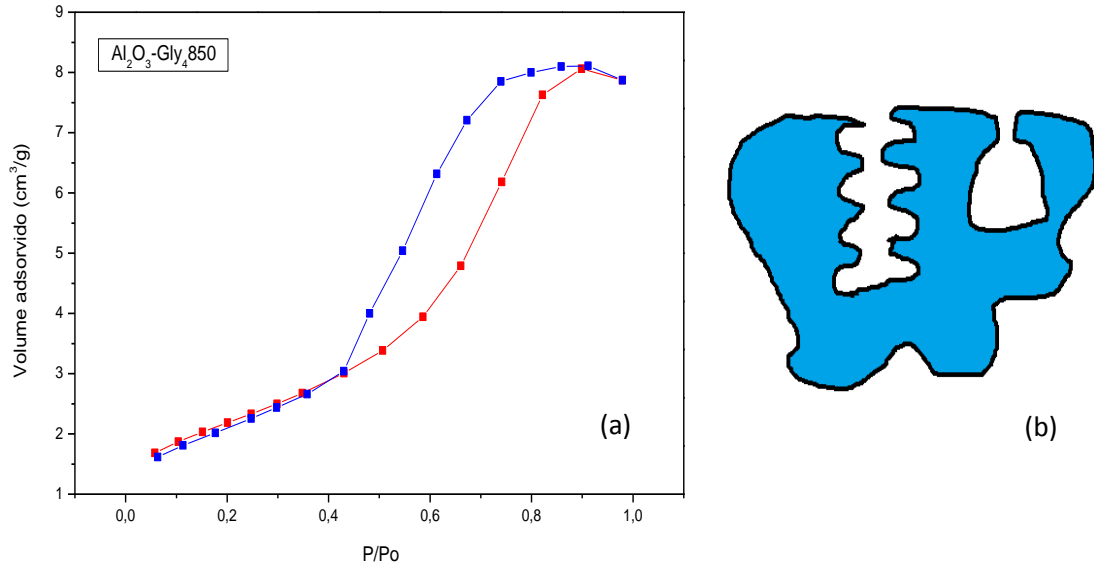
*Para melhor compreensão na discussão da variação Al:Gly a amostra a Al₂O₃-Gly₄850 foi denominada de Al₂O₃-Al_{0,5}.

Fonte: AUTOR, 2017

As análises de distribuição de diâmetro médio dos poros, Figura 18, BJH, indicaram que as aluminas calcinadas a 850 °C apresentaram, em média, densidade de poros de maior tamanho quando comparadas às aluminas calcinadas a 750 °C. As aluminas calcinadas a 750 °C apresentaram diâmetro de poros de até 92 Å, enquanto que as aluminas calcinadas à 850 °C apresentaram diâmetro de poros de até 105 Å. Tal observação comprova a presença de processos de sinterização que proporcionaram o aglomeramento

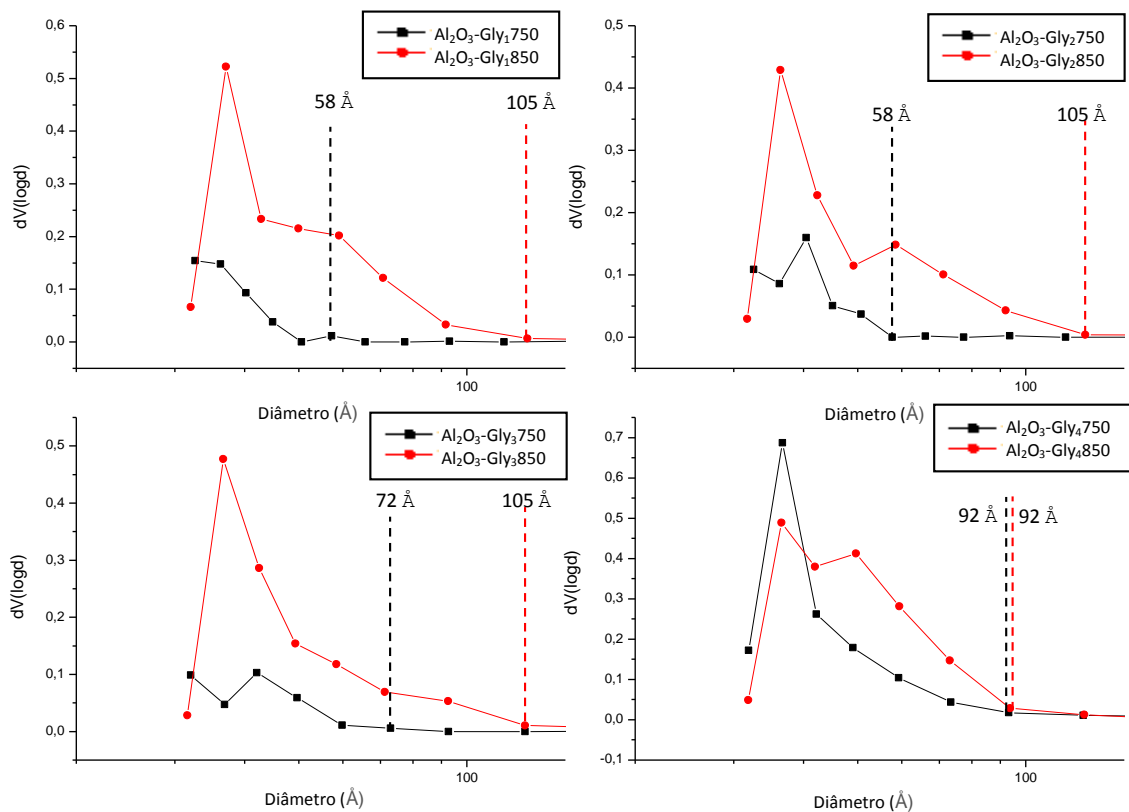
das partículas, o que ocasiona no aumento dos poros. As amostras apresentaram diâmetro médio dos poros entre 32 e 40 Å.

Figura 17 - (a) Perfil da isoterma da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gly}_4850$, semelhante a todas as aluminas deste trabalho e (b) modelo de poro característico de Histerese tipo 2. Poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações.



Fonte: AUTOR, 2016

Figura 18 - Distribuição de diâmetro médio de poros das aluminas calcinadas a 750 °C e 850 °C.

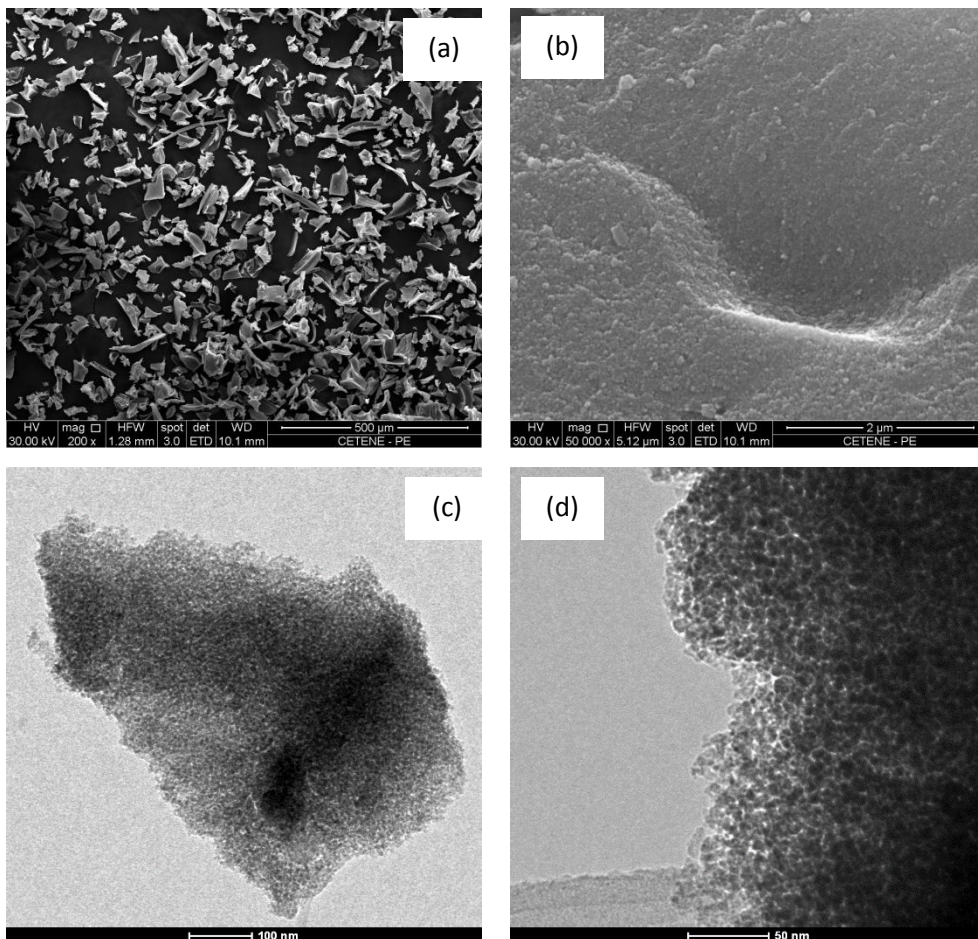


Fonte: AUTOR, 2016

Em relação à variação AC:Gly, observou-se que quanto maior a quantidade de glicerol, maior a área superficial específica da amostra, fato associado a maior carga residual de carbono e que após a etapa de calcinação promove a formação dos poros elevando a área superficial. E para a variação Al:Gly, observou-se que o aumento da concentração do Al resulta em diminuição da área superficial específica e aumento no tamanho dos cristalitos para 7 nm. Vale ressaltar que trabalhos reportados na literatura utilizando o etilenoglicol no método Pechini também obtiveram valores de área superficial similares ao da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$, [ZAKI, 2012; MÉNDEZ, 2010; VALDERRUTEN, 2015].

Nas análises de MEV e MET da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$, Figura 19, observou-se que o material apresentou grãos aglomerados, compostos por partículas com aproximadamente 4 nm de diâmetro.

Figura 19 - Micrografias de MEV e MET da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$. Imagens de MEV (a) e (b) e Imagens de MET (c) e (d).



Fonte: AUTOR, 2016

Após a síntese do suporte em suas condições otimizadas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_{0,25}$), decidiu-se realizar a síntese dos catalisadores. Inicialmente, sintetizou-se o catalisador em uma etapa, a partir da adição dos metais Fe, Ni e Co em 10 e 20 % (m/m) juntamente com o nitrato de alumínio utilizado na síntese do suporte. Em um segundo momento, submeteu-se a alumina sintetizada à impregnação úmida dos metais Fe, Ni e Co, em 10 e 20 % (m/m) para a síntese em duas etapas. Os catalisadores assim obtidos foram submetidos a reação de CVD e tanto a conversão do metano e subsequente formação de hidrogênio quanto a formação dos NTC foram mensuradas.

5.2 Caracterização dos Catalisadores

5.2.1 Área Superficial Específica, Diâmetro Médio e Volume de Poros

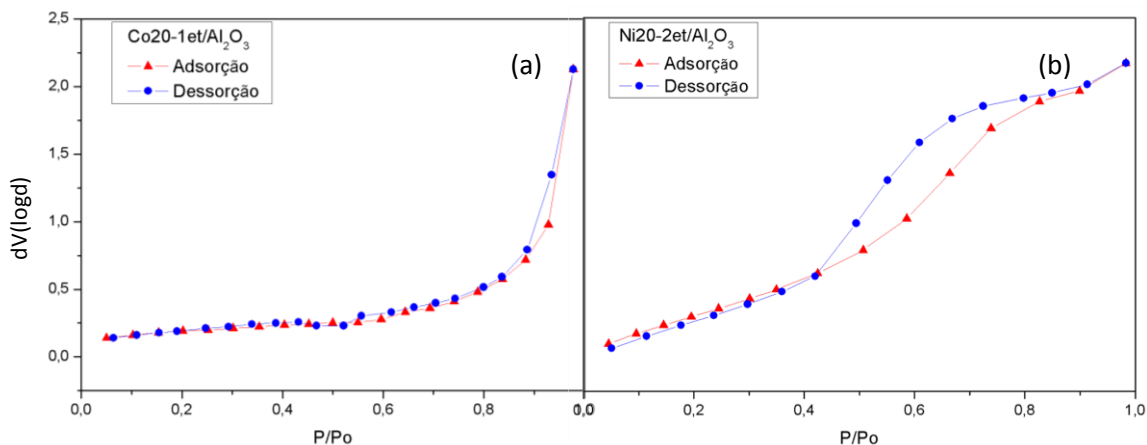
Os catalisadores sintetizados em 1 e 2 etapas apresentaram isotermas conforme a Figura 18. Todos os catalisadores sintetizados em 1 etapa e com 20 % de metal, apresentaram isotermas com perfil característico de sólidos não porosos ou microporosos, de acordo com Teixeira, 2001 (Tipo III, IUPAC [TEIXEIRA, 2001]) (Figura 20a). Os demais catalisadores apresentaram (Figura 20b) perfis de isotermas característicos de materiais mesoporosos (tipo V, IUPAC [TEIXEIRA, 2001]), apresentando histerese tipo H2 sugerindo a formação de poros na forma de gargalo estreito e com corpo largo (Figura 17b) [MONSON, 2012]. Os catalisadores apresentaram áreas superficiais específicas entre $30 \text{ m}^2/\text{g}$ e $180 \text{ m}^2/\text{g}$ com volume de poros entre $0,134$ e $0,345 \text{ m}^3/\text{g}$, Tabela 4. Observou-se, Figura 20 a e b, que a síntese em 1 etapa provocou a formação de um perfil de isoterma diferente da síntese em 2 etapas. Tal observação denota a importância do método de síntese e sua influência no material final obtido. O maior valor de área para os catalisadores sintetizados em 1 etapa com 20 % de metal foi de $60 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto que a síntese em duas etapas apresentou área superficial específica de até $180 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 4 - Área Específica e Volume de Poros dos catalisadores, BET e BJH.

Catalisador	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)
Fe10-1Al ₂ O ₃	95	0.298
Fe10-2Al ₂ O ₃	180	0.227
Fe20-1Al ₂ O ₃	40	0.345
Fe20-2Al ₂ O ₃	175	0.069
Ni20-1Al ₂ O ₃	60	0.210
Ni20-2Al ₂ O ₃	85	0.134
Co20-1Al ₂ O ₃	30	0.166
Co20-2Al ₂ O ₃	125	0.189

Fonte: AUTOR, 2016.

Figura 20 - Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 77K do catalisador (a) Co20-1et/Al₂O₃ representando os catalisadores obtidos em 1 etapa e (b) Ni20-2et/Al₂O₃ representando os catalisadores em 2 etapas.

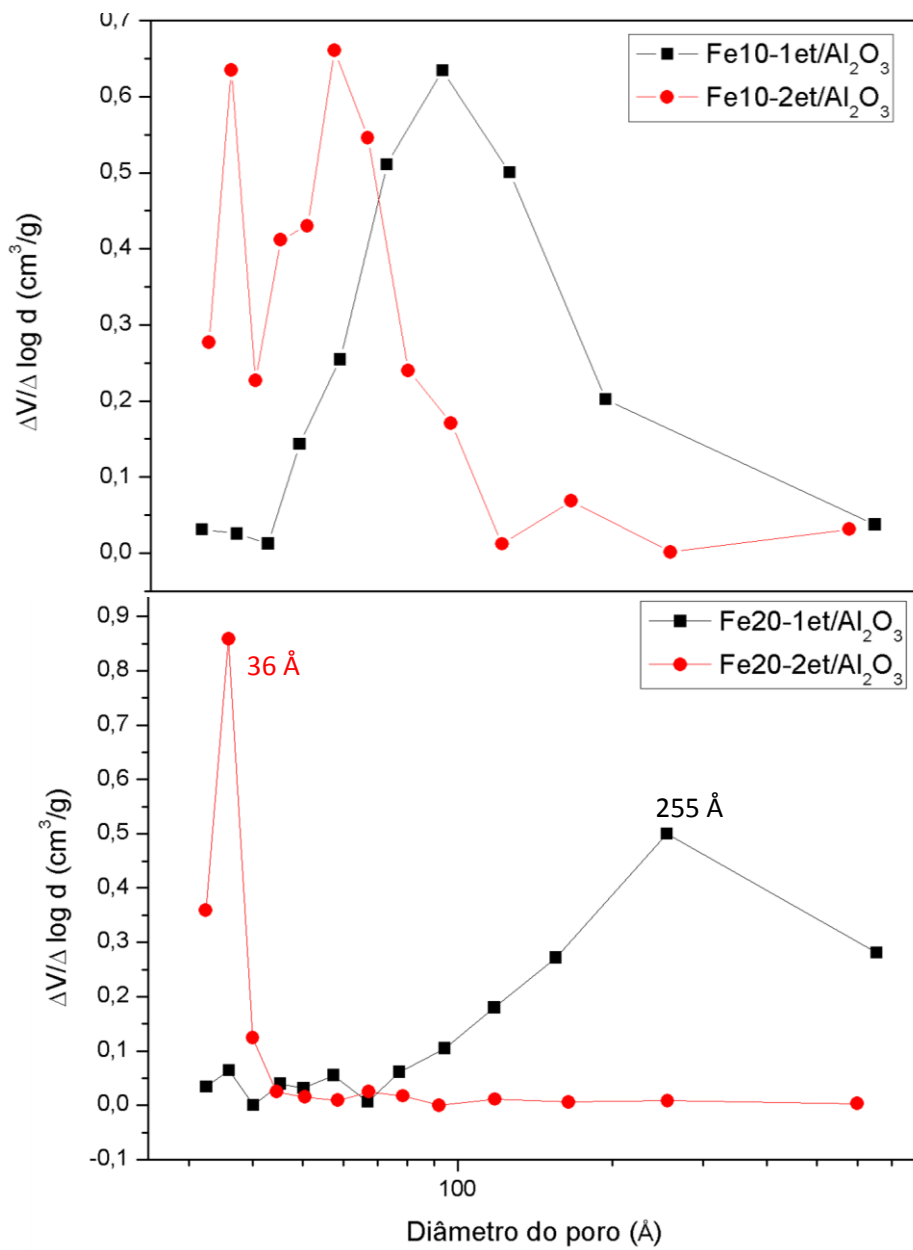


Fonte: AUTOR, 2016.

Através da distribuição do diâmetro médio dos poros, Figuras 21 e 22, BJH, observou-se que a síntese em 1 etapa proporcionou a formação de uma grande quantidade de poros com diâmetro variando de 100 a 600 Å, quando comparada com a síntese em 2 etapas, cujas razões serão discutidas posteriormente no DRX. Em relação ao estudo da variação da concentração de metal no catalisador, pôde-se observar que quando se compara o catalisador

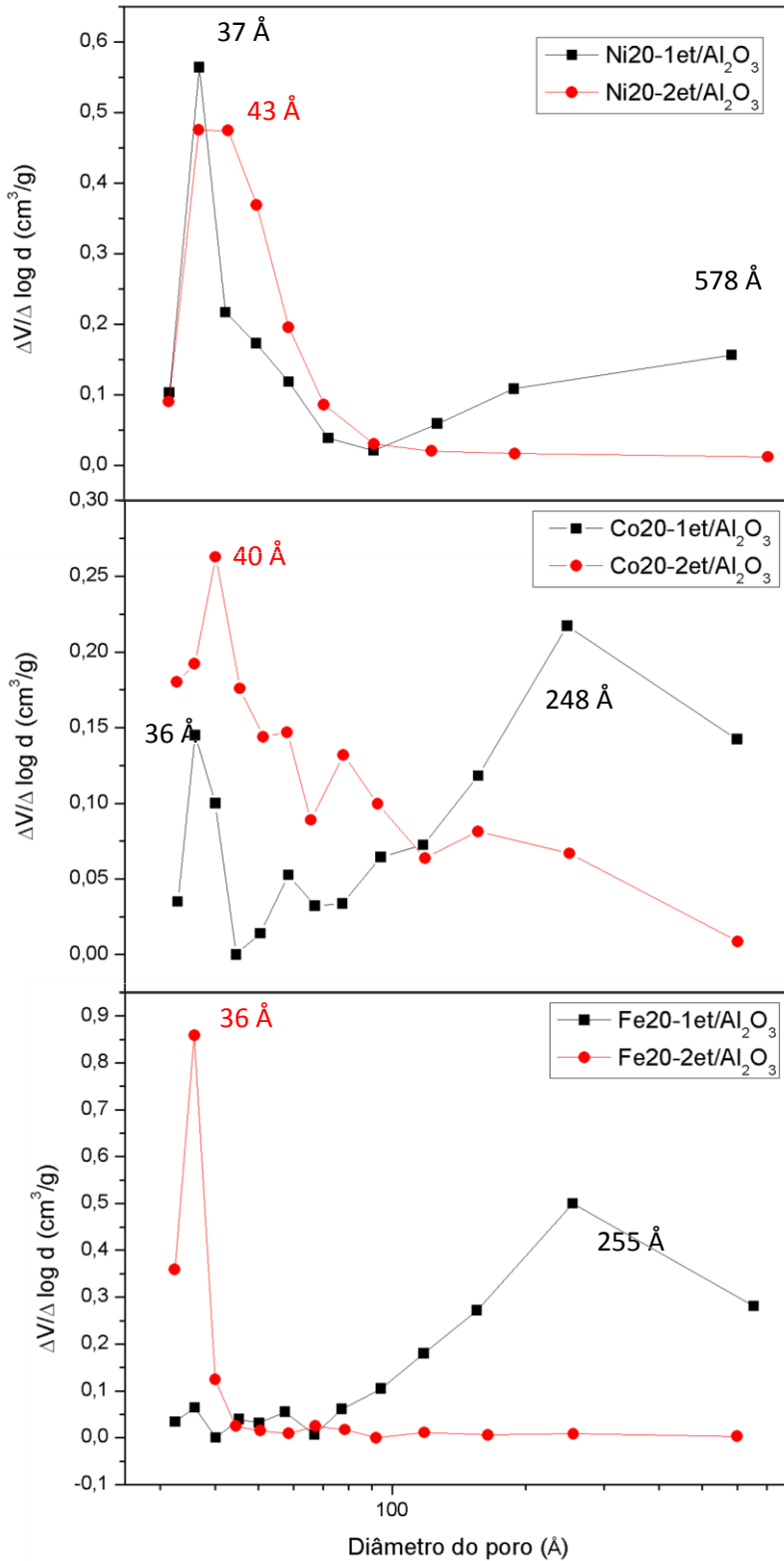
Fe10-2Al₂O₃ com o catalisador Fe20-2Al₂O₃, ocorreu uma redução no diâmetro médio de poros. O catalisador Fe20-2Al₂O₃ apresentou quase que exclusivamente poros com 36 Å de diâmetro, enquanto que o catalisador Fe10-2/Al₂O₃ apresentou poros com diâmetros variáveis, alcançando até cerca de 100 Å de diâmetro. Entretanto, o mesmo efeito não se repetiu nos catalisadores sintetizados em 1 etapa. A diminuição do tamanho dos poros assim como a redução da área superficial específica com o aumento da concentração de metal no catalisador pode ser explicada pela deposição sucessiva de partículas metálicas no suporte. De acordo com a Figura 23, especula-se que concentrações reduzidas de metal são alocadas mais organizadamente, proporcionando uma melhor interação com o suporte, que deve ser confirmada a partir da análise dos dados de TPR, enquanto que a utilização de elevada concentração de metal proporciona a deposição destes de maneira mais desorganizada e sobreposição das partículas metálicas, o que pode levar à diminuição no tamanho dos poros e conseqüente fraca ou nenhuma interação com o suporte.

Figura 21 - Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores de ferro em 1 e 2 etapas com (a) 10% de metal e (b) 20% de metal.



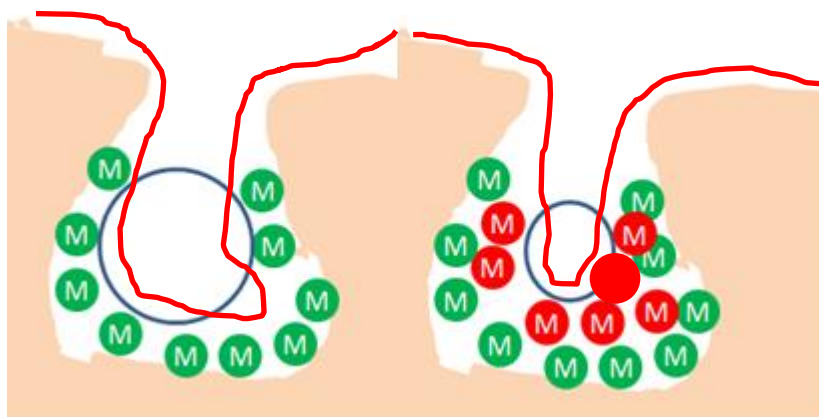
Fonte: AUTOR, 2016

Figura 22 - Distribuição de diâmetro médio de poros, BJH, para os catalisadores com 20% de metal, sendo (a) níquel, (b) cobalto e (c) ferro. Tracejados indicam o diâmetro de poros majoritário obtido, sendo em vermelho para os obtidos em 1 etapa e em preto para aquelas obtidas em 2 etapas.



Fonte: AUTOR, 2016

Figura 23 - Ancoragem das partículas sobre o suporte catalítico Al_2O_3 em histerese tipo H2. Círculo em azul indica e diminuição no diâmetro dos poros, enquanto que o tracejado em vermelho indica a área superficial específica em cada caso.



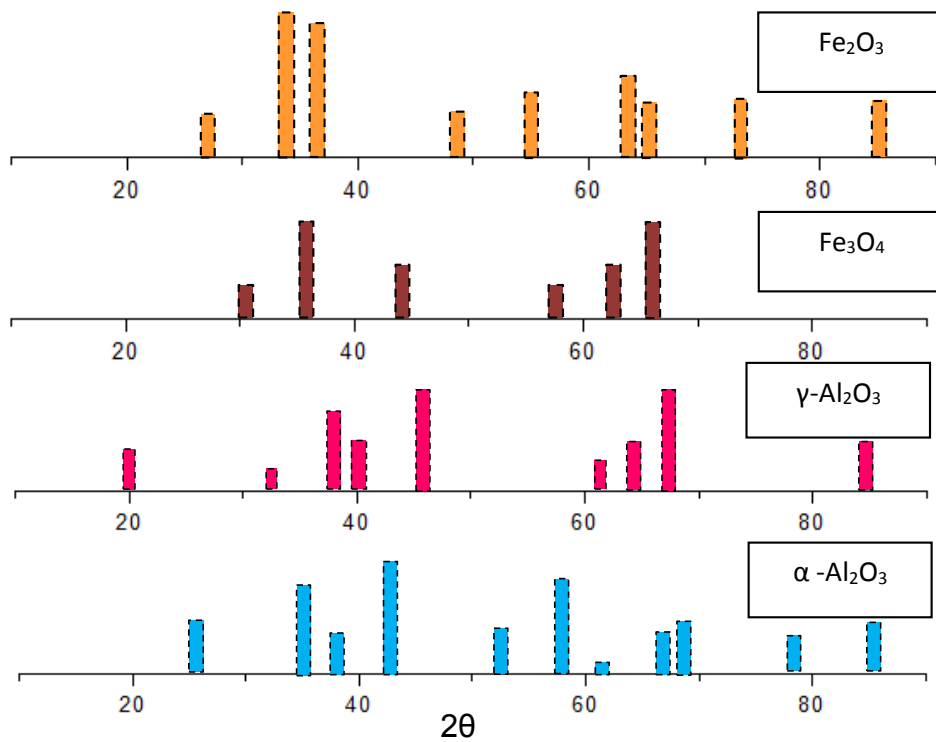
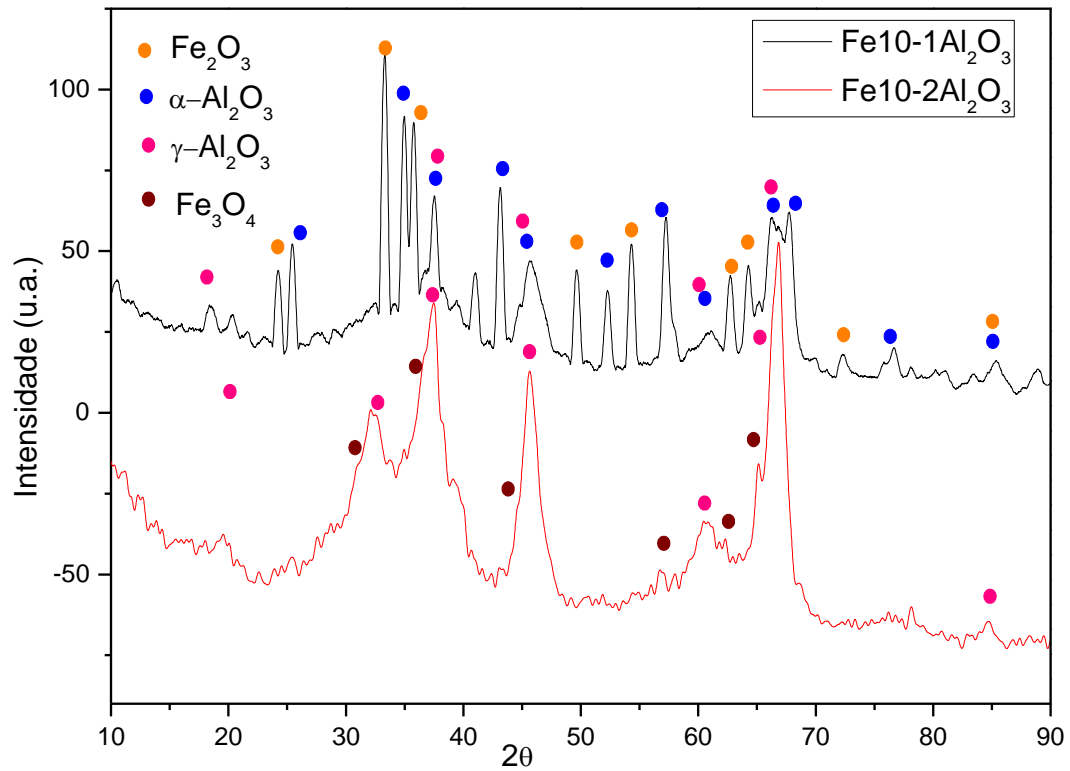
Fonte: AUTOR, 2017.

5.2.2 Difração de Raios-X

Os resultados das análises de difração de Raios-X dos catalisadores contendo Fe estão apresentados na Figura 24. O catalisador $\text{Fe}_{10-1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou difratograma característico da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas também apresentou os sinais com valores de $2\theta = 25,4, 34,9, 37,5, 43,3, 45,8, 52,18, 57,2, 60,8, 66,5, 67,5, 76,8$ e $85,5^\circ$, característicos da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [KHANH, 2010]. Em relação às fases de ferro, foram observados os sinais em $2\theta = 24,15, 33,25, 35,72, 49,65, 54,30, 62,68$ e $64,28^\circ$, característicos da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-0664) [TENGGU, 2015].

O catalisador $\text{Fe}_{10-2}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou perfil e difratogramas com fraca intensidade, indicando baixa cristalinidade da alumina [MOKHNACHUK, 2007]. Observaram-se sinais com valores de $2\theta = 19,5, 31, 37,7, 45,8, 61,3$ e $66,7^\circ$ característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [GALETTI, 2011] e sinais em $2\theta = 30, 35,5, 44, 57, 62,5$ e 64° que são indicativos da fase magnetita de ferro Fe_3O_4 (JCPDS-85-1436) [KASSAEE, 2011]. Alireza Abbasi et al, 2010 [ABBASÍ, 2010], reportaram trabalhos apresentando difratogramas de catalisadores de ferro suportados em alumina e observaram que algumas fases do ferro não afetam a estrutura básica da alumina, causando apenas a redução da intensidade dos picos referentes a alumina, e seus sinais característicos são aproximadamente omitidos.

Figura 24 - Difratogramas de Raios-X dos catalisadores Fe10-1/Al₂O₃ e Fe10-2/Al₂O₃.



Fonte: AUTOR, 2016

Comparando-se os dois sinais, observou-se predominância de perfis de elevada cristalinidade na amostra sintetizada em 1 etapa e a presença da fase alfa da alumina, cuja ocorrência deriva do método de síntese e foi observada em todos os catalisadores sintetizados em 1 etapa. Sabe-se que Corundum, α - Al_2O_3 , é a fase da alumina mais estável encontrada na natureza e na síntese da alumina em temperaturas inferiores a 1000 °C a fase favorecida é a fase gama. Entretanto, o uso de aditivos aceleradores de transição de fase pode acelerar a transição entre as fases gama-alfa, favorecendo a fase alfa em temperaturas inferiores, assim como as temperaturas utilizadas nesse trabalho (850 °C). Metais como Fe^{3+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , são considerados aceleradores, sendo Fe^{3+} mais efetivo do que Co^{2+} e Ni^{2+} . Essas espécies catiônicas são incorporadas aos sítios tetragonais da γ - Al_2O_3 e permitem a difusão do Al^{3+} e do O^{2-} [BAGWELL, 2001].

Trabalhos reportados na literatura, como o de Bagwell e colaboradores estudaram a transição da γ - Al_2O_3 para α - Al_2O_3 dopada com Fe, e analisaram a área superficial como função da fração da γ - Al_2O_3 transformada em α - Al_2O_3 . A γ - Al_2O_3 reduziu sua área de 260 m^2/g para 90 m^2/g antes da transformação ocorrer. Propuseram então que os cristais de γ - Al_2O_3 sofreram sinterização até um tamanho crítico (o que promove a redução da área superficial específica e favorece a formação de fases mais estáveis em menores áreas) e então os *clusters* formados se transformam em α - Al_2O_3 através do cisalhamento das camadas de oxigênio. Outra explicação fornecida pelos autores defende o fato de que a formação de aluminatos, assim como FeAl_2O_4 , NiAl_2O_4 e CoAl_2O_4 , atuam como sementes para a formação da α - Al_2O_3 , diminuindo a temperatura de transição de fase γ para a fase α [BAGWELL, 2001].

Portanto, justifica-se que na síntese do catalisador em 1 etapa prevaleça a fase α - Al_2O_3 devido a existência de partículas aceleradoras durante a formação da alumina (Fe, Ni ou Co), o que não ocorre na síntese em duas etapas, uma vez que a alumina já está formada, e ocorre apenas impregnação dos metais.

Os resultados das análises de difração de Raios-X dos sistemas catalíticos contendo ferro com 20 % em massa de metal estão apresentados na

Figura 25. O catalisador Fe20-1/Al₂O₃ apresentou difratograma característico das fases α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃ da alumina, assim como foi observado para o Fe10-1Al₂O₃. Em relação as fases de ferro, foram observados os sinais característicos da fase α -Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664) [TENGGU, 2015] e os sinais característicos da fase FeAl₂O₄ (VALENTINI, 2011), que também fortalecem a hipótese da aceleração de transição de fase γ - α causada pela adição dos metais na fase de síntese da alumina.

O catalisador Fe20-2/Al₂O₃ apresentou perfil e difratogramas com fraca intensidade, assim como o Fe10-2Al₂O₃. Observaram-se os sinais característicos da fase γ -Al₂O₃ e alguns sinais que são indicativos da fase magnetita de ferro Fe₃O₄, pois tal afirmação corrobora com os resultados obtidos nas análises de TPR, Figura 30.

Os resultados das análises de difração de Raios-X dos sistemas catalíticos contendo níquel estão apresentados na Figura 26. Os dois catalisadores apresentaram sinais característicos da fase γ -Al₂O₃, entretanto o catalisador sintetizado em 1 etapa também apresentou sinais característicos da α -Al₂O₃. Observou-se também que ambos os catalisadores apresentaram sinais referentes à fase aluminato de Níquel (NiAl₂O₄), com sinais em $2\theta = 18,87, 31,26, 36^{\circ},26, 45,14, e 65,3$ [LIN, 2016; ZHIGANG, 2009]. A fase NiAl₂O₄ possui forte interação com o suporte e é de difícil redutibilidade, conforme apontaram as análises de TPR. O catalisador sintetizado pelo método em duas etapas apresentou sinais característicos da fase NiO, com sinais em $2\theta = 36,16, 42,9, 63,3, 75,6 e 79,8^{\circ}$ [LEONARDO, 2007]. Tais sinais correspondem a fases de interação metal-suporte mais fraca de acordo com os dados de TPR. Os sinais da fase NiAl₂O₄ se sobrepõem aos sinais do Al₂O₃, entretanto sua presença pode ser confirmada pelas análises de TPR.

Figura 25 - Difratogramas de Raios-X dos catalisadores Fe20-1/Al₂O₃ e Fe20-2/Al₂O₃.

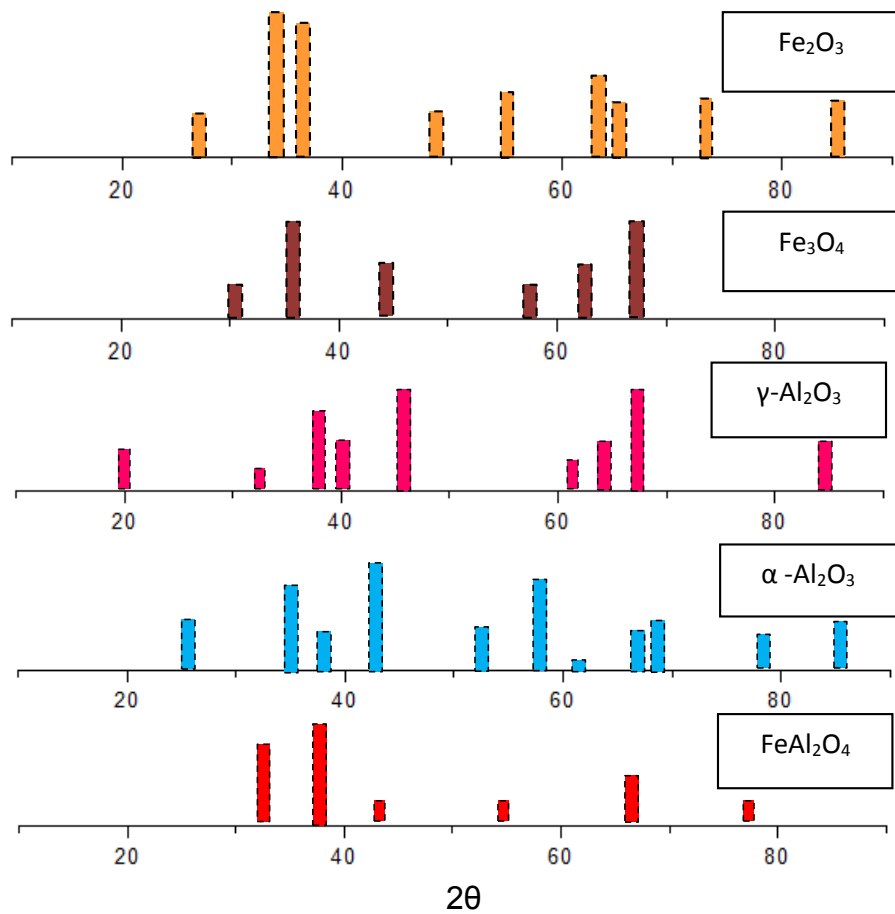
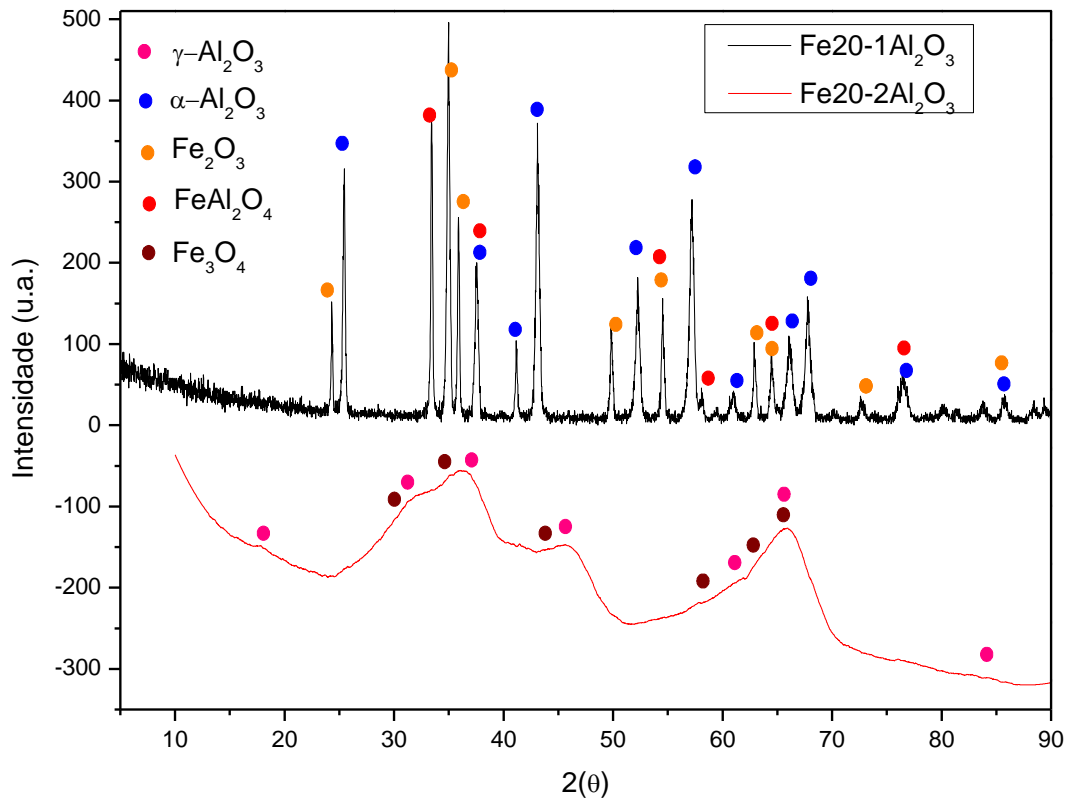
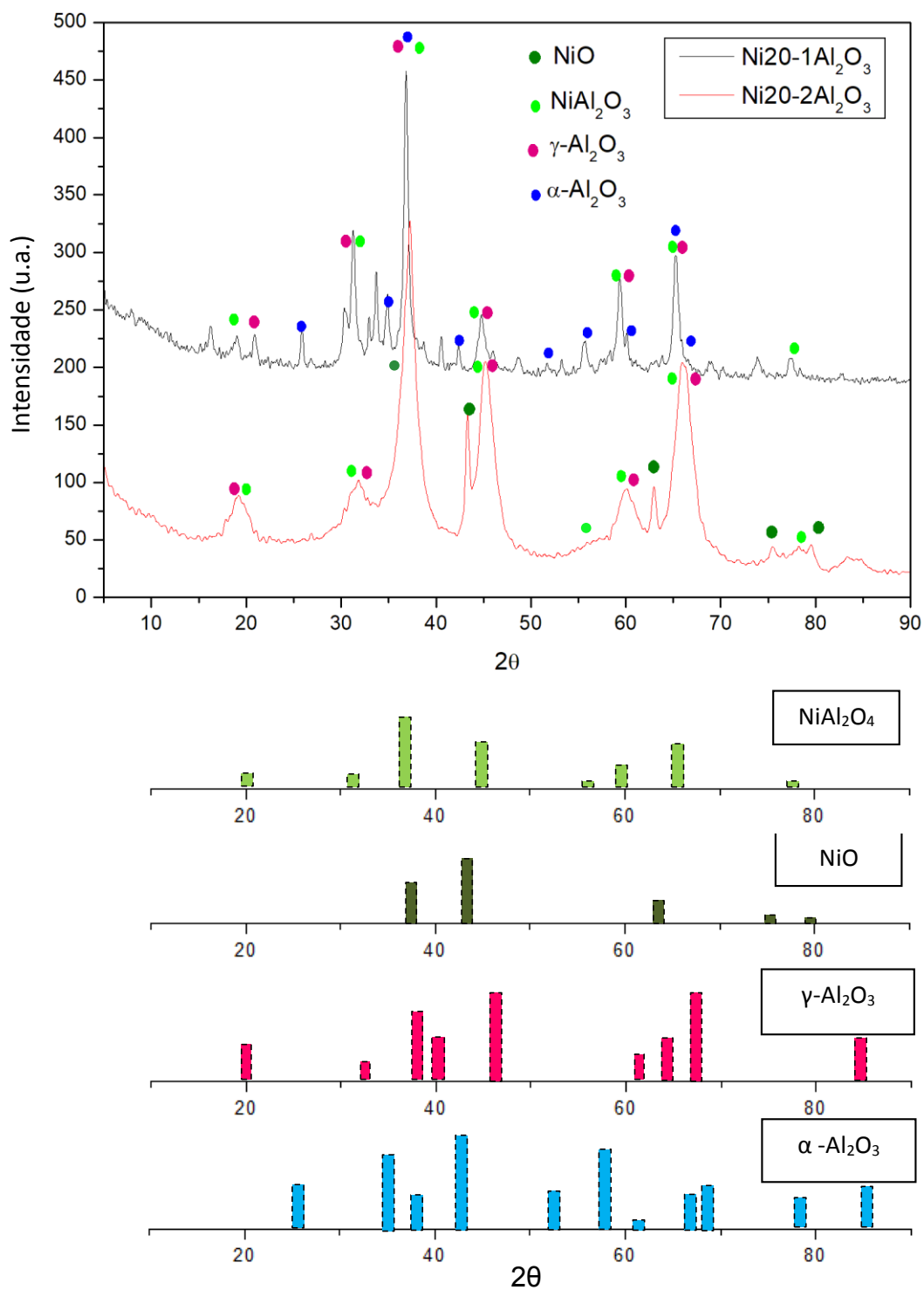


Figura 26 - Difratoformas de Raios-X dos catalisadores Ni20-1/Al₂O₃ e Ni20-2/Al₂O₃.

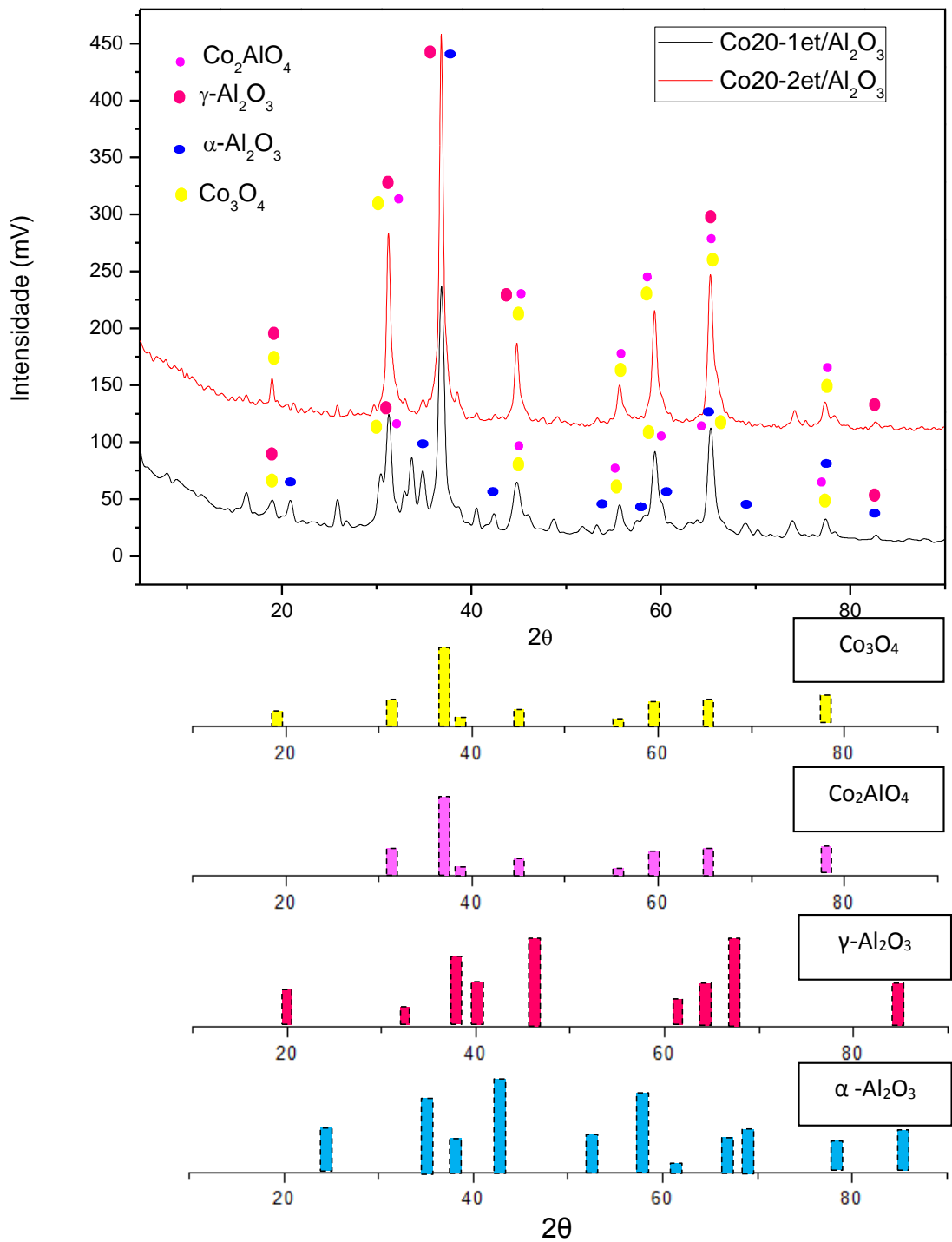


Fonte: AUTOR, 2016

Os resultados das análises de difração de Raios-X dos catalisadores contendo cobalto sintetizados estão apresentados na Figura 27. Os dois catalisadores apresentaram picos característicos γ -Al₂O₃, entretanto o

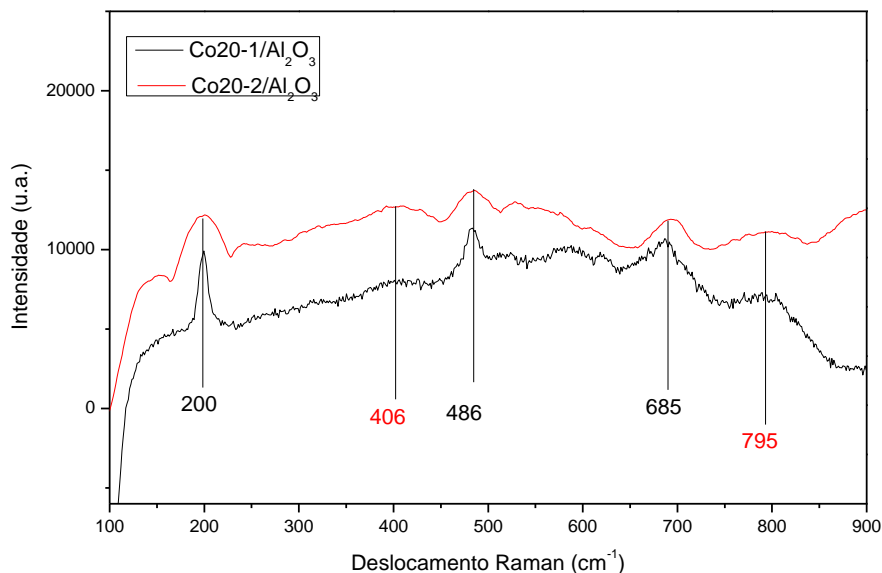
catalisador sintetizado em 2 etapas também apresentou sinais característicos da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Em todos os catalisadores de cobalto estão presentes sinais em $2\theta = 19^\circ$, que é atribuído à fase Co_3O_4 , além dos sinais em $2\theta = 31,28, 36,68, 44,79, 55,89, 59,39, 65,62$ e $77,53^\circ$, que podem ser atribuídos tanto a estrutura espinélica Co_3O_4 quanto a estruturas de aluminato do tipo $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$, pois os padrões de ambos são muito próximos e sobrepostos [LUCREDIO, 2011; SANTOS, 2005]. As fases do cobalto presentes na superfície do suporte podem ser distinguidas por espectroscopia Raman [SANTOS, 2005]. Os espectros Raman dos catalisadores de cobalto (Figura 28) apresentaram sinais intensos em aproximadamente 200, 485, e 685 cm^{-1} , que de acordo com Ohtsuka et al, 2002, são característicos da estrutura espinélica Co_3O_4 . Nos espectros, também estão presentes as bandas em 406 e 795 cm^{-1} , indicando também a presença do CoAl_2O_4 e a coexistência das duas fases [SIMIONATO, 2003].

Figura 27 - Difratogramas de Raios-X dos catalisadores Co20-1/ Al_2O_3 e Co20-2/ Al_2O_3 .



Fonte: AUTOR, 2016

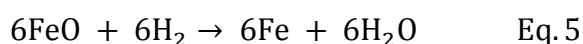
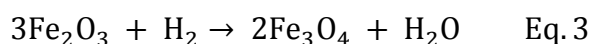
Figura 28 - Espectroscopia Raman dos catalisadores Co20-1/Al₂O₃ e Co20-2/Al₂O₃.



Fonte: AUTOR, 2016

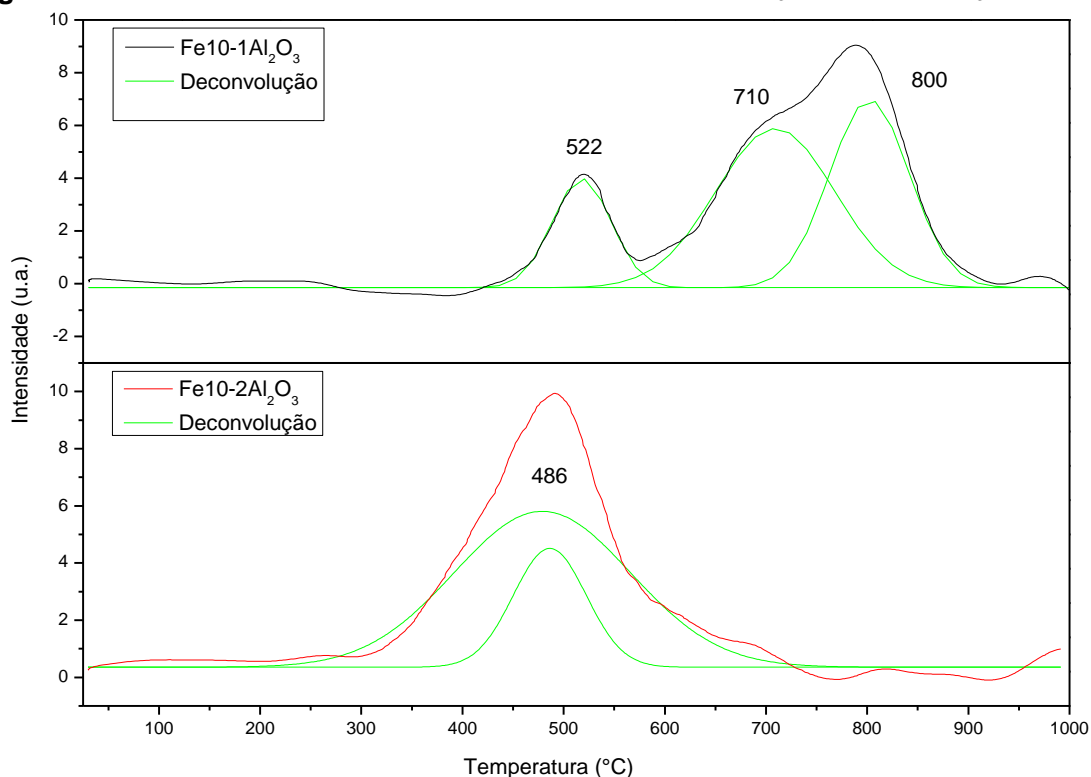
5.2.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)

As curvas de TPR para os catalisadores contendo 10 % de Fe, Figura 29, apresentaram diferentes perfis. O catalisador sintetizado em 1 etapa apresentou três picos de consumo de H₂, em 522, 710 e 800 °C. Tais sinais são associados a redução em várias etapas do óxido de ferro alfa para ferro metálico [DONG, 2016; HOU, 2012]. Para melhor demonstração das etapas, realizou-se a deconvolução dos sinais. O primeiro sinal (equação 3) em cerca de 522 °C, é característico da redução da fase óxido de ferro alfa para magnetita: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Já o segundo pico, com consumo máximo de hidrogênio em 710 °C, é característico da redução $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ (equação 4), enquanto que o pico com máximo em 800 °C é indicativo da redução $\text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ (equação 5).



O catalisador obtido em 2 etapas apresentou somente um sinal de redução, com consumo máximo de hidrogênio em 486 °C, característico da redução da fase magnetita para ferro metálico: $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$ (equações 4 e 5) [BATISTA et al, 2010].

Figura 29 - Análises de TPR dos catalisadores Fe10-1Al₂O₃ e Fe10-2Al₂O₃.

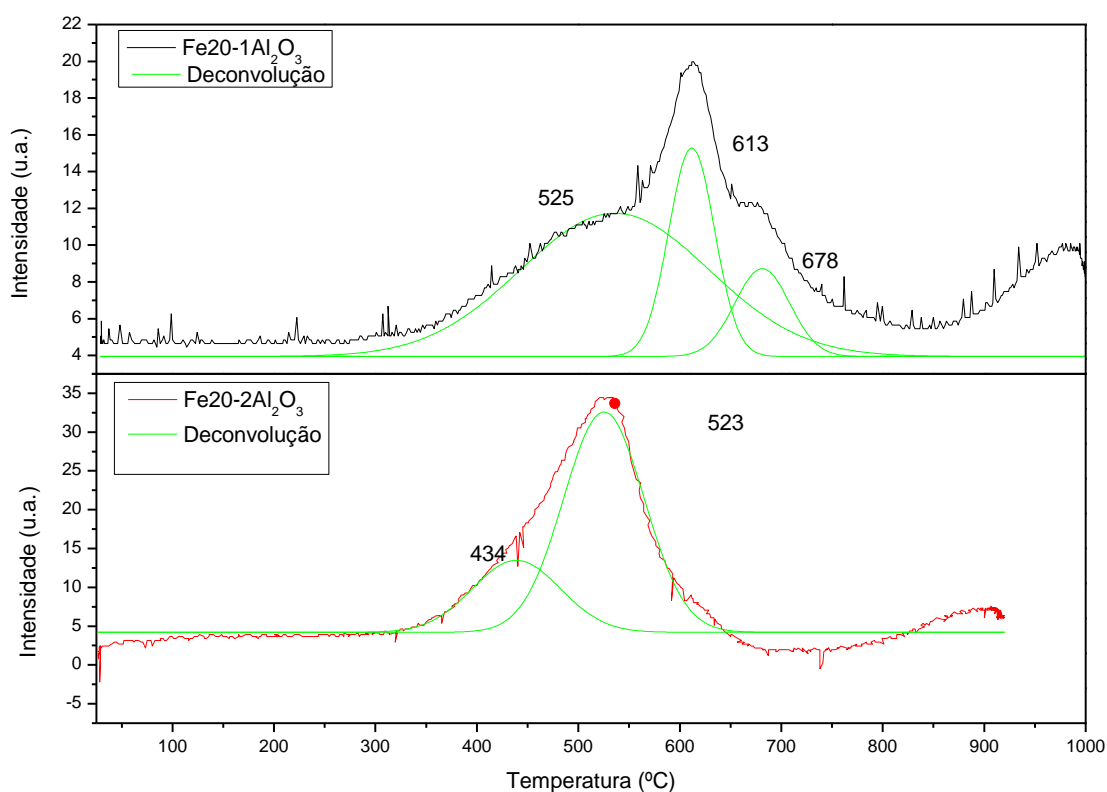


Fonte: AUTOR, 2017

As curvas de TPR para os catalisadores contendo 20 % de Fe (Figura 30) apresentaram perfis semelhantes aos catalisadores com 10 % de Fe. O catalisador sintetizado em 1 etapa apresentou três picos de consumo de H₂, em 525, 613 e 678 °C, referentes as mesmas reduções do catalisador com 10%. O picos são referentes as reações das equações 2, 3 e 4, entretanto observa-se que, apesar das fases que estão sofrendo redução serem as mesmas, a temperatura em que a redução ocorre é muito inferior. Tal fato evidencia que o aumento da concentração de metal no catalisador proporcionou a formação de interações mais fracas, uma vez que já se sabe que maiores concentrações de metal são alocadas na superfície do suporte de

forma mais desorganizada, podendo ter sua interação com o suporte reduzida. Observou-se também que ambos os catalisadores apresentaram um sinal de consumo de hidrogênio em temperaturas maiores que 900 °C, característico do aluminato de ferro e que estão presentes nos difratogramas da amostra Fe20-1Al₂O₃. Sua ausência nos difratogramas do catalisador Fe20-2Al₂O₃ pode ser explicada pela concentração inferior dessa fase (observado no TPR) e do grau de cristalinidade da amostra ser muito pequeno, impedindo a correta visualização dos dados.

Figura 30 - Análises de TPR dos catalisadores Fe20-1Al₂O₃ e Fe20-2Al₂O₃.

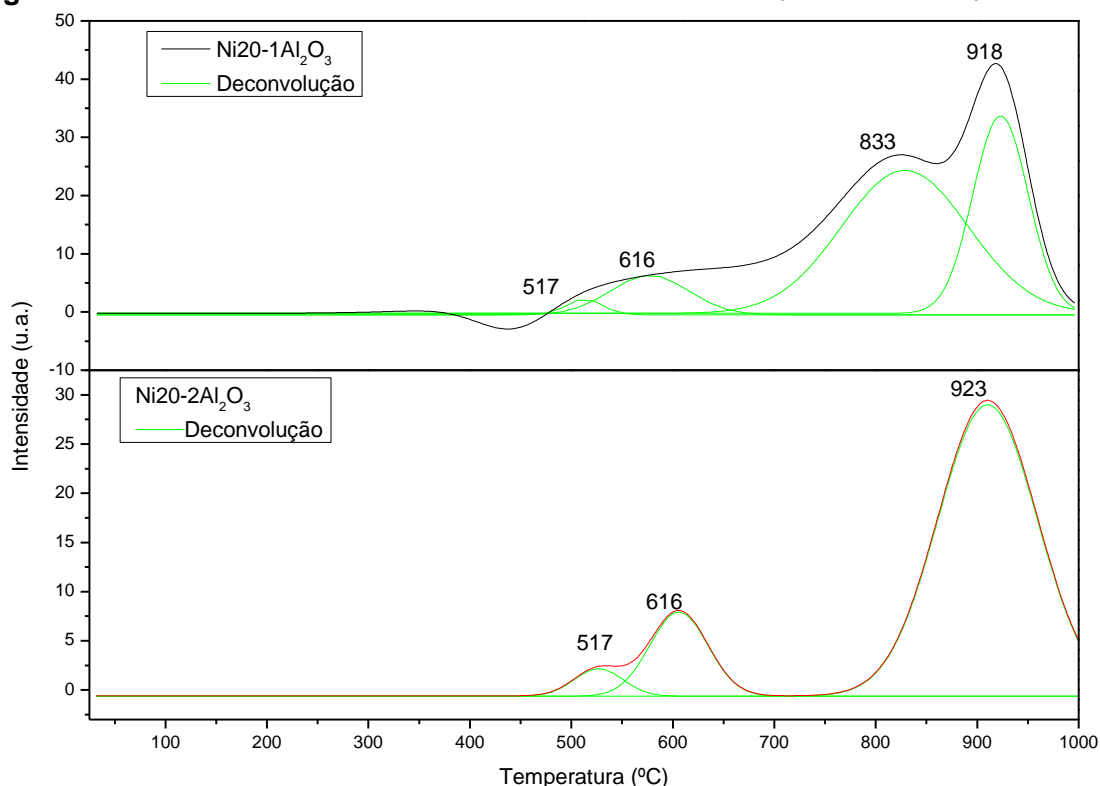


Fonte: AUTOR, 2017

Nas curvas de TPR para os catalisadores contendo Ni, Figura 31, observou-se temperatura de redução na faixa de 450 a 1000 °C. Temperaturas elevadas de redução são características de forte interação entre metal e suporte [HERACLEOUS, 2005]. Os picos de consumo de H₂ a 517 e 606 °C dos catalisadores Ni20-1/Al₂O₃ e Ni20-2/Al₂O₃ são referentes à redução do NiO. Esta diferença de temperatura é associada à força de interação entre o NiO e o suporte que é mais intensa no catalisador Ni20-2/Al₂O₃, devido a

metodologia de preparo do mesmo [ZHIGANG, 2009]. A ausência dos sinais nas análises de DRX para as espécies NiO para o catalisador Ni20-1Al₂O₃ pode ser explicada pela quantidade da espécie formada. O consumo de H₂ a acima de 900 °C observado para ambos os catalisadores é associado a redução das espécies NiAl₂O₄ [ZHIGANG, 2009; MOHAMMAD, 2010].

Figura 31 - Análises de TPR dos catalisadores Ni20-1Al₂O₃ e Ni20-2Al₂O₃.



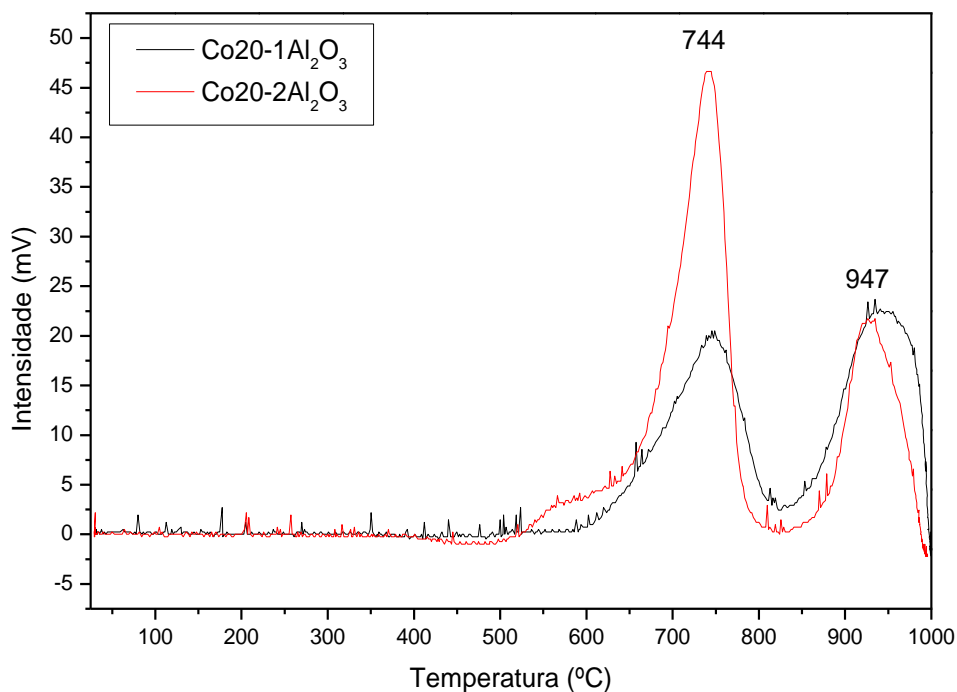
Fonte: AUTOR, 2017

Para os catalisadores contendo cobalto observaram-se duas faixas de consumo de H₂, Figura 32. A primeira à 740 °C é associada a redução das espécies Co₃O₄ e a segunda em aproximadamente 950 °C é associada a uma fase mista CoO-Al₂O₃ (aluminato não estequiométrico) [HAIFENG, 2005; ZHANG, 2005; GARCIA, 2009].

O primeiro sinal, com máximo em 744 °C, que está associado a um ombro entre 550 e 650°C, está relacionado a fases de maior redutibilidade, como Co₃O₄, observado nas análises de DRX. O ombro se deve a presença de partículas de Co₃O₄ de menor interação com o suporte [GARCIA, 2009]. Já o sinal com máximo em 947 °C corresponde à redução de uma fase mista CoO-

Al₂O₃ (aluminato não estequiométrico). Parte do Co₃O₄ se decompõe em CoO e íons Co²⁺ que se difundem no retículo do suporte para formar uma fase aluminato de cobalto do tipo espinélico superficial. Wang e colaboradores afirmam que íons Al³⁺ polarizam a ligação Co-O, que é pouco covalente, aumentando a carga efetiva dos íons Co e, conseqüentemente, a energia reticular, resultando num aumento na temperatura de redução do óxido [NULLI, 2009].

Figura 32 - Análises de TPR dos catalisadores Co20-1Al₂O₃ e Co20-2Al₂O₃.



Fonte: AUTOR, 2017

5.3 Caracterização dos catalisadores após os testes catalíticos de CVD

Os resultados serão discutidos para cada grupo de catalisadores em função da temperatura:

- (i) de redução dos catalisadores *in situ* nas reações de CVD do metano;
- (ii) reacional do CVD do metano.

5.3.1 Reação de CVD do metano sobre os catalisadores de Ferro.

Os catalisadores Fe10-1Al₂O₃ e Fe20-1Al₂O₃, sintetizados em 1 etapa, apresentaram 3 sinais de redução nas análises de TPR, de forma que a fase ativa do catalisador (Fe⁰) seria obtida apenas após a redução à 900 °C e 750 °C, respectivamente. Os catalisadores sintetizados em 2 etapas, Fe10-2Al₂O₃ e Fe20-2Al₂O₃, apresentaram um pico de redução, portanto foram calcinados à 750 e 700 °C, respectivamente. Os catalisadores sintetizados foram submetidos à reações de CVD nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, seguidos de análise de TG para identificar a quantidade e tipo de carbono depositado no leito catalítico.

As análises de TG são capazes de identificar o tipo de material formado a partir da temperatura de decomposição, pois a diferença na estabilidade da oxidação pode ser utilizada para diferenciar os diferentes materiais. De acordo com WANG et al (2013), quatro tipos de carbono podem ser identificados por TG:

- i) Carbono carbídico, oxidado a temperatura menor que 100 °C,
- ii) Carbono amorfo, oxidado entre 100 – 300 °C,
- iii) Carbono grafítico, oxidado na faixa de 400 – 700 °C característicos de SWNTCs ou MWNTCs.
- iv) acima de 700 °C carbono grafítico, associado a nanofibras.

Outrossim, relatos de LAMOUROUX et al, (2007) e NODA et al., (2007) indicam que a faixa de perda de massa pode indicar o tipo de NTC obtido. Sendo assim, perdas de massa no intervalo de 460 – 480 °C são atribuídas a SWNTCs, enquanto que a presença de picos na região de 480 – 510 °C são associados a SWNTCs ou MWNTCs com paredes menos espessas. Picos em torno de 510 – 650 °C são referentes à presença de MWNTCs.

Partindo-se dessas informações, analisaram-se os catalisadores de ferro. A Figura 33 e a Tabela 5 apresentam os valores da porcentagem de carbono obtidos através dos termogramas dos catalisadores de Fe10-1Al₂O₃ após os testes catalíticos. Observou-se perda de massa entre 13 e 16 % e consequente conversão do metano entre 10 e 12 %. Os estudos das curvas

termogravimétricas (Figura 33) foram realizados para identificação dos materiais formados. As reações de CVD do metano conduzidas com o catalisador Fe10-1Al₂O₃ à 700 e 800 °C apresentaram carbono amorfo, SWCNTs e MWCNTs com número elevado de paredes. Nas reações de CVD do metano conduzidas sobre o catalisador Fe10-2Al₂O₃ reduzido a 750 °C, observou-se formação de material carbonáceo em todas as faixas de temperatura, com perda de massa entre 4 e 10 %, que correspondem a uma conversão de metano entre 3 e 7 %. O aumento da temperatura reacional do CVD do metano proporcionou maior conversão do metano. A reação conduzida a 500 °C formou, além de carbono amorfo, nanofibras de carbono; a reação conduzida à 600 °C formou apenas MWCNTs e as reações conduzidas à 700 e 800 °C formaram uma mistura de SWCNTs e MWCNTs.

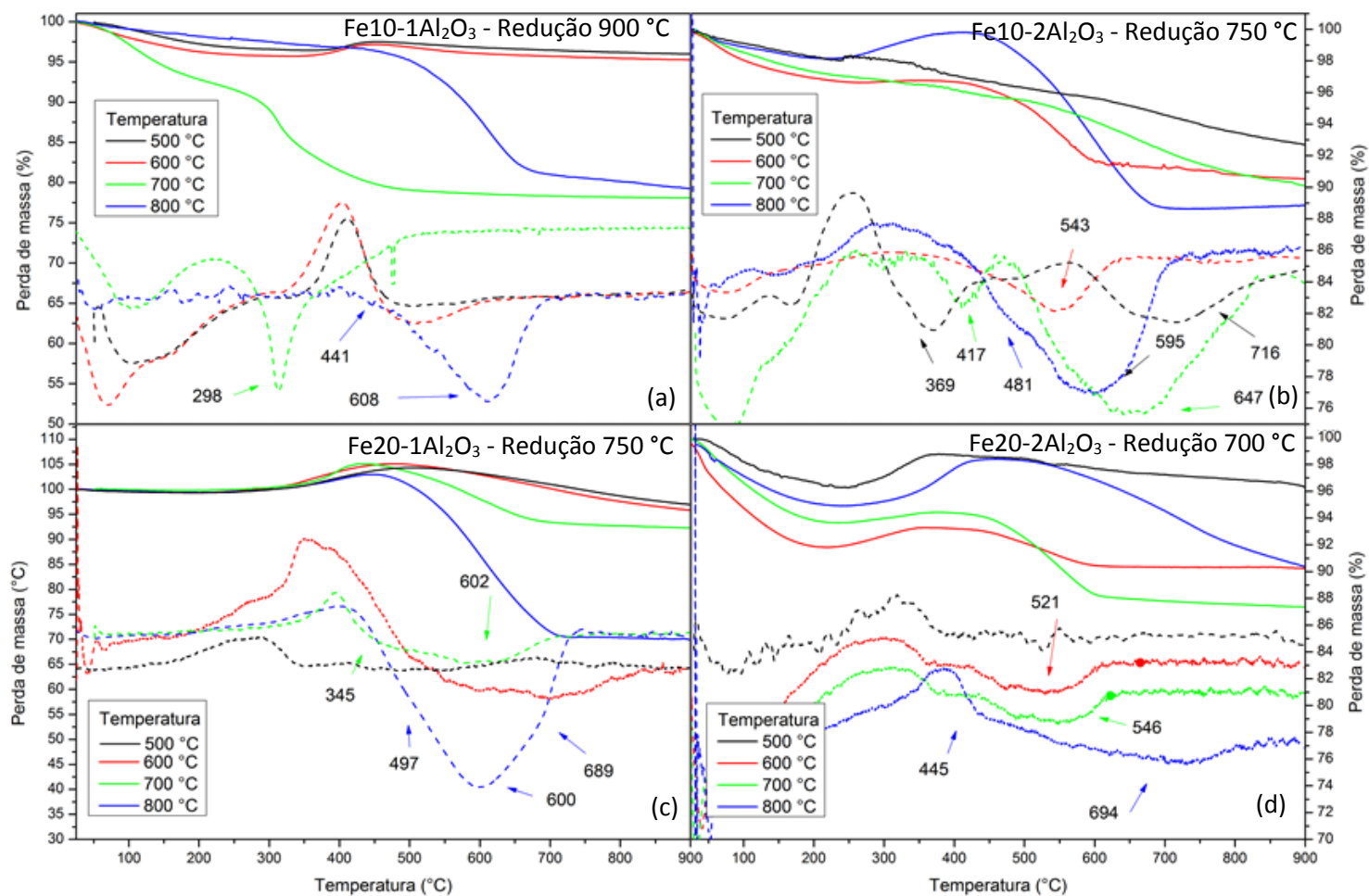
Com o aumento da porcentagem de ferro no catalisador, observou-se melhora na conversão de metano no catalisador sintetizado em 1 etapa. Ocorreu formação de material carbonáceo apenas nas reações de CVD do metano conduzidas à 700 e 800 °C, com perda de massa referente ao carbono entre 15 e 32 %, o que representa uma conversão de metano entre 12 e 32 %. As curvas termogravimétricas indicaram a presença de carbono amorfo e MWCNTs na reação conduzida a 700 °C e uma mistura de SWCNTs e MWCNTs na reação conduzida a 800 °C. Já o catalisador sintetizado em duas etapas, Fe20-2Al₂O₃, apresentou baixos valores de conversão do metano, apresentando perda de massa referente ao carbono entre 6 e 7 %, o equivalente a uma conversão de metano de cerca de 5 %. A reação de CVD do metano conduzida a 700 °C apresentou apenas MWCNTs, enquanto que a reação conduzida a 800 °C apresentou também a presença de SWCNTs. Os baixos rendimentos observados no catalisador Fe20-2Al₂O₃ estão associados a dispersão inadequada do catalisador no suporte, que pode causar sinterização durante o aquecimento para redução à fase metálica.

Tabela 5 - Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Fe10-1Al₂O₃, Fe10-2Al₂O₃, Fe20-1Al₂O₃ e Fe20-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Temperatura CVD (°C)	Perda de massa de C (%)	Conversão do metano (%)
Fe10-1Al₂O₃	900	500	--	--
		600	--	--
		700	13	10
		800	16	12
Fe10-2Al₂O₃	750	500	4	3
		600	5	4
		700	6	4
		800	10	7
Fe20-1Al₂O₃	750	500	--	--
		600	--	--
		700	16	12
		800	32	32
Fe20-2Al₂O₃	700	500	--	--
		600	--	--
		700	6	5
		800	7	5

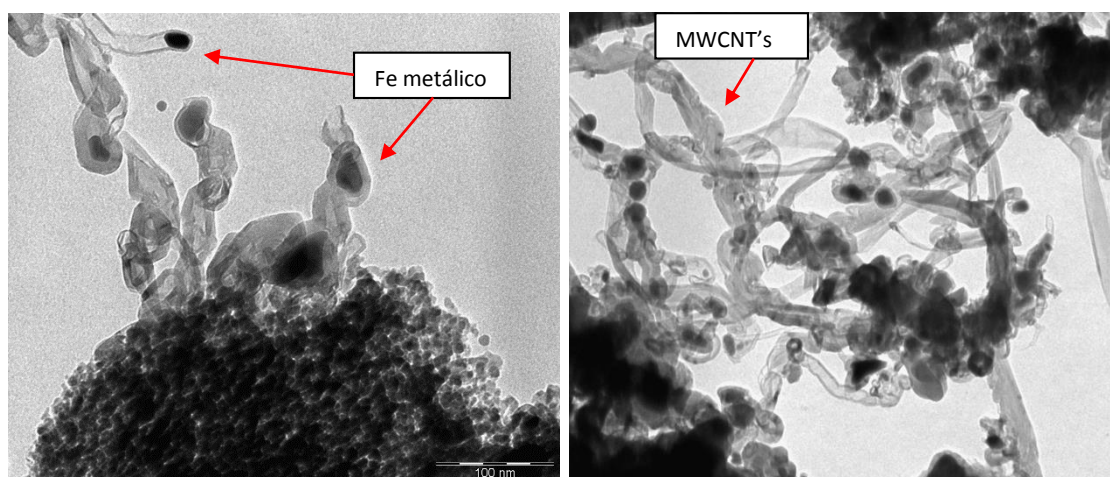
Fonte: AUTOR, 2018

Figura 33 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) dos catalisadores Fe10-1Al₂O₃ (a), Fe10-2Al₂O₃ (b), Fe20-1Al₂O₃ (c) e Fe20-2Al₂O₃ (d) reduzido à 700 °C após os testes de CVD do metano.



Nas imagens de MET do catalisador Fe10-1Al₂O₃ (Figura 34) reduzido à 900 °C e após a reação de CVD do metano à 800 °C observam-se MWCNT's na forma de gotas com diâmetro interno entre 7,75 e 27,5 nm e diâmetro externo entre 17 e 40 nm. Também foram observadas algumas partículas metálicas de ferro, em formato esférico ou semiesférico, com diâmetros variados, encapsuladas nas extremidades dos filamentos ou no interior do tubo, indicando crescimento do tipo “tip-growth”.

Figura 34 - Imagens de MET do catalisador Fe10-1Al₂O₃ reduzido à 900 °C após a reação de CVD do metano conduzida à 800 °C.



Fonte: AUTOR, 2018

5.3.2 Considerações parciais sobre os catalisadores de Ferro

Observou-se que o aumento da concentração do ferro no catalisador sintetizado em 1 etapa proporcionou a formação de fases de menor interação metal-suporte, uma vez que nas análises de TPR pode-se observar uma diminuição nas temperaturas de redução. Tal fato é associado ao aumento da concentração, pois concentrações maiores de metal podem se alocar de maneira desorganizada, causando uma redução na interação com o suporte.

Para todos os catalisadores de ferro, observou-se que o aumento da temperatura da reação de CVD proporcionou maior atividade catalítica (temperatura de 800°C). Observou-se também que o uso de temperaturas baixas nos testes catalíticos (500 ou 600 °C) não forneceu energia necessária para a reação de CVD.

Os catalisadores sintetizados com 10 % de metal apresentaram atividade catalítica nas reações conduzidas à 800 °C, sendo que o catalisador sintetizado em 1 etapa apresentou maior conversão do metano, com perda de massa de 16 % referente a MWCNTs, o que é equivalente a 13 % de conversão do metano.

Com o aumento da concentração de Ferro para 20 %, observou-se aumento na atividade do catalisador sintetizado em 1 etapa, alcançando cerca de 32 % de perda de massa, equivalente a 32 % de conversão do metano, devido a maior quantidade de sítios ativos para a reação de CVD. Já a reação em duas etapas com 20 % de metal não apresentou desempenho satisfatório. Tal fato está associado ao método de síntese, e acredita-se que a adição do ferro através de impregnação úmida proporcionou dispersão inadequada do material, causando sinterização no momento da reação e reduzindo sua atividade.

Todos os catalisadores de ferro proporcionaram majoritariamente a formação de MWCNTs sem carbono amorfo.

5.3.3 Reações de CVD do metano sobre os catalisadores de Níquel.

Os catalisadores de níquel apresentaram, nas análises de TPR, vários sinais de redução, que serão analisados em duas temperaturas. Para analisar a relação entre as duas fases e as condições otimizadas de síntese, foram realizadas reduções a 700 °C (para a análise da fase NiO) e a 950 °C (que se refere ao aluminato de níquel com diferentes interações). Os catalisadores sintetizados foram submetidos à reações de CVD nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, seguidos de análise de TG para identificar a quantidade de material formado, a conversão de metano e o tipo de material.

A Figura 35 e a Tabela 6 apresentam os dados obtidos através das análises de TG das reações com redução a 700 e 950°C e CVD do metano a 500, 600, 700 e 800 °C. Observou-se que, para o catalisador Ni₂₀-1Al₂O₃, Figuras 35.a e 35.b e Tabela 6, nos CVD do metano a 700 °C, a maior perda de massa ocorreu no teste catalítico conduzido a 600 °C, enquanto que no

aumento da temperatura de redução para 950 °C, a maior perda de massa se deu no teste catalítico a 500 °C. O CVD do metano conduzido a 500 °C e reduzido à 700°C apresentou perda de massa pequena devido a fase formada NiO, que não apresentou atividade catalítica nessa temperatura, formando apenas carbono amorfo que pode inibir os sítios reacionais. Nas demais reações de CVD do metano conduzidas com o catalisador Ni₂₀-1Al₂O₃ reduzido nas temperaturas de 700 e 950 °C observou-se a presença de SWCNTs, MWCNTs de diferentes espessuras, além de nanofibras. A fase formada a partir do aluminato de níquel com a redução a 950 °C apresentou conversão de metano superior a fase NiO. Observou-se perda de massa entre 1 e 8 % de material carbonáceo, equivalente a uma conversão de metano entre 0,8 e 8 %.

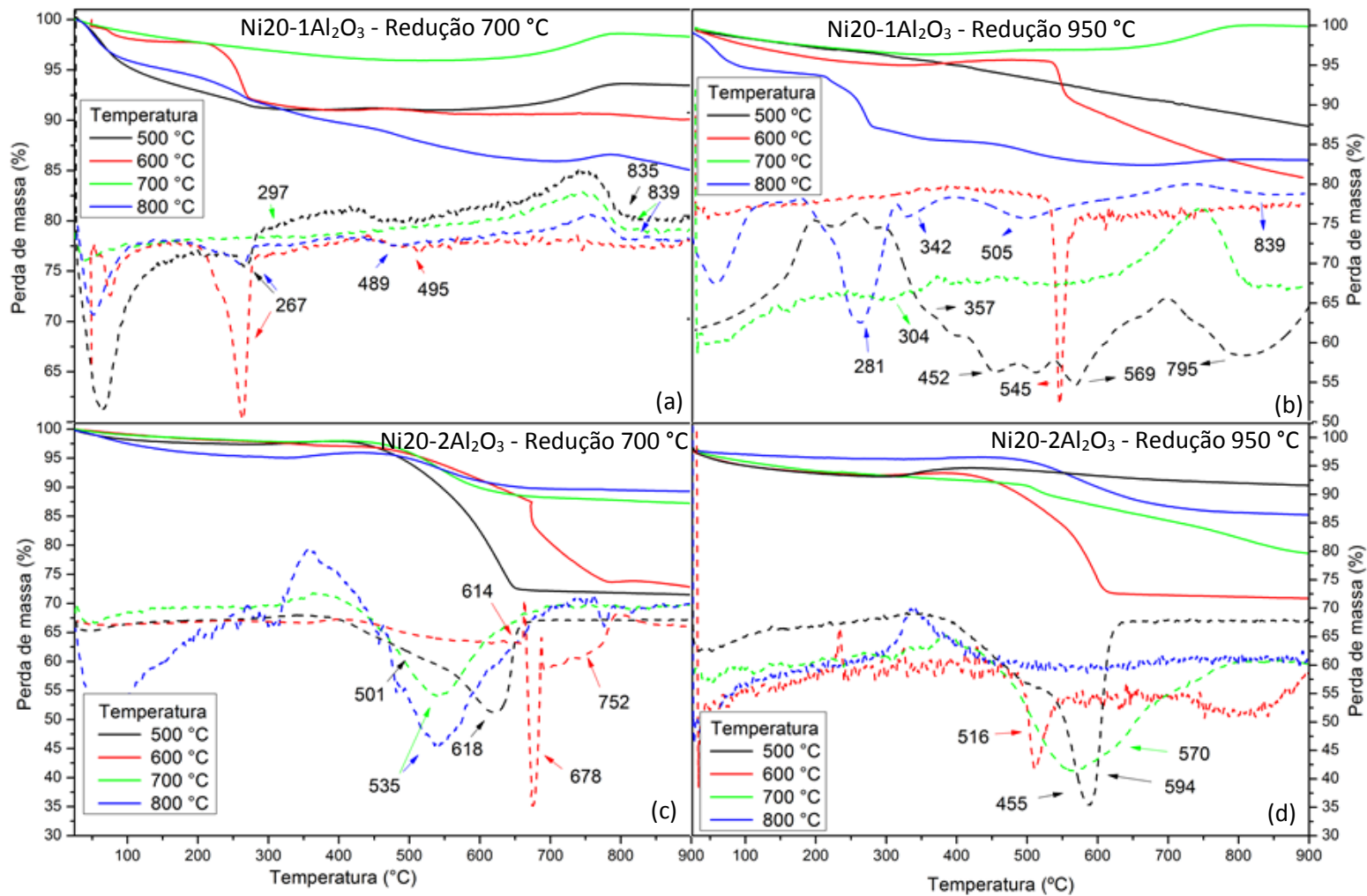
O catalisador Ni₂₀-2Al₂O₃, Figuras 35.c e 35.d e Tabela 6, apresentou desempenho catalítico na reação de CVD do metano superior ao catalisador Ni₂₀-1Al₂O₃, pois apresentou perda de massa referente ao carbono de até 25 % após o CVD do metano a 500 °C e redução à 700 °C. Os valores de perda de massa referentes ao carbono variaram entre 3 e 25 %, equivalente a uma conversão de metano entre 2 e 23 %. Observou-se que todas as reações de CVD do metano formaram majoritariamente MWCNTs, sem a formação de carbono amorfo, com exceção da reação reduzida a 950 °C e conduzida a 500 °C que formou SWCNTs.

Tabela 6 - Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Ni20-1Al₂O₃ e Ni20-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa de C (%)	Conversão do metano (%)
Ni20-1Al₂O₃	700	500	1	0,6
		600	7	5
		700	5	4
		800	3	2
	950	500	11	8
		600	8	6
		700	6	4
		800	1	0,6
Ni20-2Al₂O₃	700	500	25	23
		600	23	21
		700	10	7
		800	6	4
	950	500	22	19
		600	3	2
		700	3	2
		800	--	--

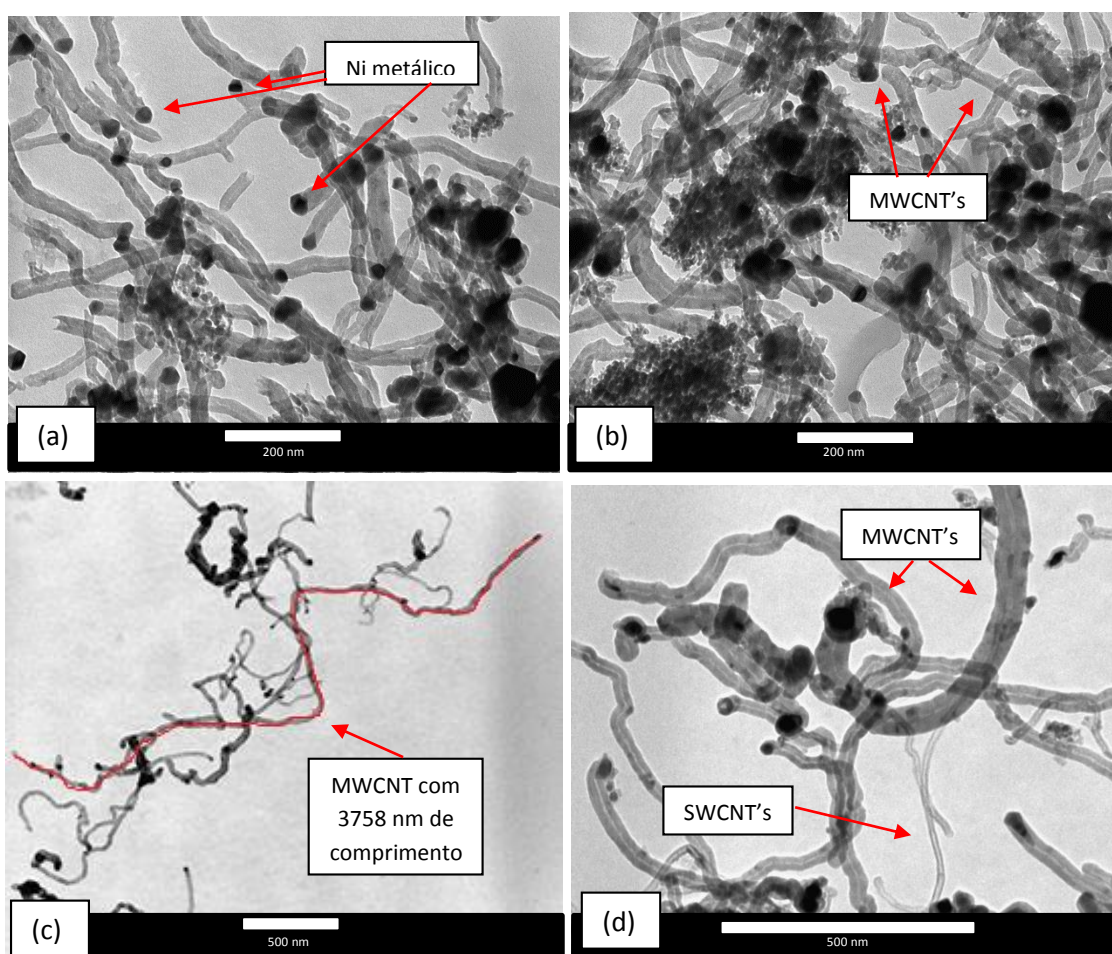
Fonte: AUTOR, 2018

Figura 35 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) do catalisador Ni20-1Al₂O₃ reduzido à 700 (a) e 950 °C (b) e do catalisador Ni20-2Al₂O₃ reduzido à 700 (c) e 950 °C (d) após os testes de CVD do metano.



Nas imagens de MET do catalisador Ni20-1Al₂O₃ reduzido à 950 °C e após a reação de CVD do metano à 500 °C (Figuras 36.a e 36.b) observam-se MWCNT's com diâmetro interno entre 1,76 e 5,3 nm e externo variando entre 14,96 e 41,07 nm. Também são observadas partículas metálicas de níquel, em formato esférico ou semiesférico, com diâmetros variados, encapsuladas nas extremidades dos filamentos, indicando crescimento do tipo "tip-growth". Na reação conduzida a 600 °C (Figuras 36.c e 36.d), observam-se MWCNT's com diâmetro interno de 6 nm e externo variando entre 16,6 e 30,93 nm, além da presença das partículas metálicas encapsuladas. A Figura 36.c apresenta um nanotubo de carbono com 3758 nm de comprimento.

Figura 36 - Imagens de MET do catalisador Ni20-1Al₂O₃ após as reações conduzidas à 500 (a e b) e 600 °C (c e d) e reduzidas à 950 °C.

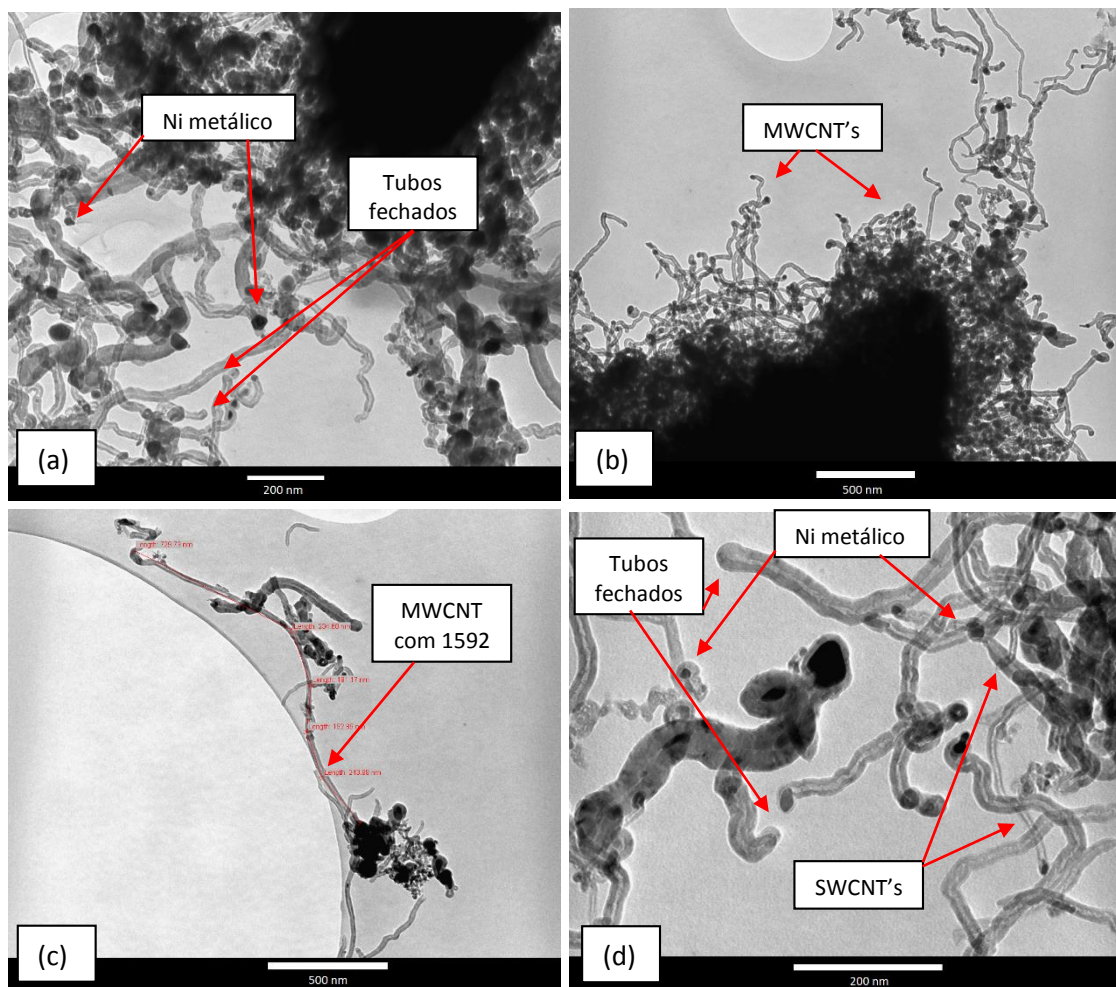


Fonte: AUTOR, 2018

Nas imagens de MET do catalisador Ni20-2Al₂O₃ reduzido à 750 °C e após a reação de CVD do metano à 500 °C (Figuras 37.a e 37.b) observam-se

MWCNT's com diâmetro interno entre 4,12 e 7,83 nm e externo variando entre 16,43 e 44,32 nm. Também são observadas partículas metálicas de níquel, em formato esférico ou semiesférico, com diâmetros variados, encapsuladas nas extremidades dos filamentos, indicando crescimento do tipo "tip-growth", além de tubos com extremidades fechadas, sem partículas, indicando crescimento do tipo "root-growth". Na reação conduzida a 500 °C, com redução à 950 °C (Figuras 37.c e 37.d), observam-se MWCNT's com diâmetro interno entre 3,47 e 7,13 nm e externo variando entre 13,05 e 49,12 nm, além da presença das partículas metálicas encapsuladas e dos tubos fechados, indicando crescimentos do tipo "tip-growth" e "root-growth". A Figura 37.c apresenta um nanotubo de carbono com 1592 nm de comprimento e a Figura 37.d apresenta SWCNT's.

Figura 37 - Imagens de MET do catalisador Ni20-2Al₂O₃ após as reações conduzidas à 500 °C e reduzidas à 750 (a e b) e 950 °C (c e d).



Fonte: AUTOR, 2018

5.3.4 Considerações parciais sobre os catalisadores de Níquel

Os catalisadores de níquel apresentaram vários picos de consumo de hidrogênio nas análises de TPR entre 300 e 850 °C. Por apresentarem temperaturas mais brandas de redução, e conseqüente redução de todo metal, ambos os catalisadores foram ativos frente o CVD do metano a 500 – 600 °C e apresentaram até 25,13 % de perda de massa, equivalente a uma conversão do metano de 22,79 %.

Para as reações de CVD do metano com redução à 700 °C, observa-se que o catalisador Ni20-1Al₂O₃ apresentou rendimentos inferiores. Tal fato está associado ao método de síntese, já que as análises de TPR indicam menor consumo de hidrogênio para o catalisador Ni20-1Al₂O₃ quando comparado com o catalisador Ni20-2Al₂O₃, o que representa uma menor quantidade de fase ativa.

O catalisador sintetizado em 1 etapa apresentou, majoritariamente, perda de massa associada a carbono amorfo, enquanto que o catalisador sintetizado em duas etapas apresentou perda de massa associada exclusivamente a MWCNTs, SWCNTs, demonstrando o efeito do método de síntese em 1 e 2 etapas.

Ambos os catalisadores apresentaram maiores rendimentos em temperaturas entre 500 e 600 °C. O catalisador Ni20-2Al₂O₃, quando reduzido à 700 °C, apresentou o maior rendimento e demonstrou a importância do tratamento térmico, uma vez que os dados de TPR sugerem uma quantidade de fases propícias a reação de CVD muito superior com a redução completa à 950 °C, entretanto o aumento da temperatura de redução provoca processos de sinterização que inutilizam as fases formadas, causando uma queda no rendimento.

5.3.5 Reações de CVD do Metano sobre os catalisadores de Cobalto

Ambos os catalisadores de cobalto apresentaram dois sinais de redução, sendo o primeiro característico da fase Co_3O_4 e o segundo característico de uma fase mista $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$. Para analisar a relação entre as duas as fases e as condições otimizadas de síntese, decidiu-se analisar a amostra na reação de CVD nas temperatura de redução de 800 e 950 °C e nas temperaturas de CVD do metano de 500, 600, 700 e 800 °C. Os dados obtidos estão dispostos na Tabela 7 e na Figura 38. Os materiais obtidos foram submetidos a análise de TG para identificar a quantidade de material formado, a conversão de metano e o tipo de material.

Inicialmente, o catalisador $\text{Co}_{20}\text{-1Al}_2\text{O}_3$ foi submetido reações de CVD do metano a 500, 600, 700 e 800 °C com temperatura de redução de 800 e 950 °C. Observou-se na Figura 38 e na Tabela 7 que houve perda de massa referente ao carbono entre 2 e 8 %, equivalentes a uma conversão de metano entre 2 e 6 %. Para o catalisador $\text{Co}_{20}\text{-2Al}_2\text{O}_3$, submetido aos testes catalíticos nas mesmas condições que o catalisador em 1 etapa, observou-se perda de massa entre 5 e 19 % equivalentes a uma conversão de metano entre 4 e 16 %. Todas os teste catalíticos sobre os catalisadores de cobalto apresentam diversos materiais carbonáceos, dentre eles SWCNTs, MWCNTs e nanofibras de carbono, entretanto, a quantidade de carbono amorfo formada é superior a todas as formas gráficas de carbono, que podem rapidamente causar a desativação do catalisador por encapsulamento.

Através dos dados obtidos, Tabela 7 e Figura 38, observou-se que os testes catalíticos de CVD do metano a 700 e 800 °C proporcionaram maior atividade catalítica, enquanto que as reações conduzidas com redução do catalizador em temperaturas inferiores à 800°C, apresentaram melhores rendimentos quando comparadas com as reações com o catalizador reduzido a 950 °C. Observa-se também que o catalisador $\text{Co}_{20}\text{-2Al}_2\text{O}_3$, que apresentou maior consumo de hidrogênio nas análises de TPR, Figura 32, apresentou maior conversão de metano, uma vez que tal comportamento significa dizer

que o catalisador possui maior quantidade de sítios ativos para promover a reação de CVD.

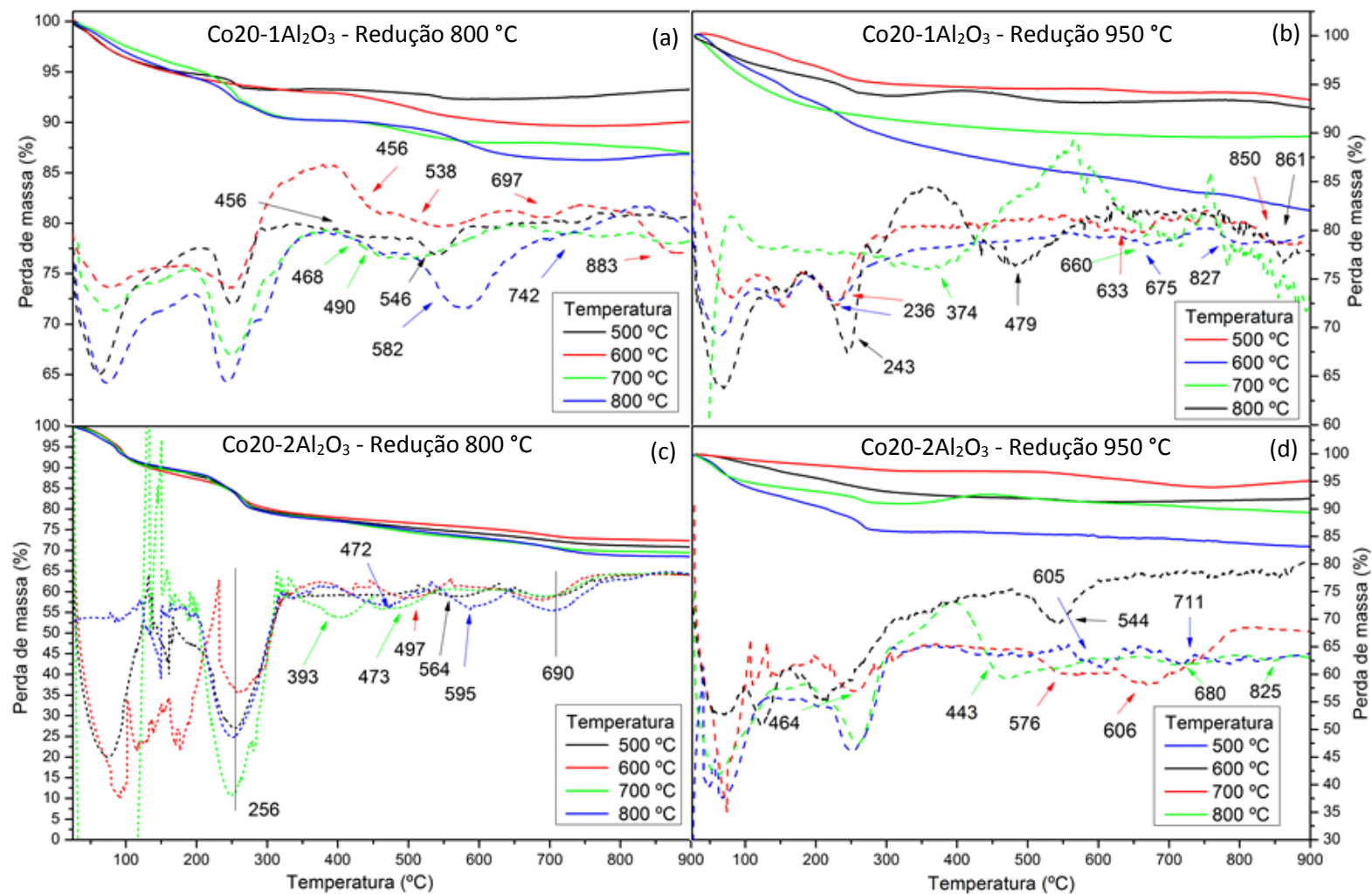
O aumento da temperatura de redução claramente resultou na diminuição da atividade do catalisador devido a efeitos de sinterização, pois observou-se, nos dois catalisadores, que o aumento da temperatura de redução para 950 °C resultou, em média, na diminuição do material carbonáceo convertido. Nas análises de TPR, Figura 32, observam-se elevadas temperaturas de redução entre 800 e 1000 °C, associadas à espécie $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$, aluminato não estequiométrico, tornando-se necessário elevada temperatura de redução para a formação dos sítios ativos, M^0 . Entretanto, o aumento da temperatura pode proporcionar sinterização das partículas metálicas, formando cristalitos maiores que inibem a formação dos NTC [NUERNBERG et al., 2013].

Tabela 7 - Dados de perda de massa e conversão do metano obtidos por termogravimetria para os catalisadores Co20-1Al₂O₃ e Co20-2Al₂O₃ após os testes de CVD do metano.

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa de carbono (%)	Conversão do metano (%)
Co20-1Al₂O₃	800	500	2	2
		600	3	4
		700	7	6
		800	8	6
	950	500	3	2
		600	3	2
		700	7	5
		800	7	5
Co20-2Al₂O₃	800	500	13	10
		600	12	9
		700	17	14
		800	19	16
	950	500	5	4
		600	5	4
		700	7	5
		800	8	6

Fonte: AUTOR, 2018

Figura 38 - Curvas termogravimétricas e primeira derivada (pontilhado) do catalisador Co20-1Al₂O₃ reduzido à 800 (a) e 950 °C (b) e do catalisador Co20-2Al₂O₃ reduzido à 800 (c) e 950 °C (d) após os testes de CVD do metano.



5.3.6 Considerações parciais sobre os catalisadores de Cobalto

Todos os testes catalíticos realizados sobre os catalisadores de cobalto conduziram à formação de um alto teor de carbono amorfo, que pode interromper a reação através do encapsulamento dos sítios ativos.

Nos testes catalíticos com redução à 800°C, observou-se que o catalisador Co20-2Al₂O₃ apresentou perda de massa superior ao catalisador Co20-1Al₂O₃ ao sintetizado em 1 etapa, o que pode ser justificado pelo sinal de consumo de hidrogênio nas análises de TPR, que é muito superior. O aumento da temperatura de redução para 950°C provocou redução do rendimento do catalisador, justificado pela redução da quantidade de sítios ativos devido à sinterização.

Ambos os catalisadores apresentaram a mesma tendência no que se refere ao aumento da atividade catalítica com o aumento da temperatura do CVD do metano. Independente da temperatura de redução, os melhores resultados foram observados nas maiores temperaturas de CVD do metano e nas menores temperaturas de redução. Os catalisadores reduzidos à 800 °C sintetizados em 1 e 2 etapas, alcançaram, respectivamente, 8 e 19 % de perda de massa.

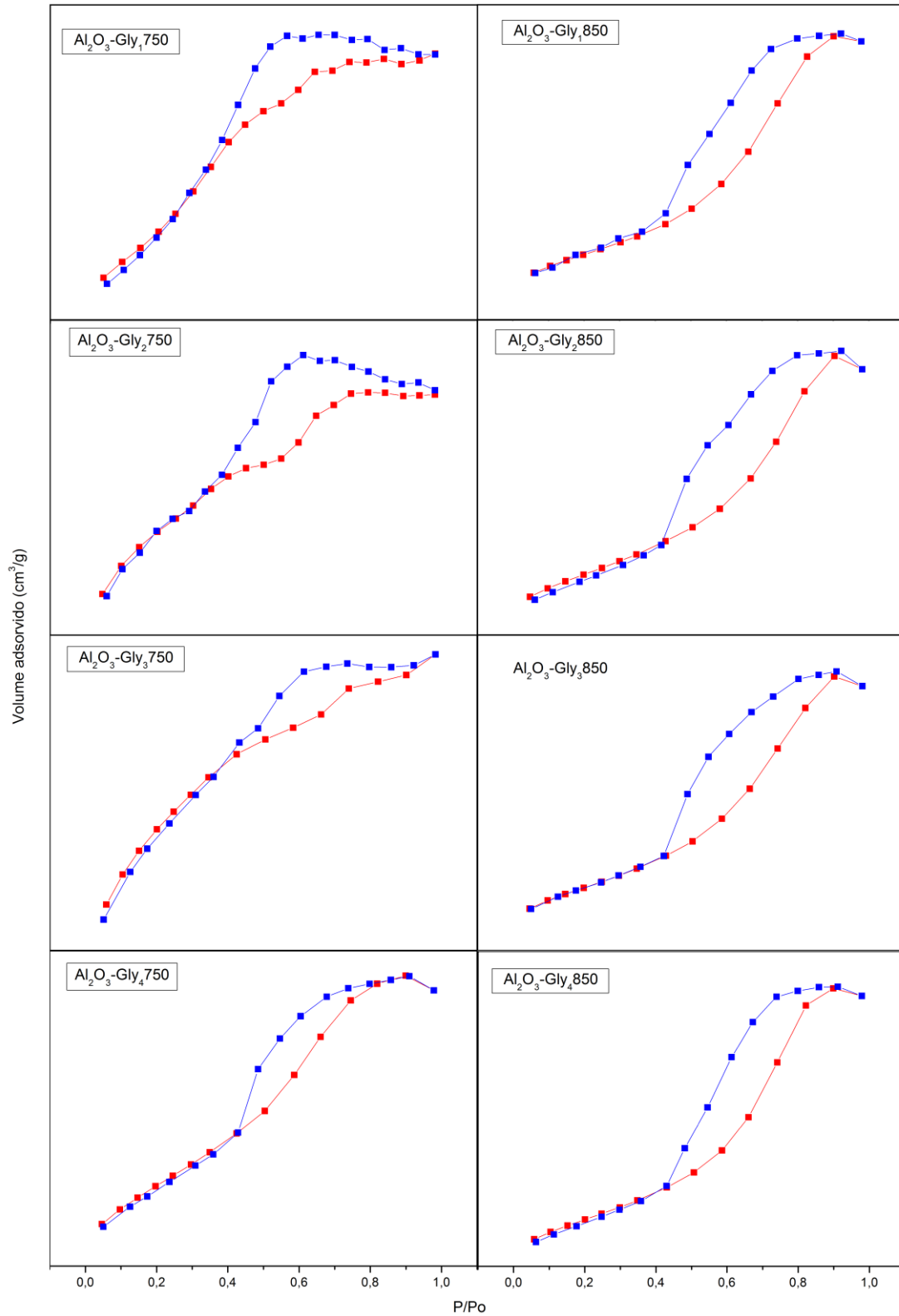
Capítulo 6
Conclusões Finais

6 CONCLUSÕES FINAIS

- Pelo método de síntese proposto foi possível a obtenção de alumina gama com área superficial de até 166 m²/g e, de modo geral, o aumento da proporção do ácido cítrico e a redução da quantidade de precursor metálico, favoreceram o aumento da área superficial específica;
- A metodologia de síntese proporcionou a formação de fases com interação metal-suporte fortes, o que exige temperaturas de redução elevadas, em torno de até 950 °C.
- Cada catalisador apresentou um comportamento diferente em relação à temperatura da reação de CVD. Os catalisadores de ferro e os de cobalto apresentaram melhor atividade em temperaturas de reação maiores, enquanto que os catalisadores de níquel apresentaram melhor atividade em temperaturas inferiores.
- Em relação ao tipo de material formado, cada catalisador apresentou um tipo de produto em cada temperatura reacional, mas em geral os catalisadores de níquel apresentaram, majoritariamente, carbono grafítico na forma de MWCNTs e SWCNTs, os catalisadores de cobalto apresentaram, majoritariamente, carbono amorfo, enquanto que os catalisadores de ferro apresentaram uma mistura de carbono amorfo com MWCNTs e SWCNTs.
- A metodologia de síntese proporcionou a formação de catalisadores ativos frente a reação de CVD do metano, alcançando conversões de metano de até 31,92%.

ANEXOS

Figura 39 - Perfil das isoterma de adsorção/dessorção de N₂ à 77K das amostras Al₂O₃-Gly₁750, Al₂O₃-Gly₂750, Al₂O₃-Gly₃750, Al₂O₃-Gly₄750, Al₂O₃-Gly₁850, Al₂O₃-Gly₂850, Al₂O₃-Gly₃850, Al₂O₃-Gly₄850.



Fonte: AUTOR, 2018

REFERÊNCIAS

ABBASÍ, A.; ZARABADI-POOR, P.; BADIEI, A.; YOUSEFI, A. A.; FAHLMAN, B. D. **Catalytic chemical vapour deposition of carbon nanotubes using Fe-doped alumina catalysts**. *Catalysis Today* 150 (2010) 100–106.

ACAR C, DINCER I. **Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources**. *Int J Hydrogen Energy* 2014;39:1-12.

ADILSON BEATRIZ; YARA J. K. ARAÚJO; DÊNIS PIRES DE LIMA. **Glicerol: Um Breve Histórico E Aplicação Em Sínteses Estereosseletivas**. *Química Nova*. 2011. Vol. 34, No. 2, 306-319.

ALEXIADISA, V. I.; VERYKIOS, X. E. **Influence of structural and preparation parameters of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts on rate of production and quality of carbon nanotubes**. *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 528–535

ALFAYA, A. A. S. et al. **A Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo de Sol-Gel na Construção de Biossensores**. *Química Nova*. V. 25, n. 5, p. 835-841, (2002).

ALMEIDA, R. M.; FAJARDO, H; MEZALIRA, D. Z.; NODA. L.K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V. **Preparation and evaluation of porous nickel-alumina spheres as catalyst in the production of hydrogen from decomposition of methane**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259, p. 328–335, 2006.

ALMEIDA R. M.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; NODA, L. K.; PROBST, L.F.D.; CARREÑO, N.L.V. **Effect of Ni loading and reaction temperature on the formation of carbon nanotubes from methane catalytic decomposition over Ni/SiO₂**. *Journal. Molecular. Catalysis. A: Chemical*, 259, p.328 – 2006.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
Anuário Estatístico 2017. Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>>. Acessado em 22 de março de 2018.

ASHIK U. P. M., WAN DAUD W. M. A, ABBAS H. F. **Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – a review.** Renew Sustain Energy Rev 2015; 44:221–56

BAOLIN, H.; HAIYING, Z.; HONGZHONG, L.; QINGSHAN, Z. **Study on Kinetics of Iron Oxide Reduction by Hydrogen.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(1) 10—17 (2012).

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. **The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms.** J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373–380.

BATISTA, A. H. M.; RAMOS, F. S. O.; BRAGA, T. P.; LIMA, C. L.; SOUSA, F. F.; BARROS, E. B. D.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. S.; SOUSA, J. R.; VALENTINIA, A.; OLIVEIRA, A. C. **Mesoporous MAI_2O_4 (M = Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO_2 .** Applied Catalysis A: General Volume 382, Issue 2, 15 July 2010, Pages 148–157.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309–319.

Centro de Referência da Cadeia de Produção de Biocombustíveis Para Agricultura Familiar. Disponível em: <<http://biomercado.com.br/>> Acesso em 07/11/2016.

CHIANG, Y; KINGERY, W.D. Physical Ceramics – **Principles for ceramic Science and engineering.** New York, John Wiley & Sibs Inc., 1997.

Citric Acid. National Institute of Standards and Technology, NIST. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C77929&Mask=80#IR-Spec>>. Acessado em 25 de julho de 2016.

COELHO, A.C.V. **Avaliação crítica de pesquisas realizadas no laboratório de matérias-primas particuladas e sólidos não-metálicos (Impsol) sobre hidróxidos e óxidos de alumínio.** São Paulo, 2008. 369. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.

DANG, K. Q.; NANKO, M. **Transparent Cr Doped Al₂O₃ Made by Pulsed Electric Current Sintering Process.** AZo Journal of Materials Online. Volume 6, November 2010.

DINCER, I.; ACAR, C. **Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability.** International Journal of Hydrogen Energy, 40 (2015) 11094-11111.

ERIC JUNGERMANN, NORMAN O.V. SONNTAG. **Glycerine: A Key Cosmetic Ingredient,** July 19, 1991 by CRC Press. 476 Pages. ISBN 9780824784652

GALCERAN, M.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. **Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb).** J Sol-Gel Science Technology. 2007, 42, 79–88.

GALETTI, A. E., GOMES, M. F., ARRUA, L. A. **Ethanol steam reforming over Ni/ZnAl₂O₄-CeO₂. Influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor.** Applied Catalysis A: General, 408, 2011.

GARCIA, S. R. **Catalisadores de Co/Al₂O₃ para reforma a vapor do etanol: Estudo do efeito do método de preparação.** 172–181. São Carlos – SP, 2009.

GAUDON, M.; LABERTY-ROBERT, C.; ANSART, F.; STEVENS, P. E ROUSSET, A. **Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel processing.** Solid State Sci., 2002, 4, 125-133.

GLYCERIN. National Institute of Standards and Technology, NIST. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C56815&Type=IR-PEC&Index=1#IR-SPEC>>. Acessado: 25 de julho de 2016.

GUEVARA, J. C.; WANG, J. A.; CHEN, L. F.; VALENZUELA, M. A.; SALAS, P.; GARCÍA-RUIZ, A.; TOLEDO, J. A.; CORTES-JÁCOME, M. A.; ANGELES-CHAVE, C.; NOVARO, O. **Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition.** International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 3509-3521.

HART, L. D. **Alumina Chemicals: Science and Technology handbook.** Westerville, OH, 1990.

HAO, Z.; ZHUA, Q.; JIANGA, Z.; HOU, B.; LIA, H. **Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in a fluidized bed.** Fuel Processing Technology (2009) 113 – 121.

HERACLEOUS, E.; LEE, A. F.; WILSON, K.; LEMONIDOU, A. A. **Investigation of Ni-based alumina-supported catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: structural characterization and reactivity studies.** Journal of Catalysis 231 (2005) 159–171.

HERNÁNDEZ, M. T.; GONZÁLEZ, M. **Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating.** Journal of the European Ceramic Society. 2002, 22, 2861-2868.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature, vol. 354, p. 56-58. 1991.

JOSHI, S.; RANADE, V. **Industrial Catalytic Processes for Fine and Specialty Chemicals**. Elsevier, 2016. ISBN: 978-0-12-801457-8.

KAKIHANA, M. J. **Sol-gel Preparation of high temperature superconducting oxides**. Sol-gel Sci. Technol., 1996, 6, 7-55.

KASSAEE, M. Z.; MASROURI, H. MOVAHEDI, F. **Sulfamic acid-functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of α -amino nitriles in water**. Applied Catalysis A: General, 395 (2011) 28–33.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E., **C60: Buckminsterfullerene**. Nature, 318 (14), 162-163, 1985.

LAMOUREUX, E.; SERP, P.; KIHN, Y.; KALCK, P.; **Identification of key parameters for the selective growth of single or double wall carbon nanotubes on FeMo/Al₂O₃ CVD**. Applied Catalysis A: General, 323, p. 162–173, 2007.

LEANDRO JOSÉ DOS SANTOS, GUILHERME PEREIRA ROCHA, ROSEMEIRE BRONDI ALVES E ROSSIMIRIAM PEREIRA DE FREITAS. **Fulereno [C60]: Química E Aplicações**. Quim. Nova, Vol. 33, No. 3, 680-693, 2010

LEE CHOW, HAO WANG, STEPHEN KLECKLE, TERRY K. DALY AND PETER R. BUSECK. **Fullerene formation during production of chemical vapor deposited diamond**. Appl. Phys. Lett. 66, 430 (1995)

LEVIN DB, CHAHINE R. **Challenges for renewable hydrogen production from biomass**. Int J Hydrogen Energy 2010;35:4962-9; Awad AH, Veziroglu TN. Hydrogen vs. synthetic fossil fuels. Int J Hydrogen Energy 1984;9:355-66

LUA, J.; JIANGA, Y.; ZHANGC, Y.; HUANGC, J.; XU, Z. **Preparation of gas sensing CoTiO₃ nanocrystallites using EDTA as the chelating agent in a sol–gel process.** *Ceramics International*. 2015, 41, 3714-3721.

LUCREDIO, F. A.; ASSAF, J. M.; ELISABETE M. ASSAF, E. M.; **Methane Conversion Reactions on Ni Catalysts Promoted with Rh: Influence of Support.** *Applied Catalysis A: General*, 400, p.156–165, 2011.

LYUDMILA B. AVDEEVA, TATYANA V. RESHETENKO, ZINFER R. ISMAGILOV, VLADIMIR A. LIKHOLOBOV. **Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbono.** *Applied Catalysis A: General* 228 (2002) 53–63

MCRTN. **Hydrogen, a Marie Curie Research Training Network**, 2010. Disponível em: <<http://mcrtn-hydrogen.eu/research/importance-research-hydrogen-economy>>. Acessado em 02/04/2016.

MENDES, A. C.; MAIA, L. J. Q.; PARIS, E. C.; LI, M. S. **Solvent effect on the optimization of 1.54 μm emission in Er-doped Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ powders synthesized by a modified Pechini method.** *Current Applied Physics* 13 (2013) 1558-1565.

MÉNDEZ, M.; CARVAJAL, J. J.; CESTEROS, Y.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F.; GIGUÈRE, A.; DROUIN, D.; MARTÍNEZ-FERRERO, E.; SALAGRE, P.; FORMENTÍN, P.; PALLARÈS, J.; MARSAL, L. F. **Sol–gel Pechini synthesis and optical spectroscopy of nanocrystalline La₂O₃ doped with Eu³⁺.** *Optical Material*, 2010, 32, 1686–1692.

MOKHNACHUK, O. V.; SOLOVIEV, S. O.; KAPRAN, A. Y. **Effect of rare-earth element oxides (La₂O₃, Ce₂O₃) on the structural and physico-chemical characteristics of Pd/Al₂O₃ monolithic catalysts of nitrogen oxide reduction by methane.** *Catalysis Today*. 2007, 119, 145-151.

MONSON, P. A. **Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory.** *Microporous and Mesoporous Materials* 160 (2012) 47–66.

MUKUL KUMAR. **Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism, Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications.** Dr. Siva Yellampalli (Ed.), InTech, 2011.

MURADOV N. Z.; VEZIROGLU T. N. **From hydrocarbon to hydrogencarbon to hydrogen economy.** *Int J Hydrogen Energy* 2005;30:225-37

NERES, T. S.; MATOS, S. J.; JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; CARVALHO, J. F.; ARDILA, D. R.; BARBOSA, L. B. **Síntese pelo método Pechini de nanopartículas de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.** *Scientia Plena*, vol. 8, num. 3, 2012.

NobelPrize.org. Disponível em < http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1996/> Acessado em 02/09/2016.

NUERNBERG, G. B.; FOLETTO, E. L.; PROBST, L. F. D.; CARREÕ, N. L. V.; MOREIRA, M. A.; **MgAl_2O_4 spinel particles prepared by metal–chitosan complexation route and used as catalyst support for direct decomposition of methane.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 370, p. 22– 27, 2013.

NULLI, Y.; ZHANG, P.; GUO, Z.; LIU, YANG; J. WANG. **Nickel-Cobalt oxides/carbono nanoflakes as anode materials for lithium-ion batteries.** *Materials Research Bulletin*, v. 44, issue 1, p. 140-145, 2009.

OMORI, Y.; OKADA, M.; TAKEDA, S.; MATSUMOTO, N. **Fabrication of dispersible calcium phosphate nanocrystals via a modified Pechini method under non-stoichiometric conditions.** *Materials Science and Engineering C* 42 (2014) 562–568

PAZIK, R.; ZYCH, A.; STREK, W. **Luminescence properties of Eu³⁺:KGd(WO₄)₂ nanocrystallites**. Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 536–540

PECHINI, M. **Pechini**. **US Patent 3**, 330, 697. July, 1967.

PETRYKIN VALERY V. Thesaurus, **Glossary of Nanotechnology and Related Terms**, Acesso em 07/11/2016, disponível em: <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article2075>>.

PLANALTO BRAZIL. Lei 13263, de 23 de março de 2016.

Detalha a porcentagem de biodiesel adicionado ao diesel vendido no território nacional. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm>. Acessado em 22 de março de 2018.

PORTELA, L. S. **Estudo De Catalisadores De Níquel Na Produção De Hidrogênio A Partir Do Gás Natural E GLP**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ. Junho 2007.

RAO, C. N. R. Gopalahrishnan, J. **Synthesis of complex metal oxides by novel routes**. Accounts of Chemistry Research (1987)

RAZPOTNIK, T.; MACEK, J. **Synthesis of nickel oxide/zirconia powders via a modified Pechini method**. Journal of the European Ceramic Society. 2007, 27, 1405-1410.

SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. **Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al₂O₃ Aplicados à Reação de Reforma a Vapor de Etanol**. Química Nova, 28, p. 587-590, 2005.

SDA – Soap and Detergent Association, Glycerine and Oleochemical Division. **Glycerin, an Overview**. 1991, 27 Pages. Disponível em: <http://www.aciscience.org/docs/glycerine_-_an_overview.pdf>. Acessado em 07/11/2016.

SERP, P.; MACHADO, B. **Nanostructured Carbon Materials for Catalysis.** RSC Catalysis Series No. 23. Março, 2015

SERRANO, D. P.; LOPEZ, R. G.; BOTAS, J. A.; FIERRO, J. L. G.; **Comparison of Metal and Carbon Catalysts for Hydrogen Production by Methane Decomposition.** Applied Catalysis A: General, 396, p. 40 – 51, 2011.

SHAFAZILA, T.; SAHARUDDIN, T.; SALLEH, F.; SAMSURI, A.; OTHAMAN, R.; YARMO, M. A. **Influence of Noble Metal (Ru, Os and Ag) on the Reduction Behaviour of Iron Oxide Using Carbon Monoxide: TPR and Kinetic Studies.** International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 6, No. 6, December 2015.

SIMIONATO, M.; ASSAF, E. M. **Preparation and Characterization of Alumina-Supported Co and Ag/Co Catalysts.** Materials Research, Vol. 6, No. 4, 535-539, 2003.

TEIXEIRA, V.; COUTINHO, F.; GOMES, A. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno.** Química Nova. 2001, 24, 808-818.

TRIMM, D. L. **Catalysts for the control of coking during steam reforming.** Catal. Today 1999; 49: 3-10.

VALDERRUTEN, N. E.; PEÑA, W. F.; RAMÍREZ, A. E.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. **Effect of the synthetic method on the catalytic activity of alumina: Epoxidation of cyclohexene.** Materials Research Bulletin, 2015, 62, 80–87.

VALENTINI, A.; BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N. **CO₂ na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno utilizando catalisadores compostos de óxido de ferro e óxido de alumínio.** Quim. Nova, Vol. 34, No. 5, 792-797, 2011.

VARSHNEY, K. **Carbon Nanotubes: A Review on Synthesis, Properties and Applications.** International Journal of Engineering Research and General Science Volume 2, Issue 4, June-July, 2014.

VASSILEV, N.; MALUSA, E.; REQUENA, A. R.; MARTOS, V.; LÓPEZ, A.; MAKSIMOVIC, I.; VASSILEVA, M. **Potential application of glycerol in the production of plant beneficial microorganisms. Fermentation, Cell Culture and Bioengineering – Review.** Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology. 2017, Volume 44, Issue 4–5, pp 735–743.

WALKER JR., P. L.; RAKSZAWSKI, J. F.; IMPERIAL, G. R. **Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed.** J. Phys. Chem. 63 (2): 133, 1959.

WANG, H.; REN F.; LIU, C.; SI, R.; YU, D.; PFEFFERLE, L. D.; HALLER, G. L.; CHEN, Y.; **CoSO₄/SiO₂ catalyst for selective synthesis of (9, 8) single-walled carbon nanotubes: Effect of catalyst calcination.** Journal of Catalysis, 300, p. 91–101, 2013.

WU, Y. S.; MA, J.; HU, F.; LI, M. C. **Synthesis and Characterization of Mesoporous Alumina via a Reverse Precipitation Method.** Journal of Material Science Technology. 2012, 28, 572-576.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. **Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 231 (2005) 145–151.

XUA, D.; CHANG, Z.; ZHU, K.; WENG, X.; WENGA, W.; ZHENG, Y.; HUANG, C.; WAN, H. **Effect of sulfur on α -Al₂O₃-supported iron catalyst for Fischer–Tropsch synthesis.** Applied Catalysis A: General 514 (2016) 103–113.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAR, S; IRANDOUKHT, A. **The effects of synthesis operation conditions on the properties of modified γ -**

alumina nanocatalysts in methanol dehydration to dimethyl ether using factorial experimental design. Fuel. 2015, 139, 40–50.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. **Preparation of high pure α -Al₂O₃ nanoparticles at low temperatures using Pechini method.** Ceramics International, 2012, 38, 2021-2026.

ZAKI, T.; KABEL, K. I.; HASSAN, H. **Using modified Pechini method to synthesize α -Al₂O₃ nanoparticles of high surface area.** Ceramics International, 2012, 38, 4861-4866.

ZANGOUEI, M.; MOGHADDAM, A. Z.; ARASTEH, M. **The influence of Nickel Loading on Reducibility of NiO/Al₂O₃ Catalyst Synthesized by Sol-Gel Method.** Chemical Engineering Research Bulletin 14 (2010) 97-102.

ZHANG, L.; ZHANG, Q.; LIU, Y.; ZHANG, Y. **Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by two-step hydrothermal method.** Applied Surface Science 389 (2016) 25–33.

ZHANG, Y.; XIONG, H.; LIEW, K.; LI, J. **Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 237 (2005) 172–181.

ZHANG, Y.; YANG, Y.; TIAN, S.; LIAO, C. E YAN, C. **Sol–gel synthesis and electrical properties of (ZrO₂)_{0.85}(REO_{1.5})_{0.15} (RE = Sc, Y) solid solutions.** J. Mater. Chem. 2002, 12, 219-224.