

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

RAYSSA JOSSANEIA BRASILEIRO MOTTA

**UTILIZAÇÃO DE Ni ANCORADO EM ARGILA BENTONÍTICA NA REAÇÃO DE  
DECOMPOSIÇÃO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE CARBONO ORDENADO  
E “HIDROGÊNIO AZUL”**

Maceió – AL

2022

RAYSSA JOSSANEIA BRASILEIRO MOTTA

**UTILIZAÇÃO DE Ni ANCORADO EM ARGILA BENTONÍTICA NA REAÇÃO DE  
DECOMPOSIÇÃO DO METANO PARA PRODUÇÃO DE CARBONO ORDENADO  
E “HIDROGÊNIO AZUL”**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutora em Ciências na área de Química Inorgânica e subárea de concentração em Catálise com linha de pesquisa em Química de Materiais.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Rusiene Monteiro de Almeida

Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Camila Braga Dornelas

Maceió – AL

2022

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecária: Helena Cristina Pimentel do Vale CRB4 - 661

M917u Motta, Rayssa Jossanea Brasileiro.  
Utilização de Ni ancorado em argila bentonítica na reação de decomposição do metano para produção de carbono ordenado e “hidrogênio azul” / Rayssa Jossanea Brasileiro Motta. – 2022.  
169 f. : il.

Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.  
Coorientadora: Camila Braga Dornelas.  
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 153-163.  
Anexos: f. 164-169.

1. Catalisadores suportados. 2. Bentonita. 3. Alumina. 4. Nanotubos de carbono. 5. Hidrogênio. I. Título.

CDU: 543.6:661.66



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 da Doutoranda **Rayssa Jossanea Brasileiro Motta** intitulada: “Utilização de Ni ancorado em argila bentonítica na reação de decomposição do metano para produção de carbono ordenado e “hidrogênio azul”, apresentada, em sessão aberta, ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 24 de novembro de 2022, às 8h, por meio de videoconferência.

Maceió, 24 de novembro de 2022.

### Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA**  
Data: 25/11/2022 12:41:32-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida  
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 **FABIANE CAXICO DE ABREU GALDINO**  
Data: 25/11/2022 10:32:27-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Fabiane Caxico de Abreu Galdino  
(PPGQB/IQB/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 **ANTONINHO VALENTINI**  
Data: 24/11/2022 13:30:23-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
(Externo ao Programa)

Documento assinado digitalmente  
 **CAMILA BRAGA DORNELAS**  
Data: 25/11/2022 10:58:47-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Profa. Dra. Camila Braga Dornelas  
coorientadora (PPGMAT/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 **SAMUEL TEIXEIRA DE SOUZA**  
Data: 24/11/2022 18:39:19-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Samuel Teixeira  
(PPGF/UFAL)

Documento assinado digitalmente  
 **RODRIGO JOSE DE OLIVEIRA**  
Data: 24/11/2022 14:16:12-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Rodrigo José de Oliveira  
(Externo ao Programa)

Dedico este trabalho aos meus filhos, bisavó  
Loura (in memoriam) e tio José Motta (in  
memoriam).

## AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as maravilhas feitas em minha vida.

Aos meus filhos, Bryan Wesley e Christopher Yan, que são os meus tesouros.

À minha tia, Joseluze D. Motta, pelo apoio infinito.

Ao meu pai, Josemar D. Motta, que me ensinou a ser uma mulher guerreira e forte.

À minha avó, Marleide Brasileiro, e a minha mãe, Rossana Brasileiro, que embora distantes sempre desejaram um futuro promissor para mim.

À minha amiga, Jailma Cosmo, por toda dedicação e cuidado comigo e com meus filhos.

Ao meu companheiro, Pedro Ferro, por entender meus momentos difíceis e sempre tentar me motivar.

À minha orientadora, Dr<sup>a</sup> Rusiene M. Almeida, pela orientação, ensinamentos, por acreditar no meu trabalho, mesmo sabendo de todas as minhas limitações, e pela amizade.

À minha coorientadora, Dr<sup>a</sup> Camila B. Dornelas, pelos ensinamentos e amizade.

Aos professores que aceitaram o convite para ser membro da banca da Qualificação: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Anielle Christine, Prof. Dr. Lucas Meili, Prof. Dr. Josué Carinhanha e Prof. Dr. Júlio Cosme, suas contribuições foram valiosas.

Aos professores que aceitaram o convite para ser membro da banca de defesa de Tese, Prof. Dr. Antoninho Valentini (UFC), Prof. Dr. Rodrigo Oliveira (UEPB), Prof. Samuel Teixeira (UFAL), Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Fabiane Caxico (UFAL) suas contribuições serão de extrema importância para o resultado final.

Ao Prof. Dr. Antoninho Valentini (UFC), a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Daniella Zambelli Mezalira (USC), ao Prof. Dr. Mário Meneghetti (GCAR), Prof. Dr. Carlos Jacinto (GNFI-UFAL), ao Prof. Dr. Antônio Osimar (LSCAT-UFAL) e ao Prof. Dr. Irinaldo Diniz (LABTCOM-UFAL) pelas colaborações nas análises das amostras, foram fundamentais.

Aos meus amigos e amigas, em especial, Alson Rodrigues, Mayara Rayane, Valcilaine Teixeira, Bruna Bernardes, Dyego Maia, Tasso Salles, Lucas Natan e Jailton que colaboraram com este trabalho por meio de incentivos e fizeram os dias de laboratório mais felizes.

Ao grupo de pesquisa GCAR e Tecnano.

Ao CNPq.

## RESUMO

A necessidade de encontrar meios que mitiguem os efeitos degradantes ao meio ambiente ocasionados pelo uso de combustíveis fósseis tem motivado buscas por alternativas de geração de energia que sejam limpas e eficientes. A decomposição catalítica do metano (DCM) utilizando argila como suporte catalítico se mostra promissora para produção de hidrogênio com baixo impacto ambiental, livre de CO<sub>2</sub>, gerando carbono sólido como subproduto de alto valor agregado. As argilas, pelas suas características, podem ser empregadas como suporte catalítico eficazes na DCM. O presente trabalho descreve a síntese e caracterização de catalisadores à base de Ni ancorados em argila bentonítica, in natura e modificada termicamente, e também, para fins de comparação, ancorados em alumina, para produção de carbono ordenado e hidrogênio via DCM. Os catalisadores foram sintetizados via impregnação úmida, com 5, 10 e 20 % de Ni (m/m), e um único catalisador com 20 % de Ni e argila bentonítica in natura, BSI, foi preparado via técnica de eletrofiliação. Todos os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDX), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, microscopia eletrônica e redução a temperatura programada (TPR) e testados na reação de DCM a 500 °C variando o tempo reacional (30, 180 e 240 min) e a concentração de metano (CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 e 1/1 (v/v)). A performance catalítica foi estudada a partir da conversão do metano, da estabilidade do catalisador, do rendimento em materiais carbonáceos e produção de hidrogênio. O carbono formado foi caracterizado por TGA, espectroscopia Raman, microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e de varredura (MEV). Os resultados indicaram que a ancoragem de 10 e 20 % na BSI seguido da calcinação promoveram mudanças estruturais, delaminação total, das camadas de argila. Enquanto a ancoragem do NiO na argila modificada termicamente, BSI500, manteve sua estrutura delaminada. A localização final das partículas de NiO na superfície da argila bentonítica foi conduzida pelo tipo de delaminação, parcial ou total, que as camadas de argila sofreram, influenciando na força de interação entre metal-suporte (TPR). A síntese da amostra via técnica de eletrofiliação, 20Ni-BSI-EC, facilitou uma forte interação entre NiO-BSI, prevenindo a aglomeração do NiO em partículas maiores. As alterações texturais e a mesoporosidade dos materiais foram confirmadas por adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram atividade catalítica formando carbono ordenado e hidrogênio. Para os catalisadores testados na DCM durante 180 min, CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v), a amostra com 10 % de Ni ancorado em BSI500, 10Ni-BSI500, apresentou a maior conversão de metano, com 62 %, seguido do catalisador ancorado em alumina 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54 %). Em termos de rendimentos em materiais carbonáceos e em hidrogênio, nestas condições reacionais, 10Ni-BSI (32 %) e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 %) apresentaram rendimento similares, mas quando testados durante 30 min, 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou 95 % em rendimento, e 20Ni-BSI e 10Ni-BSI500 apresentaram 74 e 70%, respectivamente. Com uma alimentação de CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) durante 240 min de reação, 20Ni-BSI apresentou 99 % de rendimento em materiais carbonáceos e, também, em hidrogênio. Em termos quantitativos de massa de H<sub>2</sub> gerado nas reações com alimentação CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) foi observada a seguinte sequencia decrescente de produção: 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9 mg; 20Ni-BSI, 7 mg; 10Ni-BSI500, 6,5 mg nas reações em 30 min, e 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, ~18 mg; 10Ni-BSI500, 20Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ~ 17,5mg nas reações de 180 min. Na reação em 240 min com fluxo CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) o 20Ni-BSI produziu 767 mg de H<sub>2</sub> livre. Destacou-se que a interação metal-suporte permitiu a formação do carbono por mecanismos de crescimento pela base e pela ponta, cujos carbonos apresentaram ordenamento no formato de nanotubos de carbono com paredes múltiplas defeituosas.

**Palavras-chave:** catalisadores suportados; bentonita; alumina; nanotubos de carbono; hidrogênio.

## ABSTRACT

The need to find ways to mitigate the degrading effects on the environment caused by the use of fossil fuels has motivated searches for energy generation alternatives that are clean and efficient. The catalytic decomposition of methane (CDM) using clay as catalytic support becomes promising for the production of hydrogen with low environmental impact, free of CO<sub>2</sub>, generating solid carbon as a by-product of high added value. Clays, due to their characteristics, can be used as effective catalytic support in CDM. The present work describes the synthesis and characterization of Ni-based catalysts anchored in bentonite clay, in natura and thermally modified, and also, for comparison purposes, anchored in alumina, for the production of ordered carbon and hydrogen via CDM. The catalysts were synthesized via wet impregnation, with 5, 10 and 20% Ni (m/m), and a single catalyst with 20% Ni and in natura bentonite clay, BSI, was prepared via the electrospinning technique. All catalysts were characterized by energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry (EDX), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), N<sub>2</sub> adsorption and desorption at 77 K, electron microscopy and programmed temperature reduction (TPR) and tested in the DCM reaction at 500 °C varying the reaction time (30, 180 and 240 min) and methane concentration (CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 and 1/1 (v/v)). The catalytic performance was studied from the methane conversion, catalyst stability, yield in carbonaceous materials and hydrogen production. The carbon formed was characterized by TGA, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and scanning (SEM). The results indicated that the anchoring of 10 and 20 % in BSI followed by calcination promoted structural changes, total delamination, of the clay layers. While the NiO anchoring in the thermally modified clay, BSI500, kept its delaminated structure. The final location of NiO particles on the surface of the bentonite clay was driven by the type of delamination, partial or total, that the clay layers underwent, influencing the strength of metal-support interaction (TPR). The synthesis of the sample via electrospinning technique, 20Ni-BSI-EC, facilitated a strong interaction between NiO-BSI, preventing the agglomeration of NiO into larger particles. The textural changes and the mesoporosity of the materials were confirmed by adsorption and desorption of N<sub>2</sub> at 77 K. All synthesized catalysts showed catalytic activity forming ordered carbon and hydrogen. For the catalysts tested in DCM for 180 min, CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v), the sample with 10% Ni anchored in BSI500, 10Ni-BSI500, showed the highest methane conversion, with 62%, followed by of the alumina-anchored catalyst 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54%). In terms of yields of carbonaceous materials and hydrogen, under these reaction conditions, 10Ni-BSI (32%) and 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30%) showed similar yields, but when tested for 30 min, 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed 95% yield, and 20Ni-BSI and 10Ni-BSI500 showed 74 and 70%, respectively. With a feed of CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) during 240 min of reaction, 20Ni-BSI showed 99% yield in carbonaceous materials and also in hydrogen. In quantitative terms of the mass of H<sub>2</sub> generated in the reactions with feed CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) the following decreasing sequence of production was observed: 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9 mg; 20Ni-BSI, 7mg; 10Ni-BSI500, 6,5 mg in 30 min reactions, and 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, ~18 mg; 10Ni-BSI500, 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ~ 17,5mg in the 180 min reactions. In the reaction in 240 min with flow CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) the 20Ni-BSI produced 767 mg of free H<sub>2</sub>. It was highlighted that the metal-support interaction allowed the formation of carbon by growth mechanisms at the base and at the tip, whose carbons presented ordering in the form of carbon nanotubes with defective multiple walls.

**Keywords:** supported catalysts; bentonite; alumina; carbon nanotubes; hydrogen.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1-1</b> Número de publicações por ano obtido na base de dados Scopus, utilizando como referência as palavras-chave: decomposição catalítica do metano, reforma seca do metano, argila, bentonita e hidrotalcita. ....	22
<b>Figura 3-1</b> Representação das camadas (a) tetraédricas (b) e octaédricas nos argilominerais. Arranjos de filossilicatos, tipo: (c) 1:1 (T-O) e (d) 2:1. ....	28
<b>Figura 3-2</b> Representação esquemática da estrutura da montmorilonita. (a) vista lateral; (b) vista superior, estrutura hexagonal de oxigênio e ligantes hidroxila na folha octaédrica. ....	30
<b>Figura 3-3</b> Estrutura da bentonita. ....	31
<b>Figura 3-4</b> Interações tipo aresta-aresta ou face-aresta. ....	32
<b>Figura 3-5</b> Diferentes tipos de água associadas às argilas. ....	33
<b>Figura 3-6</b> Isotherma de adsorção, característica geral e fenômenos correspondentes. ....	36
<b>Figura 3-7</b> Diferentes conformações das argilas. ....	37
<b>Figura 3-8</b> Representação da estrutura de nanotubo de carbono: (a) de parede múltipla (b) de parede única. ....	42
<b>Figura 3-9</b> Geometria de CNTs. ....	43
<b>Figura 3-10</b> Representação de diferentes tipos de nanofibras de carbono. ....	45
<b>Figura 3-11</b> Representações simplificadas de quatro tipos de nanotubos/nanofibras de carbono. ....	47
<b>Figura 3-12</b> Mecanismo de formação de nanotubos de carbono com ponta fechada e com pequenos pedaços de Ni incorporados. ....	48
<b>Figura 3-13</b> Classificação do hidrogênio em escala de cores. ....	51
<b>Figura 3-14</b> Configuração comum da eletrofiação. ....	53
<b>Figura 4-1</b> Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores. ....	58
<b>Figura 4-2</b> Configuração do processo de eletrofiação. ....	60
<b>Figura 4-3</b> (a) Fibras eletrofiadas obtidas na Etapa 3; (b) Fibras calcinadas a 500 °C. ....	60
<b>Figura 4-4</b> Fluxograma do processo de síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC. ....	61
<b>Figura 4-5</b> Representação esquemática da linha reacional de decomposição do metano. ....	63
<b>Figura 5-1</b> Difratoograma de raios X: (a) Amostra BSI, catalisadores xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC; (b) Amostra BSI500 e catalisadores xNi-BSI500. Onde Sm: esmectita, Kaol: caulinita, Q: quartzo e Calc: calcita. ....	69
<b>Figura 5-2</b> Esquema da amostra BSI após tratamento térmico e carregamento com óxido de níquel nos catalisadores xNi-BSI. ....	71

<b>Figura 5-3</b> Difractograma de raios X da $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e dos catalisadores xNi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	72
<b>Figura 5-4</b> Curvas TGAs dos catalisadores: (a) xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC; (b) xNi-BSI500...	73
<b>Figura 5-5</b> Curvas TGAs dos catalisadores xNi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	74
<b>Figura 5-6</b> Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K dos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.....	75
<b>Figura 5-7</b> Distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.....	76
<b>Figura 5-8</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras (a) BSI e (b) BSI500.....	79
<b>Figura 5-9</b> Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC.....	80
<b>Figura 5-10</b> Curvas TPR-H <sub>2</sub> das amostras BSI, BSI500 e dos catalisadores xNi-BSI e xNi-BSI500.....	83
<b>Figura 5-11</b> Curvas TPR-H <sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.....	84
<b>Figura 5-12</b> Deconvolução das curvas de TPR-H <sub>2</sub> das amostras BSI, 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI.....	85
<b>Figura 5-13</b> Deconvolução das curvas de TPR-H <sub>2</sub> das amostras BSI500, 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500.....	86
<b>Figura 5-14</b> Deconvolução da curva de TPR-H <sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.....	87
<b>Figura 5-15</b> Porcentagens de óxidos de níquel reduzido com fraca, média e forte interações com as amostras BSI e BSI500 e nos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC....	88
<b>Figura 5-16</b> Curvas TPR-H <sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.....	90
<b>Figura 5-17</b> (a) Conversão de metano e estabilidade dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500, 20Ni-BSI500, 5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e 20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante reação de decomposição do metano a 500 °C/180 min. (Razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)). (b) Catalisador 20Ni-BSI após reação decomposição de metano.....	91
<b>Figura 5-18</b> Conversão de metano e estabilidade dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI durante reação de decomposição do metano a 500 °C/240 min. (Razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v)).....	95
<b>Figura 5-19</b> Curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v).....	97
<b>Figura 5-20</b> Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v).....	98

<b>Figura 5-21</b> Curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v).....	100
<b>Figura 5-22</b> Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)....	101
<b>Figura 5-23</b> Massa de carbono adsorvido por 50 mg de catalisador em 30 min e 180 min de reação de decomposição de metano a 500 °C com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	102
<b>Figura 5-24</b> Curvas TGAs dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v). .....	103
<b>Figura 5-25</b> Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v). .....	104
<b>Figura 5-26</b> Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	105
<b>Figura 5-27</b> Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	106
<b>Figura 5-28</b> Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v). .....	107
<b>Figura 5-29</b> Curvas DTGs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	109
<b>Figura 5-30</b> Curvas DTGs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	111
<b>Figura 5-31</b> DTG dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v). .....	113
<b>Figura 5-32</b> Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	115
<b>Figura 5-33</b> Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v). .....	116
<b>Figura 5-34</b> Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v). .....	117

<b>Figura 5-35</b> Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos carbonos formados durante a DCM a 500 °C sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI. (Condições reacionais: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> =1/6 (v/v), tempo de 30 min).....	119
<b>Figura 5-36</b> Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 30 min (razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).....	120
<b>Figura 5-37</b> Imagens MEV da superfície dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 10Ni-BSI500 e 20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após DCM a 500 °C durante 180 min. (Razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).....	122
<b>Figura 5-38</b> Imagens MEV da superfície dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 240 min. (Razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v)).....	123
<b>Figura 5-39</b> Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 20Ni-BSI-EC, 10Ni-BSI500 e 20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após DCM a 500 °C durante 180 min (razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).....	125
<b>Figura 5-40</b> Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 240 min (razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/1 (v/v)). .....	126
<b>Figura 6-1</b> Difratoograma de raios X das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. Onde Sm: esmectita; Kaol: Caulinita; Q: quartzo; C: calcita.....	129
<b>Figura 6-2</b> TGA das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	130
<b>Figura 6-3</b> (a) Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras BSI, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	132
<b>Figura 6-4</b> Curvas TPR-H <sub>2</sub> das amostras BSI, 5Co-SI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	134
<b>Figura 6-5</b> Deconvolução das curvas de TPR-H <sub>2</sub> das amostras BSI, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.....	135
<b>Figura 6-6</b> Porcentagens de óxidos de cobalto reduzido nos catalisadores 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	136
<b>Figura 6-7</b> (a) TGA e (b) DTG dos catalisadores 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI após a decomposição do metano a 500 °C/ 30 min. (Razão gás de alimentação: CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v)). .....	137
<b>Figura 6-8</b> Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores xCo-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v).....	138
<b>Figura 6-9</b> Fluxograma do processo de síntese da amostra 20Ni-BSI(Elet). ....	140

<b>Figura 6-10</b> Imagens MEV da amostra 20Ni-BSI(Elet).....	141
<b>Figura 6-11</b> Imagens MEV da amostra 20Ni-BSI(Elet) mostrando os defeitos e os aglomerados de Ni na fibra. ....	142
<b>Figura 6-12</b> Distribuição de diâmetro externo da amostra 20Ni-BSI(Elet). ....	143
<b>Figura 6-13</b> Incidência de luz ultravioleta sobre a amostra 20Ni-BSI(Elet). ....	144
<b>Figura 6-14</b> Espectro de emissão da amostra 20Ni-BSI(Elet) e 20Ni-BSI-EC.....	144
<b>Figura 6-15</b> Tempo de decaimento de fluorescência das amostras 20Ni-BSI(Elet) e 20Ni-BSI-EC. ....	145

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 5-1</b> Composição química (% em massa) das amostras .....	67
<b>Tabela 5-2</b> Propriedades texturais das amostras.....	77
<b>Tabela 5-3</b> Comparação da atividade catalítica entre catalisadores que contêm argilas testados na reforma seca do metano e catalisadores convencionais testados na reação de decomposição do metano. ....	94
<b>Tabela 5-4</b> Temperatura de inflexão obtida a partir das curvas DTGs dos catalisadores após DCM a 500°C com fluxo de 35 mL.min <sup>-1</sup> da mistura CH <sub>4</sub> /N <sub>2</sub> = 1/6 (v/v) nos tempos de 30 min e 180 min. ....	112
<b>Tabela 6-1</b> – Perda de massa (%) das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	131
<b>Tabela 6-2</b> Propriedades texturais da BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. ....	133

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	25
<b>2.1</b>	<b>Objetivo geral</b>	25
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b>	25
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	27
<b>3.1</b>	<b>Argilas</b>	27
3.1.1	Esmectitas	29
3.1.1.1	Montmorilonita	29
3.1.1.2	Bentonita	31
3.1.2	Modificações superficiais em argilominerais	32
3.1.2.1	Modificações térmicas	33
3.1.3	Área superficial e porosidade	34
<b>3.2</b>	<b>Alumina</b>	38
<b>3.3</b>	<b>Decomposição catalítica do metano</b>	39
<b>3.4</b>	<b>Materiais de carbono</b>	41
3.4.1	Tipos de nanotubos de carbono	43
3.4.1.1	Nanotubos de carbono de parede simples	43
3.4.1.2	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	44
3.4.2	Nanofibras de carbono	44
3.4.3	Mecanismos de crescimento de estruturas organizadas do carbono por meio da decomposição do metano	46
<b>3.5</b>	<b>Hidrogênio</b>	49
3.5.1	Produção de H <sub>2</sub>	49
<b>3.6</b>	<b>Eletrofiação (<i>electrospinning</i>)</b>	52
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	57
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos catalisadores</b>	57

4.1.1	Síntese dos catalisadores xNi-BSI.....	57
4.1.2	Síntese dos catalisadores xNi-BSI500.....	58
4.1.3	Preparação dos catalisadores xNi-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
4.1.4	Síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC via técnica de eletrofiação.....	58
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos catalisadores.....</b>	<b>61</b>
4.2.1	Espectrometria de fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia.....	61
4.2.2	Difratometria de raios X.....	61
4.2.3	Análise Termogravimétrica.....	62
4.2.4	Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K.....	62
4.2.5	Redução a Temperatura Programada de H <sub>2</sub> (TPR-H <sub>2</sub> ).....	62
<b>4.3</b>	<b>Reação de decomposição do metano.....</b>	<b>63</b>
4.3.1	Espectroscopia Raman.....	65
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	65
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	65
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização dos catalisadores.....</b>	<b>67</b>
5.1.1	Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDX).....	67
5.1.2	Difratometria de Raios X.....	68
5.1.3	Análise Termogravimétrica.....	72
5.1.4	Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K.....	74
5.1.5	Microscopia Eletrônica.....	78
<b>5.2</b>	<b>Estudo da redutibilidade dos catalisadores.....</b>	<b>81</b>
<b>5.3</b>	<b>Performance catalítica.....</b>	<b>90</b>
5.3.1	Efeito da concentração de CH <sub>4</sub> .....	95
5.3.2	Caracterização do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores após os testes catalíticos.....	107
<b>6</b>	<b>ESTUDOS PARALELOS.....</b>	<b>128</b>

<b>PARTE I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES À BASE DE Co ANCORADOS EM ARGILA BENTONÍTICA</b> .....	128
<b>6.1 Metodologia</b> .....	128
<b>6.2 Resultados e discussão</b> .....	129
6.2.1 Estudo da redutibilidade dos catalisadores xCo-BSI.....	133
6.2.2 Performance catalítica .....	136
6.2.3 Caracterização do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores após os testes catalíticos.....	139
<b>PARTE II – ESTUDO DA AMOSTRA 20Ni-BSI(ELET) OBTIDO VIA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO</b> .....	139
<b>6.3 Metodologia</b> .....	139
6.3.1 Síntese da amostra 20Ni-BSI(Elet).....	139
6.3.2 Caracterização .....	140
<b>6.4 Resultados e discussão</b> .....	140
<b>6.5 Conclusões parciais – Estudos paralelos</b> .....	145
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	148
<b>PERSPECTIVAS</b> .....	151
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	153
<b>ANEXO 1</b> .....	164

---

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

---

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de combustíveis fósseis naturais como provedores de energia remonta ao século XVIII, impulsionado pela Revolução Industrial. Desde então, seu uso aumentou ao longo do tempo e atualmente, mesmo após quase três séculos, as principais demandas mundiais de energia são atendidas por este tipo de insumo.

A utilização comercial de combustíveis fósseis apresenta dois grandes problemas: primeiro, por ser um recurso não renovável, sua fonte é esgotável e, segundo, seus produtos de combustão como  $\text{CO}_x$ ,  $\text{C}_x\text{H}_y$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , entre outros, são as principais causas de grande parte dos problemas globais, no que diz respeito ao meio ambiente (LI; LI; WANG, 2011; QIAN et al., 2020).

Para solucionar tais problemas vem se estabelecendo, desde o início deste século, o foco para o uso de fontes alternativas de energia renovável (MUSAMALI; ISA, 2018). No entanto, essas alternativas energéticas têm suas limitações em termos de sofisticação técnica, alto custo, qualidade, maturidade e eficiência. Portanto, para satisfazer a demanda global de energia e simultaneamente reduzir as emissões de gases de efeito estufa, GEE, além da criação de novas tecnologias a ênfase deve ser deslocada, também, para o uso eficiente das já existentes, e para tanto, o hidrogênio tem se mostrado uma forma de armazenamento de energia limpa. Diante do exposto é clarividente afirmar que uma política econômica de geração de energia ambientalmente sustentável e livre de emissões de GEE baseada na produção de hidrogênio deve ser introduzida para o crescimento socioeconômico mundial (RAZA et al., 2022).

A principal matéria-prima para a produção industrial de hidrogênio é o metano, que apresenta a maior relação H:C dentre os hidrocarbonetos (FAN et al., 2021). Uma proporção maior do hidrogênio global produzido atualmente vem da reforma a vapor do metano (representando 48 % da produção mundial), oxidação parcial de hidrocarbonetos e gaseificação do carvão. A principal desvantagem dessas tecnologias é a emissão de grandes quantidades de  $\text{CO}_x$ , assim como na combustão dos combustíveis fósseis, como subproduto, não só prejudicando o meio ambiente mas também arriscando a sua própria viabilidade, uma vez que as tarifas crescentes sobre as emissões de  $\text{CO}_2$  levam a implementação de extensos tratamentos a jusante, daí a urgência em desenvolver uma tecnologia de separação dos gases formados, visto que os métodos de purificação de hidrogênio empregados para capturar CO e  $\text{CO}_2$  são caros e consomem muita energia (FAN et al., 2021; MUSAMALI; ISA, 2018).

Uma tecnologia extremamente atraente e ecologicamente sustentável para a produção de hidrogênio é a decomposição do metano (RAZA et al., 2022), também chamada de

decomposição catalítica de metano (DCM) ou decomposição termocatalítica, uma vez que seus produtos são apenas hidrogênio na fase gasosa e carbono na fase sólida com alto valor agregado (FAKEEHA et al., 2015; TAKENAKA et al., 2003, 2004). O hidrogênio resultante é livre de CO<sub>x</sub>, o que reduz as emissões de GEE para o meio ambiente e dispensa a purificação do produto para outras aplicações, diminuindo o custo de produção. Além disso, a DCM é uma reação moderadamente endotérmica (Equação 1-1) e sua demanda total de energia e calor é muito menor do que a reforma a vapor (Equação 1-2) e reforma seca do metano (Equação 1-3), o que é de grande importância para reduzir a temperatura operacional e os custos operacionais com equipamento (ALVES et al., 2021; FAN et al., 2021).



Os nanomateriais de carbono produzidos na DCM, como nanofibras e nanotubos de carbono, têm recebido muita atenção pela comunidade científica, visto que estes têm aplicações promissoras devido às suas propriedades mecânicas, térmicas, ópticas e eletrônicas, o que os tornam promissores para aplicações em sensores, transistores, supercapacitores, materiais de eletrodos (SHI et al., 2020b), entre outras.

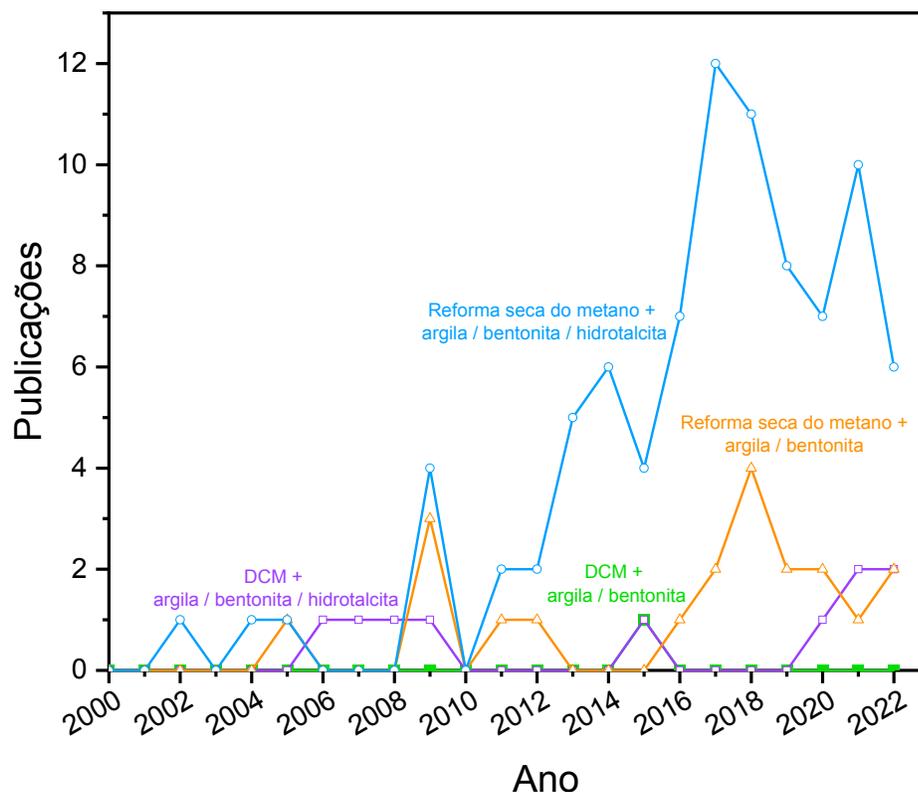
Apesar das vantagens citadas para a DCM, o processo ainda se limita a estudos em escala de laboratório e apresenta a barreira da desativação de catalisadores causada pela deposição de carbono. O desenvolvimento desse processo depende da disponibilidade de um sistema catalítico adequado, no qual o desempenho geral dos catalisadores depende de todos os componentes que o compõe (metais, suportes, promotores, etc.) (AL-FATESH et al., 2016).

Os catalisadores convencionais mais utilizados na DCM são compostos por Ni, Co e Fe, ancorados em sílica e alumina (PUDUKUDY; YAAKOB, 2015; REDDY; KIM; SONG, 2013). No entanto, estudos empregando catalisadores metálicos suportados em não óxidos, como materiais carbonáceos comerciais (nanotubos de carbono, carvão ativado e negro de fumo) ou obtidos de fontes naturais renováveis, como biomassa lignocelulósica, também são relatados na literatura (DIPU, 2021; HENAO et al., 2021; YAN; KETELBOETER; CAI, 2022). Dentre vários catalisadores, o catalisador à base de Ni é o mais comumente investigado devido à sua atividade catalítica relativamente alta e baixo custo, e grande esforço foi feito para desenvolver um catalisador de Ni de alto desempenho (SHI et al., 2020b; WAN et al., 2021).

Para ancoragem desses metais pode ser utilizada argila bentonita, que é um filossilicato composta essencialmente por uma mistura de argilominerais esmectíticos como montmorilonita (principal argilomineral constituinte) (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006; MUKHERJEE; GHOSH, 2013), hectorita, saponita, beidellita e nontronita (AWAD et al., 2019; SHAIKH et al., 2017). É aplicada em diversas áreas por ser um recurso mineral abundante, de baixo custo, ambientalmente benigno, quimicamente estável e por possuir propriedades físico-químicas específicas, como: capacidade de intumescimento, porosidade e elevada área superficial para adsorção e troca iônica (AID et al., 2017; AWAD et al., 2019; DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019; HAMBALI et al., 2022; LIU et al., 2018b; MUKHERJEE; GHOSH, 2013; ZHANG et al., 2009). As propriedades químicas superficiais e a porosidade em geral destes argilominerais podem ser moduladas modificando parâmetros de síntese, como as espécies modificadoras, o tamanho de partículas, o tratamento térmico, entre outros (DAZA et al., 2011). Assim, esses materiais são amplamente utilizados em várias aplicações catalíticas, atuando como catalisadores e/ou suporte catalítico (SCHOONHEYDT, 2016), incluindo reações de oligomerização (AID et al., 2017), hidrogenação (JIANG et al., 2016; REN et al., 2018), hidroconversão (AMAYA et al., 2020), reforma autotérmica (AKRI et al., 2018), metanação CO e CO<sub>2</sub> (LU et al., 2015), reforma seca do metano (LIU et al., 2018a), entre outras.

Estudos utilizando argila natural na decomposição catalítica do metano ainda são pouco relatados na literatura. Os resultados da pesquisa realizada na base de dados *Scopus* utilizando as palavras ‘decomposição catalítica do metano’ mais ‘argila’ ou ‘bentonita’ em títulos de resumo e palavras-chave de publicações mostram isso, Figura 1-1, enquanto, vários estudos sobre a reforma de metano empregando catalisadores à base de Ni, Ni-Ce, Ni-Pr, Ni-Zr, Ni-Al, Fe e Cu ancorados em argila, como esmectita, atapulgita e paligorsquita (CHEN et al., 2020; DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019; DAZA et al., 2009; GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011; LIU et al., 2017, 2018b, 2019; WEI et al., 2019) podem ser encontrados em maior número na literatura. Baraka *et al.* mostraram que argilominerais naturais ricos em Ni, obtidos a partir de minérios lateríticos de níquel natural de Niquelândia (Brasil), sem qualquer etapa de purificação, foram capazes de produzir gás de síntese quando testados na reação de reforma a seco de metano a 800 °C (BARAKA et al., 2021).

**Figura 1-1** Número de publicações por ano obtido na base de dados *Scopus*, utilizando como referência as palavras-chave: decomposição catalítica do metano, reforma seca do metano, argila, bentonita e hidrotalcita.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A partir da deposição de vapor químico (CVD) também é possível decompor o metano. Esmizadeh et al. (2005) relataram que catalisadores com 25 % de Fe /montmorilonita foram usados para o crescimento de nanotubos de carbono por intermédio da CVD de metano. Este estudo mostrou que o tipo de organomodificação da argila antes da inserção do Fe afetou a pureza, o diâmetro, o comprimento e o rendimento dos nanotubos de carbono formados. A atividade catalítica da montmorilonita K10, K10-Mt, como suporte durante a decomposição do metano para produzir estruturas à base de carbono de diâmetro nanométrico foi recentemente investigada por Gubernat e Zambrzycki. Os autores mostraram que o processo CVD-CH<sub>4</sub> a 850 °C resultou na deposição de diferentes tipos de carbono (nanocarbono bulb-like, mais fino e nanotubos de carbono) devido aos diferentes pré-tratamentos sofridos pelo K10-Mt (GUBERNAT; ZAMBRZYCKI, 2021). Vale ressaltar que argilas sintéticas, como HDLs (hidróxidos duplos lamelares) ou também chamadas de 'compostos do tipo hidrotalcita', foram usadas como precursores de catalisadores metálicos suportados e aplicados na decomposição do metano (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008; GARCÍA-SANCHO et al.,

2018; GUO et al., 2018; SHI et al., 2020a; SIKANDER et al., 2019; WAN et al., 2021). O número de publicações envolvendo o uso de HDLs na decomposição e na reforma seca do metano é maior quando comparado ao número de publicações envolvendo argila natural, Figura 1-1, isso porque as HDLs fornecem área de superfície adequada, principalmente em termos de mesoporos e basicidade, resultando em maior dispersão e redutibilidades das espécies metálicas em sua superfície (LIU et al., 2019). As argilas naturais são uma opção mais interessante, pois são materiais disponíveis naturalmente o que diminui o custo de produção do catalisador.

Assim, neste estudo, a síntese e caracterização de catalisadores à base de Ni, com diferentes concentrações, ancorados em argila bentonítica foram realizadas. No entanto, para efeito de comparação com catalisadores suportados convencionais, foram realizadas, também, a síntese e caracterização de catalisadores à base de Ni ancorados em alumina,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a fim de investigar os efeitos deste suporte na reação de decomposição do metano e ajudar a entender as possíveis razões para a melhoria da atividade catalítica quando do uso da argila como suporte. A performance catalítica destes materiais, quando submetidos à reação de decomposição catalítica do metano, foi estudada a partir da conversão de metano, da estabilidade do catalisador e do rendimento de materiais carbonáceos produzidos.

---

---

# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVOS**

---

---

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar catalisadores à base de Ni ancorados em argila bentonítica para produção de carbono ordenado e hidrogênio “azul” via decomposição catalítica do metano.

### 2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalisadores à base de Ni, com diferentes concentrações, ancorados em argila bentonítica via impregnação úmida;
- Sintetizar catalisadores à base de Ni, com diferentes concentrações, ancorados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> via impregnação úmida;
- Síntese do catalisador com 20 % de Ni (m/m) ancorado em argila bentonítica in natura via técnica de eletrofição;
- Caracterizar as propriedades físico-químicas dos catalisadores;
- Estudar a redutibilidade dos catalisadores;
- Estudar a performance catalítica a partir da conversão de metano, estabilidade e rendimento de material carbonáceo e produção quantitativa de hidrogênio dos catalisadores quando submetidos à reação de decomposição do metano;
- Caracterizar o carbono formado após a reação de decomposição de metano.

---

---

**CAPÍTULO 3**

**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

---

---

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Argilas

O termo argila é usado para os materiais que são resultados de ação hidrotérmica, sedimentação ou intemperismo de rochas aluminossilicadas (AWAD et al., 2019; SHAIKH et al., 2017).

A denominação argila apresenta significados diversos nos diferentes ramos científicos e tecnológicos, porém, o conceito clássico que reúne aceitação geral é o que define as argilas como materiais naturais, terrosos, de granulação fina que quando umedecidos com água apresentam certa plasticidade, mas endurece após secagem e queima (GUGGENHEIM et al., 1995).

De modo geral, as “argilas” são materiais geológicos finamente divididos onde a chamada “fração argila” ou “fração argilosa”, associada às partículas com tamanho inferior a 2  $\mu\text{m}$ , é geralmente constituída de único mineral de argila, conhecido como argilomineral, ou por uma mistura de vários deles; minerais (calcita, dolomita, gipsita, quartzo, mica, aluminita, pirita, hematita e outros); matéria orgânica e outras impurezas (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005; SCHWANKE et al., 2016).

Os minerais que não conferem plasticidade à argila e às fases não cristalinas (independentemente de conferirem plasticidade ou não as argilas) são chamados "minerais associados" ou "fases associadas" (GUGGENHEIM et al., 1995) ou “minerais não argilosos” (PERGHER; DETONI; MIGNONI, 2005).

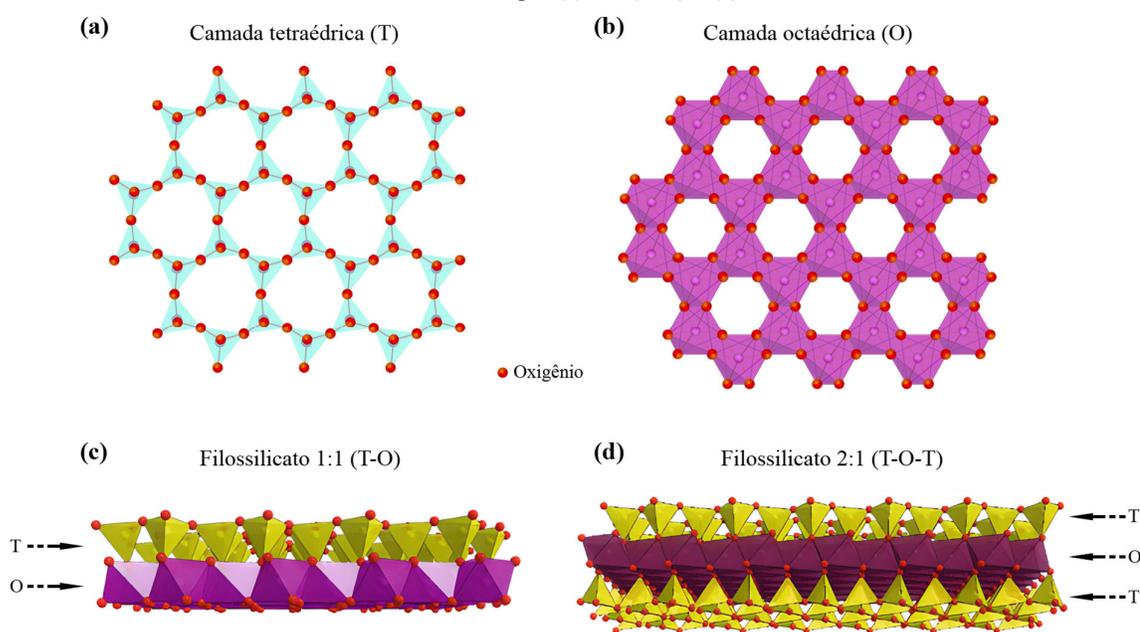
Quimicamente os argilominerais são silicatos de alumínio/magnésio hidratados, contendo, em certos tipos, outros elementos como ferro, cálcio, sódio, potássio, lítio e outros de estrutura cristalina em camadas ou fibrosa (SCHWANKE et al., 2016).

Os argilominerais são filossilicatos hidratados com cada unidade estrutural compreendendo camadas empilhadas de uma ou duas folhas de sílica tetraédrica conectadas a uma folha octaédrica à base de alumínio, exibindo uma morfologia semelhante a uma placa (LAGALY, 2005), Figura 3-1. Numerosas unidades empilhadas podem formar apenas uma partícula de argila. As folhas tetraédricas possuem uma composição de  $\text{Si}_2\text{O}_6(\text{OH})_4$  com cada unidade compreendendo átomos de silício cercados por quatro oxigênio de átomos de hidroxila em um arranjo tetraédrico. Em contraste, uma unidade octaédrica compreende átomos de Al, Mg ou Fe cercados por seis átomos de oxigênio ou hidroxila em um arranjo octaédrico de composição  $\text{Al}_2(\text{OH})_6$  (SHAIKH et al., 2017).

Os cátions tetraédricos comuns são  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto os cátions octaédricos são, geralmente,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , mas outros cátions, como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$  foram relatados (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006). Na folha octaédrica, o alumínio está presente em apenas dois terços das posições dos centros de metal, estando as posições restantes vazias (AWAD et al., 2019).

A proporção de folhas tetraédricas e octaédricas em uma unidade forma a base da classificação dos filossilicatos em argilominerais 1:1 e 2:1.

**Figura 3-1** Representação das camadas (a) tetraédricas (b) e octaédricas nos argilominerais. Arranjos de filossilicatos, tipo: (c) 1:1 (T-O) e (d) 2:1.



Fonte: BERGAYA; JABER; LAMBERT, 2012.

Bergaya e colaboradores (2006) relataram a subdivisão dos filossilicatos em função de propriedades estruturais, tais como: i) distância interplanar basal ( $d_{001}$ ), que é cerca de 7 Å nos minerais 1:1, de 10 Å nos minerais 2:1 na forma anidra e de 14 Å nos minerais na forma hidratada; ii) o grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária: todas as posições podem ser preenchidas (formas trioctaédrica: saponita e hectorita) ou somente duas das três posições (formas dioctaédrica: montmorilonita, beidelita e nontronita); iii) possibilidade das camadas basais se expandirem pela introdução de moléculas polares, como as da água, glicerol ou etilenoglicol, aumentando a distância interplanar basal do argilomineral; iv) o tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

No geral, a maioria dos argilominerais são caracterizados por certas propriedades, incluindo uma estrutura de camada com uma dimensão na faixa nanométrica; espessura da camada 1:1 (TO), cerca de 0,7 nm, e a da camada 2:1 (TOT), cerca de 1 nm; a anisotropia das camadas ou partículas; a existência de vários tipos de superfícies: superfícies basais externas (planas) e de borda, bem como superfícies internas (intercamada); a facilidade com que a superfície externa, e muitas vezes também a interna, pode ser modificada (por adsorção, troca iônica ou enxerto); plasticidade e endurecimento por secagem ou queima (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

### 3.1.1 Esmectitas

Esmectitas são filossilicatos 2:1 com uma carga de camada total (negativa) entre 0,2 e 0,6 por meia unidade de célula. Com exceção da carga de camada e hidratação dos cátions entre camadas, sua estrutura é semelhante à de outros filossilicatos 2:1 (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

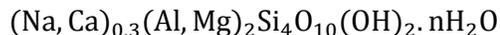
Os principais minerais de esmectita são montmorilonita de sódio, montmorilonita de cálcio, saponita (montmorilonita de magnésio), nontronita (montmorilonita de ferro), hectorita (montmorilonita de lítio) e beidelita (montmorilonita de alumínio) (MURRAY, 2006).

Características importantes das esmectitas são: argila de camada 2:1; cor variável, geralmente bronzeada ou cinza esverdeada; possíveis substituições de rede; alta carga de camada; capacidade de troca de cátions média a alta; espessura de partícula muito fina; grande área de superfície; alta capacidade de sorção; alta viscosidade; tixotropia; muito baixa permeabilidade; capacidade de dilatação média a alta e alta plasticidade (MURRAY, 2006).

O uso tecnológico das esmectitas está relacionado com a ocupação dos espaços interlamelares no balanço de cargas, que ocorre juntamente aos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , comumente hidratados (BRIGATTI; GALAN; THENG, 2006).

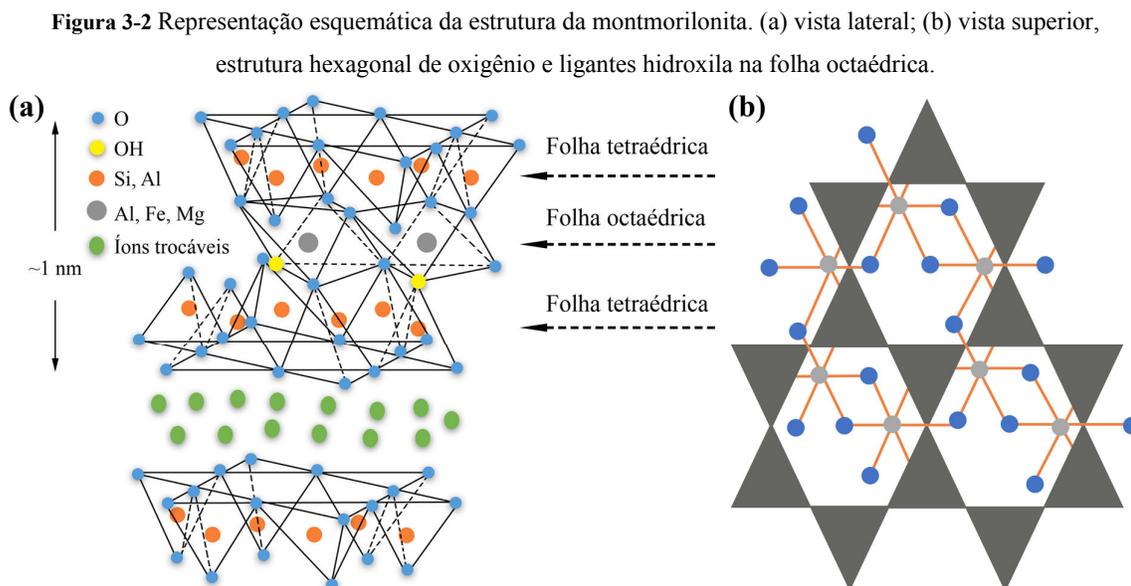
#### 3.1.1.1 *Montmorilonita*

Montmorilonita (MMt), uma esmectita dioctaédrica, é a classe mais proeminente de minerais de argila de imensa importância industrial. Sua formação ocorre a partir de alterações químicas induzidas pelo intemperismo das cinzas vulcânicas (AWAD et al., 2019). A representação química da montmorilonita é mostrado na equação 3-1.



Equação 3-1

A estrutura cristalina (cerca de 1 nm de espessura) consiste em camadas empilhadas, e cada camada é tipicamente composta por duas folhas tetraédricas de O-Si-O intercalando uma folha octaédrica de O-Al(Mg)-O (cerca de 100 x 100 nm, de largura e comprimento). As camadas vizinhas são mantidas juntas por força de van der Waals e por forças eletrostáticas para formar as partículas primárias de MMT (I. M. AL-RISHEQ et al., 2022), Figura 3-2.



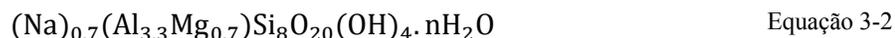
Fonte: Adaptado de (ZHU et al., 2019).

Pode ocorrer substituição isomórfica dos íons octaédricos de  $\text{Al}^{3+}$  por íons de metais de menor valência como ferro  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . O mesmo fenômeno ocorre nas camadas tetraédricas, onde os íons de  $\text{Si}^{4+}$  são substituídos por íons de  $\text{Al}^{3+}$ . Essas tendências de substituição isomórfica resultam em uma carga superficial negativa líquida que é balanceada por cátions intercambiáveis interlamelares como  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Moléculas polares podem entrar na região intercamada, ocasionando uma expansão da rede. Variações na distância interlamelar são determinadas pelos cátions presentes na região (AWAD et al., 2019; SHAIKH et al., 2017).

As excelentes propriedades de intumescimento (inchamento) e capacidade de troca catiônica fazem com que a montmorilonita desempenhe um papel importante em vários domínios naturais e industriais, como ciência do solo, hidrogeologia e catálise (SALLES et al., 2009).

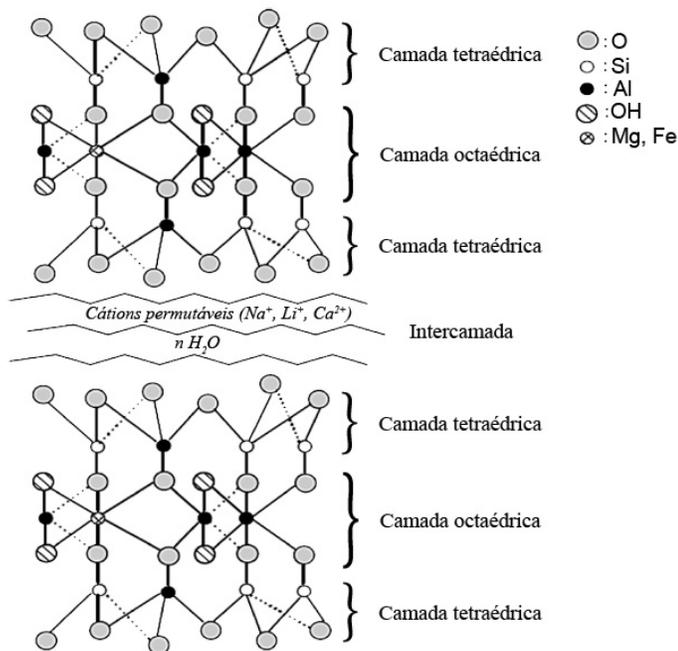
### 3.1.1.2 Bentonita

A Bentonita (Bent) é constituída principalmente de montmorilonita com teores menores de impurezas que lhes conferem uma “impressão digital” única (SHAH et al., 2018b). Sua composição e textura varia de lugar para lugar, ocorre naturalmente em solos resultantes de síntese hidrotérmica ou intemperização de cinzas vulcânicas (I. M. AL-RISHEQ et al., 2022). Quimicamente representada pela equação 3-2,



sua estrutura é composta por três camadas - uma folha octaédrica à base de alumínio cercada por duas folhas de sílica tetraédrica com as pontas voltadas para a camada octaédrica, Figura 3-3.

Figura 3-3 Estrutura da bentonita.



Fonte: Adaptado de (SHAIKH et al., 2017).

A abundância e as propriedades físicas e químicas distintas da bentonita a tornam comercialmente significativa (I. M. AL-RISHEQ et al., 2022). A quantidade de montmorilonita na argila bentonítica é a chave para sua pureza e desempenho, quanto mais MMT, melhor o desempenho e mais valor terá a bentonita. Assim, as propriedades e aplicações específicas da

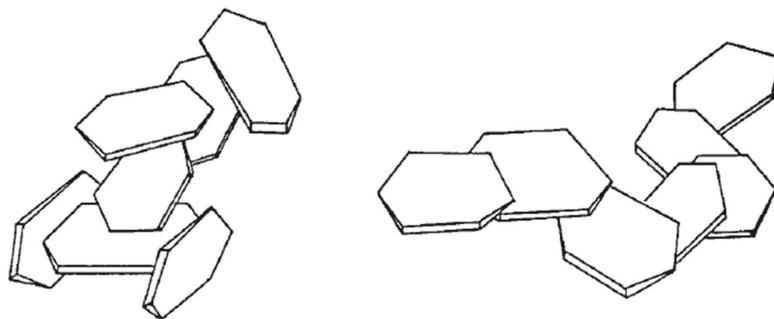
argila bentonítica estão intimamente ligadas à quantidade e qualidade de montmorilonita e dos cátions trocáveis presentes, ao pH, ao tamanho de partícula e à sua microestrutura porosa, que geralmente é caracterizada por sua área de superfície, porosidade, tamanho do poro, distribuição do tamanho dos poros e geometria dos poros (I. M. AL-RISHEQ et al., 2022; SHAH et al., 2018a).

### 3.1.2 Modificações superficiais em argilominerais

Na literatura são relatadas modificações de argilominerais por meio de processos de adsorção, troca iônica com cátions inorgânicos e complexos catiônicos; troca iônica com cátions orgânicos; enxerto de compostos orgânicos; reação com ácidos minerais; pilarização por diferentes tipos de cátions poli (hidroxo metal), desidroxilação e calcinação; delaminação e reagregação de minerais de argila esmectítica; tratamentos físicos, tais como: liofilização, ultrassom e plasma, entre outros (BERGAYA; LAGALY, 2001).

As superfícies externas e regiões intercamada das argilas são suscetíveis a alterações por processos de adsorção e troca iônica em soluções aquosas ou não aquosas circundantes (SHAIKH et al., 2017). A adsorção ocorre frequentemente no espaço intercamada das unidades minerais de argila, permanecendo as folhas de sílica-alumina inalteradas, ou pode ocorrer nas bordas ou nas grandes áreas de superfície que possuem uma carga superficial. Esse recurso é responsável pelos agregados minerais de argila adotarem várias estruturas (SHAIKH et al., 2017). Uma dessas estruturas adotadas é a estrutura casa de cartas, em que os agregados apresentam interações do tipo aresta-aresta ou face-aresta, conforme mostra a Figura 3-4. Argilas que apresentam esses tipos de interações são consideradas delaminadas (GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011).

**Figura 3-4** Interações tipo aresta-aresta ou face-aresta.

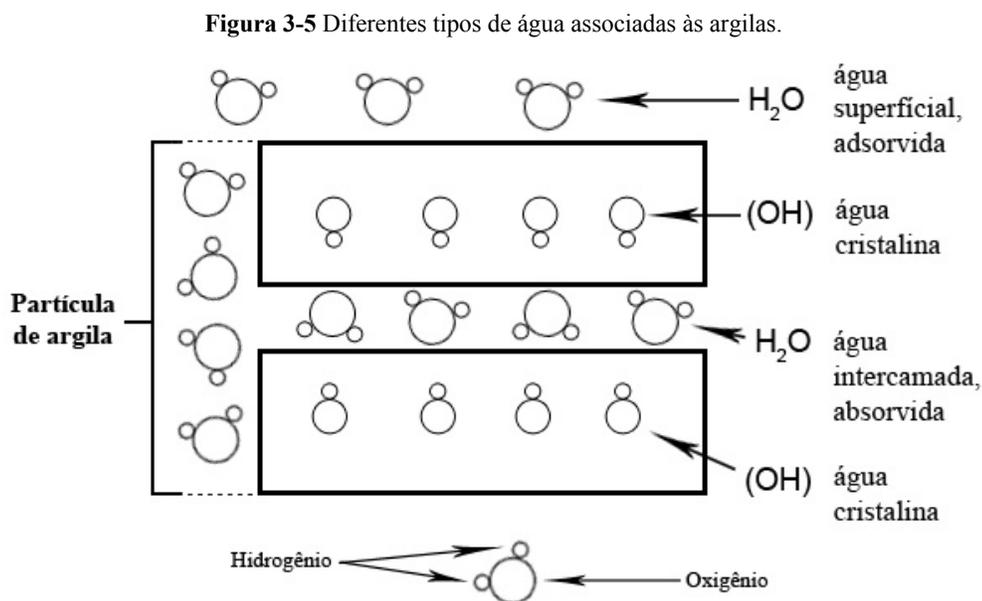


Fonte: Adaptado de (LAGALY, 2006).

As argilas delaminadas apresentam espaços entre partículas com ampla distribuição de poro, predominantemente uma estrutura mesoporosa e macroporosa, o que favorece a disposição das fases ativas que podem estar dispersas e distribuídas na superfície da argila (GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011) permitindo a difusão de espécies e moléculas de grande tamanho (AMAYA et al., 2020).

### 3.1.2.1 Modificações térmicas

As esmectitas contêm água em várias formas. Existe água adsorvida na superfície das partículas dos argilominerais (em locais de defeitos ou em ligações desprotonadas da estrutura de silicato), nos espaços intercamadas, e na estrutura cristalina dessas partículas (na forma de oxidrilas ou hidroxilas - grupos OH<sup>-</sup>), Figura 3-5 (VELDE, 1992).



Fonte: Adaptado de VELDE, 1992.

A estrutura e composição dos argilominerais são modificados pelo aquecimento. No aquecimento, todos os argilominerais passam por uma faixa de temperatura na qual se desidratam em vários graus. Perdem água adsorvida, porosa e intercalada (HELLER-KALLAI, 2013).

As temperaturas reais nas quais as mudanças ocorrem variam muito de um grupo mineral de argila para outro e até mesmo entre diferentes amostras dentro de um determinado

grupo. Essas temperaturas também dependem do tamanho das partículas e do regime de aquecimento. Existem faixas de temperatura nas quais ocorrem mudanças significativas nas estruturas dos argilominerais:

i. Temperaturas acima da desidratação, mas abaixo da desidroxilação (entre 100 °C e 400 °C): os minerais da argila perdem água adsorvida e de hidratação. Como resultado, os espaços interlamelares colapsam, enquanto o espaço poroso e a acidez de superfícies e dos espaços interlamelares são substancialmente alterados;

ii. Temperaturas acima da desidroxilação, mas abaixo daquelas que levam à destruição completa da estrutura (entre 700 °C e 800 °C): as mudanças que ocorrem nessa faixa de temperatura variam para diferentes grupos de minerais argilosos. A desidroxilação destrói a estrutura da camada dos minerais do tipo trioctaédrico 2:1 (TOT), enquanto nos dioctaédricos os espaços entre camadas colapsam, a área superficial específica e a porosidade diminuem e a capacidade de troca catiônica tende a zero, mas a estrutura da camada persiste;

iii. As temperaturas nas quais novas fases se cristalizam (acima de 800 °C): minerais argilosos desidroxilados que não se tornam amorfos aos raios X podem tornar-se com aquecimento adicional, antes que as fases de alta temperatura se cristalizem. Quando novas fases se cristalizam, os argilominerais perdem sua identidade original, embora a orientação cristalográfica dos produtos esteja frequentemente relacionada à do material de partida.

### 3.1.3 Área superficial e porosidade

Os argilominerais têm macro, meso e microporos. A porosidade dos agregados minerais argilosos está intimamente ligada ao seu conteúdo de água. No aquecimento, a água é removida e a porosidade muda (HELLER-KALLAI, 2013).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classificou os poros por sua largura interna (SING et al., 1985). Os poros com larguras internas > 50 nm, entre 2 nm e 50 nm e menores que 2 nm são classificados como macroporos, mesoporos e microporos, respectivamente. A base dessa classificação é que a cada grupo corresponde um comportamento na adsorção.

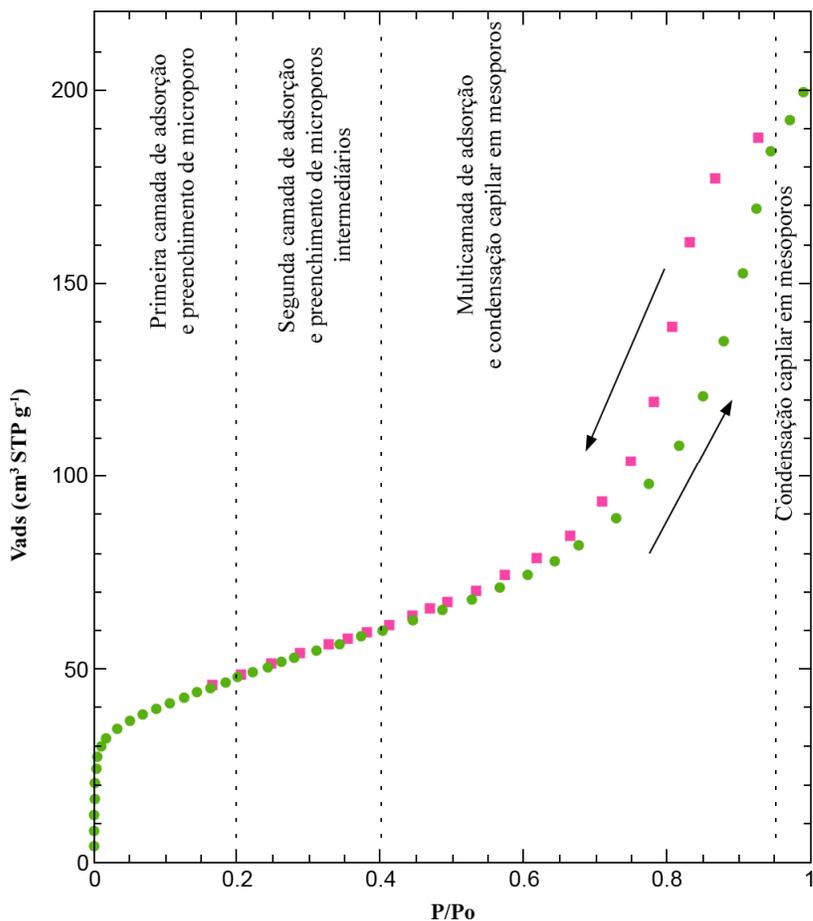
A área superficial específica (SSA) de minerais de argila e materiais relacionados é uma das propriedades mais importantes no controle de fenômenos de superfície (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006), visto que a área específica corresponde a área disponível para que moléculas possam ser adsorvidas e/ou possa reagir com grupos funcionais presentes na superfície (LOPES et al., 2020).

O adsorbato, o gás, pode induzir o inchaço dos minerais de argila. Mas quando o adsorbato não induz inchaço, a adsorção de nitrogênio ou argônio caracteriza o estado seco e pode fornecer algumas informações sobre tamanho, estrutura, diferentes porosidades e, às vezes, forma de partículas e agregados minerais da argila (MICHOT; VILLIÉRAS, 2006).

Áreas de superfície específicas de esmectitas em um estado seco são geralmente determinadas por adsorção de nitrogênio a 77 K (NEAMAN; PELLETIER; VILLIERAS, 2003). Isotermas de adsorção, descrevendo a quantidade de gás adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ) pode exibir características diferentes, dependendo do tamanho das partículas, da presença de poros organizados (entre 0,5 e 50 nm) e das propriedades energéticas da superfície mineral (SING et al., 1985).

A Figura 3-6 mostra a forma clássica de uma isoterma de adsorção de gás para argilas. Na região de baixa pressão, de  $P/P_0 < 0,2$ , ocorre adsorção na superfície externa das partículas e na superfície dos microporos, se esses poros (diâmetro 0 – 2 nm) existirem. Em pressões relativas maiores ( $0,4 < P/P_0 < 0,95$ ), ocorre a adsorção da segunda e terceira camadas, acompanhada de condensação nos mesoporos (4 - 40 nm). Finalmente, a pressões relativas  $P/P_0 > 0,95$ , ocorre condensação em macroporos ( $> 40$  nm).

**Figura 3-6** Isoterma de adsorção, característica geral e fenômenos correspondentes.



Fonte: Adaptado de (MICHOT; VILLIÉRAS, 2006).

Diferentes métodos de análise de dados são usados para derivar informações quantitativas de curvas experimentais de adsorção, das quais a análise Brunauer Emmett e Teller (BET) é a mais comum.

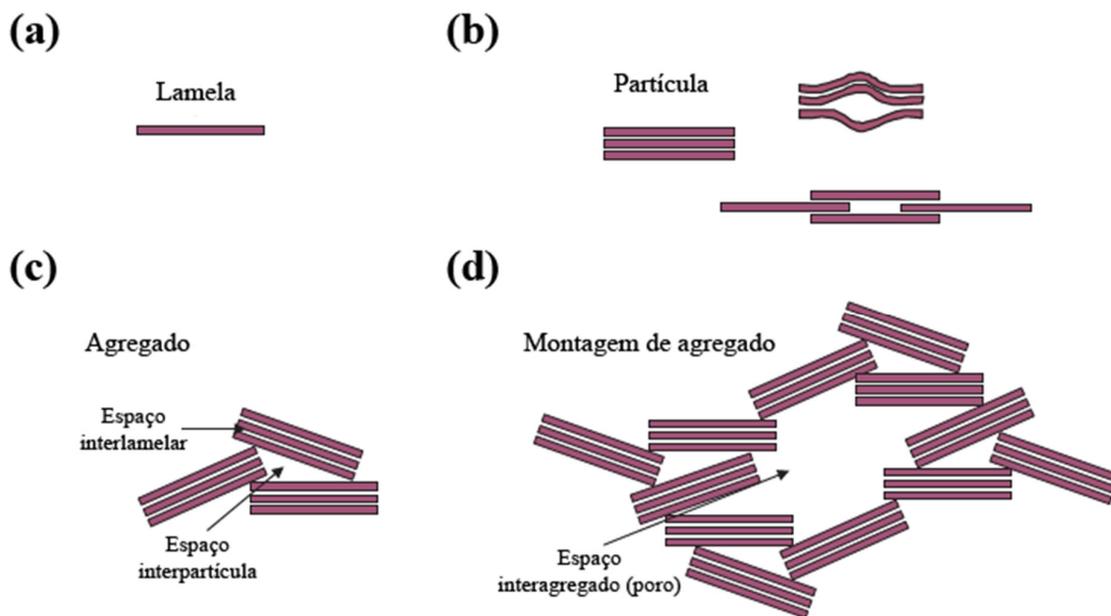
A SSA, também chamada de “área de superfície BET”, pode ser derivada da quantidade de gás para cobrir, em monocamada, a superfície das partículas e da área de seção transversal do gás usado. No caso de materiais microporosos, a área de superfície BET medida descreve a combinação de fenômenos de superfície, como adsorção em superfícies externas de partículas, e fenômenos espaciais, como condensação em microporos (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006). A técnica t-plot geralmente é aplicada para determinar o volume/área do microporo (SHAH et al., 2018a).

As isotermas de adsorção de gás nas faixas de pressão relativa média e alta oferecem informações sobre a mesoporosidade. O “método BJH”, método mais comum, descreve a adsorção simultânea em múltiplas camadas e a condensação capilar (BERGAYA; THENG;

LAGALY, 2006), que é um fenômeno no qual o gás se condensa em uma fase semelhante a um líquido no poro a uma determinada pressão  $p$  menor que a pressão de saturação  $p_0$  do líquido (LOPES et al., 2020).

A estrutura porosa dos sistemas argilosos em seu estado seco pode ser descrita pelas unidades estruturais e sua disposição no espaço (SHAH et al., 2018b). As unidades estruturais são: camada (no caso de esmectita a sua espessura é cerca de 1 nm e extensão lateral é 1–2  $\mu\text{m}$ ), partícula ou tactóide (consiste em camadas elementares de minerais de argila, varia significativamente desde o arranjo perfeito da caulinita até o empilhamento turbostrático em esmectitas) e agregado (consiste de partículas) (SHAH et al., 2018a), conforme mostra a Figura 3-7.

Figura 3-7 Diferentes conformações das argilas.



Fonte: Adaptado de (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2006).

A microporosidade de esmectita relatada na literatura é interpretada de várias maneiras: a difusão entre as camadas de argila é uma delas, no entanto, tal explicação só pode ser considerada para cátions volumosos de intercadas, como íon  $\text{Cs}^+$ . Outro entendimento no caso de esmectita é o empilhamento turbostrático de camadas elementares de minerais de argila em partículas, o que cria microporos em forma de fenda nas bordas desprotonadas das camadas (NEAMAN; PELLETIER; VILLIERAS, 2003). A presença de locais preferenciais de adsorção nas superfícies basais (planas) da esmectita é também uma das interpretações quando se utiliza um procedimento clássico, como os gráficos  $as$  ou  $t$ -plot (MICHOT; VILLIÉRAS, 2006). O

arranjo de partículas dentro dos agregados cria os poros interpartículas, que estão tipicamente na faixa de tamanho dos mesoporos (2–40 nm). Por fim, os agregados, são organizados em clusters. O arranjo de agregados dentro de aglomerados pode conter poros inter-agregados na faixa de tamanho de mesoporos (> 40 nm) e macroporos (SALLES et al., 2009; SHAH et al., 2018b)

A porosidade, especialmente a microporosidade, pode ser fortemente influenciada pela natureza da argila, como tamanho das partículas, tamanho da camada elementar, carga da camada, natureza dos cátions e condição de preparação (MICHOT; VILLIÉRAS, 2006; NEAMAN; PELLETIER; VILLIERAS, 2003).

### 3.2 Alumina

A alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é um dos mais importantes materiais estruturais com várias fases de transição, possui enorme significado tecnológico e industrial (OSMAN et al., 2012), e é usada como catalisador e/ou suporte catalítico devido às suas propriedades de superfície, estabilidade térmica e acidez para as diferentes reações catalíticas (SAID; MIKHAIL; RIAD, 2019).

A alfa-alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , corundum) é a fase final da alumina, e a formação desta geralmente ocorre a 1200 °C ou até em temperaturas mais elevadas (XU; SONG; CHOU, 2012). Esta fase é o polimorfo termodinamicamente estável se a energia livre do bulk for considerada. Neste polimorfo os íons óxidos têm um arranjo hexagonal compacto (hcp) e todos os cátions  $\text{Al}^{3+}$  são coordenados octaedricamente. Este polimorfo pode ser produzido pela decomposição térmica do diásporo oxi-hidróxido (geralmente denotado como  $\alpha\text{-AlOOH}$ ) ou por calcinação de qualquer outro óxido ou hidróxido de alumínio a temperatura suficientemente alta (BUSCA, 2014).

Durante o processo de formação da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o precursor geralmente experimenta muitas fases intermediárias metaestáveis como  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\kappa$  e  $\chi$ . A formação de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  tradicionalmente segue os seguintes passos: precursor  $\rightarrow$  boemita  $\rightarrow \gamma \rightarrow \theta$  (ou  $\delta$ )  $\rightarrow \alpha$ . Assim, a transformação de fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é geralmente acompanhada por uma mudança na sub-rede de oxigênio de empacotamento cúbico para hexagonal acima de 1200 °C (XU; SONG; CHOU, 2012).

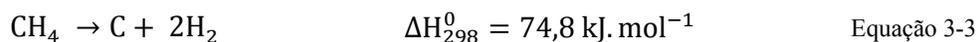
A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresenta grande potencial para uma ampla gama de aplicações como material cerâmico devido a uma combinação favorável de propriedades como alta resistência mecânica e dureza, boa resistência ao desgaste, baixa condutividade elétrica, alta refratariedade e super-resistência à corrosão (XU; SONG; CHOU, 2012).

### 3.3 Decomposição catalítica do metano

A decomposição catalítica de moléculas contendo átomos de carbono como CO e hidrocarbonetos (CVD - deposição de vapor químico) é um método promissor para a produção de materiais de carbono (TAKENAKA et al., 2004). As fontes de carbono não são muito restritas e muitos hidrocarbonetos, principalmente C1-C6, têm sido estudados (CHEN et al., 2005).

A utilização do metano como recurso para a produção de carbono e hidrogênio em escala industrial se mostra interessante devido à disponibilidade de enormes reservas naturais no planeta, como gás natural, gases associados ao petróleo e hidratos de metano (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017), com extensas e bem desenvolvidas estruturas de extração, armazenamento e distribuição (ALVES et al., 2021).

Recentemente, a decomposição catalítica do metano (DCM) atraiu um maior interesse de pesquisa, uma vez que é considerada a rota alternativa para a produção de hidrogênio e carbono livres de CO<sub>x</sub> (FAKEEHA et al., 2015). Na DCM, o metano, é diretamente dissociado em hidrogênio e carbono, Equação 3-3, sem oxidação devido às condições anaeróbicas (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017; PUDUKUDY; YAAKOB, 2015):



Uma das grandes vantagens associadas à reação de decomposição do metano é a produção de baixo custo e em escalas maiores de carbono de valor agregado com propriedades físicas e químicas (PUDUKUDY; YAAKOB, 2015; TAKENAKA et al., 2004), que pode ser recuperado por uma abordagem de separação relativamente fácil (URDIANA et al., 2018).

O carbono formado pela DCM deve ser usado para a síntese de produtos químicos úteis por meio da produção de gás de síntese por reação água-gás e produção de CO por gaseificação com CO<sub>2</sub>. Esses carbonos também podem ser usados como materiais funcionais, como fibras, grafite, negro de fumo, compósitos, materiais de eletrodos, sensores químicos, suportes catalíticos, emissores de campo, entre outros, por terem propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas notáveis e únicas (TAKENAKA et al., 2001, 2004).

O metano não é decomposto piroliticamente, mas cataliticamente a uma faixa de temperatura de 873 a 1273 K, porque é o hidrocarboneto mais cineticamente estável (TAKENAKA et al., 2004), com uma estrutura geométrica tetraédrica suportada por quatro

ligações C-H extremamente fortes com uma energia de ligação de  $434 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017; QIAN et al., 2020). Portanto, a implementação de catalisadores pode abaixar as temperaturas de reação em uma extensão considerável, fornecendo uma via com menor energia de ativação (PINILLA et al., 2010; PUDUKUDY; YAAKOB, 2015; TAKENAKA et al., 2004).

Catalisadores à base de metal ou à base de carbono foram introduzidos a fim de operar em temperaturas mais baixas e melhorar a cinética do processo de craqueamento de metano (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017; NISHII et al., 2019).

A maior atividade catalítica dos metais de transição origina-se de seus orbitais  $3d$  parcialmente preenchidos, que podem promover a dissociação de moléculas de hidrocarbonetos por meio da aceitação parcial de elétrons (ALVES et al., 2021). Em geral, a transferência de elétrons do catalisador para os orbitais antiligantes desocupados das moléculas de adsorbato altera a estrutura eletrônica do adsorvente, dissociando as moléculas. A sobreposição de orbitais  $3d$  parcialmente preenchidos com orbitais de carbono também pode favorecer o processo de dissociação (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2017; FAN et al., 2021).

Os catalisadores mais utilizados na DCM são a base de Ni, Co, Fe e suas ligas, e estes foram suportados sobre vários óxidos metálicos como alumina, sílica, magnésia, titânia, seus óxidos mistos e assim por diante, sendo a alumina e sílica os suportes metálicos mais estudados para a decomposição do metano (CHEN et al., 2005; PINILLA et al., 2010; PUDUKUDY; YAAKOB, 2015). De acordo com relatos da literatura, a ordem de decomposição do metano em catalisadores metálicos segue Ni, Co, Ru, Rh > Pt, Re, Ir > Pd, Cu, W, Fe, Mo (FAN et al., 2021).

Em geral, os catalisadores à base de Ni são os mais utilizados para decomposição do metano, pois Ni possui alta atividade catalítica, estabilidade térmica e vida útil mais longa para a decomposição de hidrocarbonetos a temperaturas de 773 a 873 K (TAKENAKA et al., 2004), promove o crescimento de carbono depositado com estrutura organizada, custo relativamente baixo, baixa toxicidade e características ecologicamente corretas (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017; PINILLA et al., 2010). No entanto, os catalisadores de Ni se desativam rapidamente devido a rápida agregação e encapsulamento da partícula metálica por carbono em temperaturas acima de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (YAN; KETELBOETER; CAI, 2022). Os catalisadores de cobalto e ferro, apesar de sua menor atividade, podem suportar temperaturas mais altas que  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  e produzir materiais de carbono com maior valor de mercado (ALVES et al., 2021).

O catalisador desempenha um papel fundamental na produção de materiais de carbono (CHEN et al., 2005), principalmente porque o estabelecimento de uma produção econômica de

carbono, assim como de hidrogênio, depende deliberadamente do desenvolvimento de catalisadores altamente ativos que mantêm atividade mais longa em meio à enorme deposição de carbono; de parâmetros experimentais otimizados e desenvolvimento de reatores adequados (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017).

O desempenho global de um catalisador foi encontrado para ser altamente correlacionado com o método de síntese, natureza do suporte, quantidade de metal ativo, promotores, temperaturas de recozimento, interações de suporte de metal, etc (PUDUKUDY; YAAKOB, 2015). Por exemplo, o desempenho dos catalisadores de níquel na DCM é altamente dependente do tamanho de partícula de metal que por sua vez é afetado pela composição do catalisador (metais, suportes e promotores), pelo método de preparação do catalisador e pelo promotor textural utilizado (AL-FATESH et al., 2016; PINILLA et al., 2010).

Quando espécies metálicas são depositadas em diferentes suportes, é geralmente aceito que o desempenho catalítico das espécies metálicas depende dos tipos de suportes. Isso pode ser atribuído à alteração da estrutura ou estado eletrônico das espécies metálicas devido à interação com os suportes (TAKENAKA et al., 2001). O suporte do catalisador afeta diretamente a estabilidade do catalisador metálico, que por sua vez está relacionada ao mecanismo de desativação do mesmo via deposição do carbono (DIPU, 2021).

Os métodos de síntese relatados que podem produzir um catalisador à base de Ni ativo e estável para a reação DCM incluem impregnação, precipitação e o método sol-gel, embora outros métodos podem ser encontrados na literatura. A impregnação e a precipitação estão entre os métodos mais comuns usados para preparação de catalisadores à base de Ni devido à sua relação custo-benefício e etapas de preparação relativamente simples (DIPU, 2021).

Assim, além de explorar o potencial uso da bentonita como suporte catalítico para catalisadores à base de Ni, este trabalho investigou o efeito, na DCM, da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte em catalisadores à base de Ni.

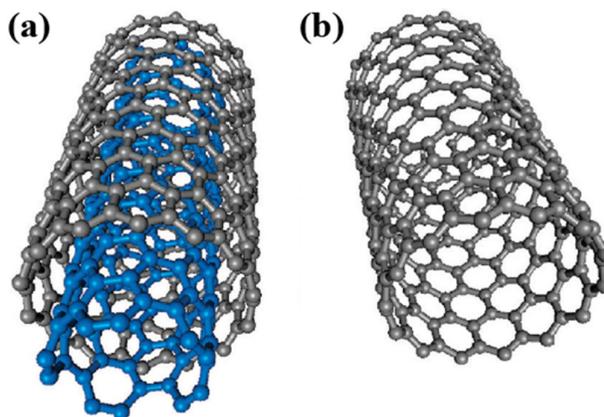
### **3.4 Materiais de carbono**

Extensas pesquisas, nas mais diversas áreas, têm sido conduzidas sobre nanotubos de carbono, CNTs, desde que foram descobertos por Sumio Iijima no início dos anos 1990 durante a síntese de fulerenos por descarga de arco (YAHYAZADEH; KHOSHANDAM, 2017). Os CNTs têm recebido um grande interesse industrial e científico devido às suas extraordinárias propriedades físicas e químicas. Sua alta proporção de aspecto, condutividade térmica, resistência à tração, superfície química e propriedades eletrônicas dão origem a novas

oportunidades em uma grande variedade de disciplinas, incluindo catálise, sensores, armazenamento de energia, remediação ambiental e biomedicina (HENAO et al., 2021).

Os CNTs são alótropos de carbono que são compostos por folhas cilíndricas de grafite enroladas em uma estrutura tubular, com nanoestruturas 1D únicas. Sendo parte da família dos fulerenos, o nome dos CNTs foi derivado da longa estrutura cilíndrica hexagonal oca que possui paredes de um átomo de espessura feitas de folhas de carbono conhecidas como “grafeno”. As respectivas folhas são então enroladas em ângulos quirais específicos. (MANAWI et al., 2018), resultando em várias estruturas tubulares, diferindo em comprimento, espessura, tipo de helicidade e número de camadas ou paredes, de parede simples (SWCNTs) e dupla a nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNTs), Figura 3-8. Cada um desses tipos de CNTs se alinha como cordas enquanto são atraídos um pelo outro através forças de van der Waals (AQEL et al., 2012).

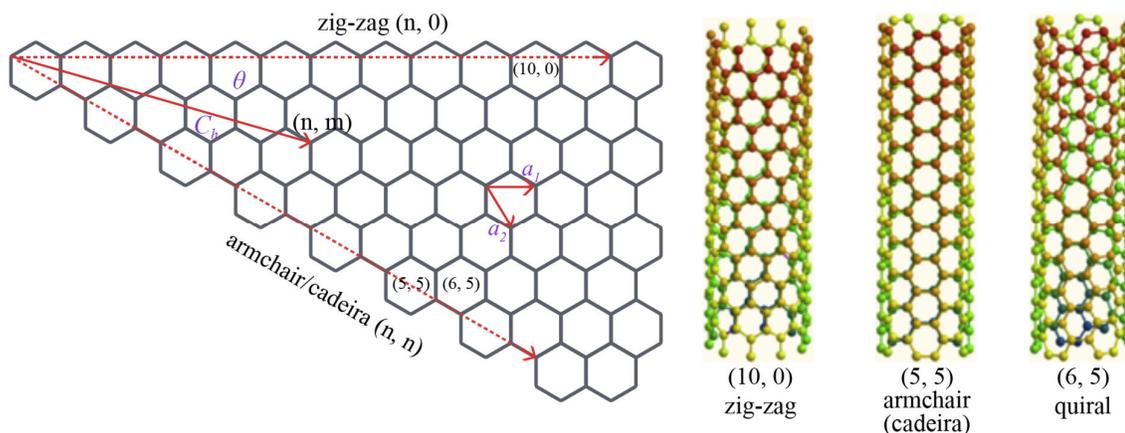
**Figura 3-8** Representação da estrutura de nanotubo de carbono: (a) de parede múltipla (b) de parede única.



Fonte: (ZHAO; STODDART, 2009).

Existem três geometrias para os CNTs: armchair (cadeira), zig-zag e quiral, Figura 3-9. As propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e outras dos CNTs, às quais são determinadas pela quiralidade, os tornam versáteis em muitas aplicações em vários campos (MANAWI et al., 2018).

**Figura 3-9** Geometria de CNTs.



Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2016).

A ligação química em CNTs é composta inteiramente de ligações  $sp^2$ , que são mais fortes do que as ligações  $sp^3$  encontradas no diamante, fornecendo aos CNTs uma força única (AQEL et al., 2012; MANAWI et al., 2018).

Apesar do extenso progresso na síntese de CNTs, a obtenção destes para aplicações fundamentais e tecnológicas exigem nanotubos de carbono com estrutura bem definida e de alta qualidade (ausência de defeitos estruturais e químicos ao longo de uma escala de comprimento significativa, por exemplo, 1-10 microm, ao longo dos eixos do tubo), sendo um processo difícil de ser alcançado por uma técnica economicamente acessível (CASSELL et al., 1999; HENAO et al., 2021).

Entre as diferentes técnicas desenvolvidas, a deposição de vapor químico (CVD) é um dos melhores métodos para sintetizar CNTs, pois é capaz de obter grandes quantidades de materiais com alta pureza em relação a outras abordagens como descargo de arco ou ablação a laser (YAHYAZADEH; KHOSHANDAM, 2017).

### 3.4.1 Tipos de nanotubos de carbono

#### 3.4.1.1 Nanotubos de carbono de parede simples

Os nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs) consistem em camadas únicas de grafeno perfeitamente enroladas em tubos cilíndricos, conforme foi representado na Figura 3-8(b), com diâmetro variando entre 0,4 nm e 3 nm (ZHAO; STODDART, 2009), enquanto o comprimento pode se estender a milhões de vezes o diâmetro.

Um SWCNT é definido rolando uma folha de grafeno bidimensional em um cilindro ao longo de um vetor de rede  $(n, m)$  ( $C_h$ ) no plano de grafeno, onde  $n$  e  $m$  são inteiros, Figura 3-9. Uma vez que  $(n, m)$  é especificado, outras propriedades estruturais de SWNTs, como diâmetro ( $d$ ) e ângulo quiral ( $\theta$ ), podem ser determinadas. Entre o grande número de vetores  $C_h$  possíveis, há duas direções de alta simetria desigual, que foram designadas  $(n, 0)$  e  $(n, n)$  e são denominadas "zig-zag" e "poltrona", respectivamente (ZHAO; STODDART, 2009).

A singularidade de SWCNTs surge de suas estruturas e as sutilezas inerentes presentes neles. Com exceção das constituições em zigue-zague e poltrona, a helicidade está presente nos arranjos dos átomos de carbono em ordenações. Essa helicidade, junto com o diâmetro, introduz mudanças significativas nos estados eletrônicos e, portanto, fornece um caráter eletrônico único para os SWCNTs; ou seja, os SWCNTs podem ser metálicos ou semicondutores (CASSELL et al., 1999).

A estrutura em escala nanométrica unidimensional dos SWCNTs confere a eles resistência à tração excepcionalmente alta e boa condutividade térmica (ZHAO; STODDART, 2009).

#### 3.4.1.2 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Nanotubos de carbono paredes múltiplas (MWCNTs) podem ser definidos como cilindros concêntricos feitos de folhas de grafeno com diâmetro de até 100 nm, Figura 3-8(a). O comprimento e o diâmetro dessas estruturas diferem muito das dos SWCNTs e, conseqüentemente, suas propriedades também são muito diferentes (AQEL et al., 2012; MANAWI et al., 2018).

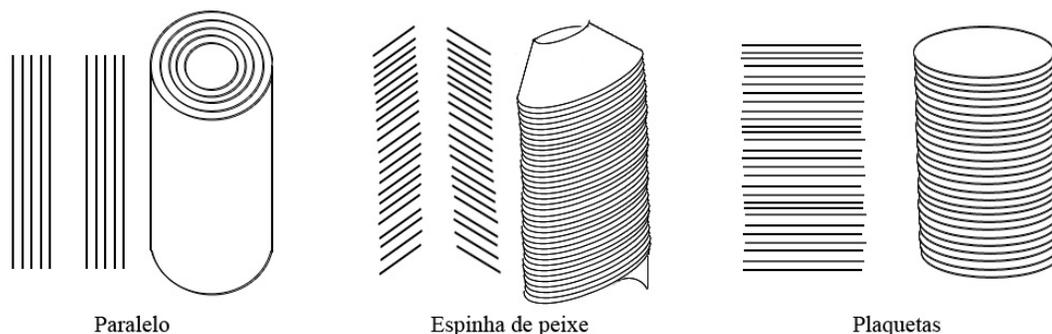
A formação de SWNTs ou MWNTs é determinada pelo tamanho da partícula metálica. Com tamanho de partícula até 10 nm, os SWNTs são formados; e as partículas maiores que 10 nm favorecem a formação de MWNTs (YAN et al., 2015).

#### 3.4.2 Nanofibras de carbono

CNFs são filamentos de tamanho nanométrico (de 3 a 100 nm de diâmetro) constituídos por camadas de grafeno empilhadas com uma determinada orientação em relação ao eixo da fibra. Esse tipo de material costuma ser classificado em três categorias de acordo com o ângulo entre as camadas de grafeno e o eixo de crescimento, como mostrado na Figura 3-10: paralelo

(ângulo =  $0^\circ$ ), espinha de peixe ( $0^\circ < \text{ângulo} < 90^\circ$ ) e plaquetas (ângulo =  $90^\circ$ ) (BAKER, 1989; RUIZ-CORNEJO; SEBASTIÁN; LÁZARO, 2018).

**Figura 3-10** Representação de diferentes tipos de nanofibras de carbono.



Fonte: Adaptado de (RUIZ-CORNEJO; SEBASTIÁN; LÁZARO, 2018).

O carbono apresenta natureza turboestrática nas CNFs com espaçamento médio entre as camadas de grafeno de aproximadamente 0,34 nm, próximo ao do grafite (0,335 nm), razão pela qual as CNFs são algumas vezes chamadas de nanofibras de grafite na literatura. As propriedades físicas e químicas podem ser distinguidas considerando a estrutura primária das nanofibras individuais, a estrutura secundária da aglomeração de filamentos e a estrutura terciária derivada do material em pó (RUIZ-CORNEJO; SEBASTIÁN; LÁZARO, 2018).

É importante apontar a diferença entre um CNT e uma CNF de núcleo oco. Ambas as nanoestruturas apresentam diâmetros na escala nanométrica e podem não ser facilmente distinguíveis por técnicas de microscopia eletrônica. A definição teórica considera que um CNT é formado por uma única folha de grafeno envolvida em um tubo cilíndrico (CNT de parede única) ou por várias camadas de cilindros concêntricos (CNT de múltiplas paredes), enquanto que uma CNF é um conceito mais geral, em que as camadas de grafeno podem não ser contínuas e com outras orientações do plano do grafeno. Nesse sentido, os CNTs podem ser considerados um caso especial de nanofibras de carbono (CHEN et al., 2005). Além disso, as CNFs podem apresentar aspecto tubular (núcleo oco) ou não. Em termos de propriedades, os CNTs geralmente exibem melhor resistência mecânica, condutividade térmica e elétrica e outras características estruturais aprimoradas; no entanto, em comparação com os recursos das CNFs, as principais desvantagens são sua escalabilidade complicada para produzir lotes em grande escala e seu alto custo (RUIZ-CORNEJO; SEBASTIÁN; LÁZARO, 2018).

As nanofibras de carbono (CNFs) apresentam propriedades exclusivas, como alta tenacidade, alta resistência mecânica, alta condutividade, propriedades metálicas e semicondutoras, alta área superficial específica e estruturas macroporosas e mesoporosas (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017). Devido às propriedades listadas, as CNFs apresentam diversas aplicações potenciais como: catalisadores e suporte catalítico, sistemas de armazenamento de hidrogênio, compósitos funcionais, sensores, entre outros (RUIZ-CORNEJO; SEBASTIÁN; LÁZARO, 2018).

### 3.4.3 Mecanismos de crescimento de estruturas organizadas do carbono por meio da decomposição do metano

O mecanismo de crescimento ainda é objeto de estudo, e mais de um mecanismo pode estar operacional durante a formação de nanotubos de carbono (AQEL et al., 2012) e nanofibras de carbono sobre o catalisador. O mecanismo de crescimento de nanofibras é o mesmo que o de nanotubos de carbono (FAKEEHA et al., 2015). Existem várias teorias sobre o mecanismo exato de crescimento para CNTs.

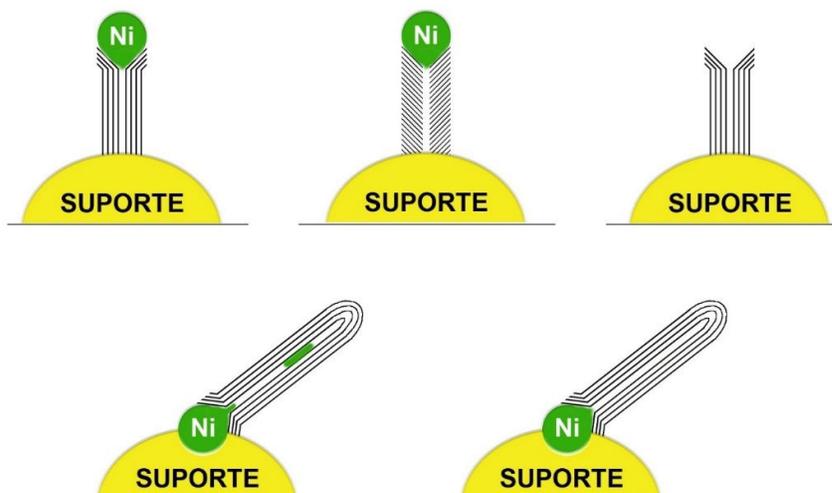
Um mecanismo amplamente aceito considerando a ativação do catalisador e a formação das nanofibras de carbono é a absorção do carbono nas faces (100) e (110) das nanopartículas de níquel, formando carbono atômico, que se difunde e precipita na face (111) das partículas de Ni, proporcionando o crescimento das nanofibras (PINILLA et al., 2010).

As interações metal-suporte desempenham um papel importante na direção do mecanismo de crescimento dos CNTs (AWADALLAH; ABOUL-ENEIN; ABOUL-GHEIT, 2014). Interações fracas entre metal-suporte induzem o modo de crescimento pela ponta, enquanto fortes interações entre metal-suporte levam ao modo de crescimento de base.

Guevara *et al.* (2010) conduziram um estudo detalhado sobre a formação de CNT sobre catalisador à base de níquel e ilustraram o mecanismo para cada tipo de formação de estrutura ordenada de carbono, Figura 3-11. Estruturas com a partículas de Ni na extremidade são formados por causa de uma porção de átomos de C que se espalham na superfície de partículas de Ni e se movem em direção à interface metal-suporte. Os átomos de C difundidos para o núcleo de Ni resultam em uma solução sólida metaestável  $Ni_xC_y$  como intermediária, que pode ser decomposta para liberar Ni e C na interface entre partícula metálica e suporte, na qual os átomos C se formam para desenvolver CNTs por precipitação, nucleação e cristalização. A decomposição contínua do metano libera mais átomos de C na interface do suporte metálico

forçando os CNTs a crescerem constantemente com partículas Ni em sua ponta (GUEVARA et al., 2010).

**Figura 3-11** Representações simplificadas de quatro tipos de nanotubos/nanofibras de carbono.



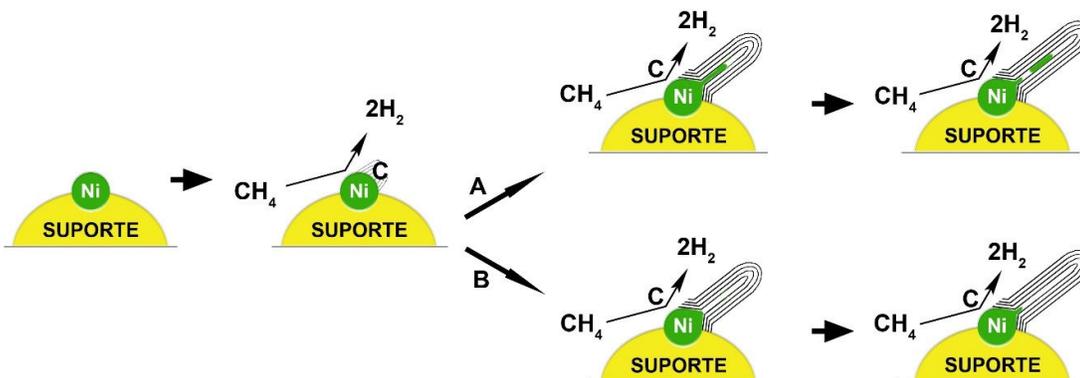
Fonte: Adaptado de (GUEVARA et al., 2010).

Os autores também reportaram paredes com arranjos de espinha de peixe que estavam presentes dentro de certa porção ou na totalidade de alguns CNTs, onde a partícula Ni em forma de pera manteve contato. Alguns CNTs regulares foram formados, mesmo o crescimento do CNT tendo ultrapassado a dimensão das partículas Ni, bem como mostraram CNTs com extremidade fechada e pequenas partículas de Ni incorporadas, conforme é mostrado na Figura 3-10.

Nanotubos de carbono com extremidade fechada e com pequenos pedaços de Ni embutidos podem ser obtidos, Figura 3-12 (caminho A). Tais CNTs são formados com catalisadores de metal, que estão fortemente ligados, presos, ao suporte e são difíceis de mover. O átomo de C decomposto do intermediário metaestável  $Ni_xC_y$  faz crescer CNTs no outro lado da fase do catalisador ativo exposta em direção à interface gás-sólido, deixando a interface partícula-suporte de Ni intacta. Os  $Ni_xC_y$  metaestáveis em estado quase-líquido são fáceis de serem divididos, alguns dos quais têm o mesmo ou menor diâmetro do que o diâmetro interno do CNT, sendo puxado para dentro do tubo, conforme o CNT cresce ainda mais. No entanto, quando o metal interage muito fortemente com o suporte com pequena parte da superfície exposta à corrente de reação, geralmente são produzidos CNTs com extremidade fechada sem partícula de Ni na ponta; conforme é mostrado na Figura 3-12 (caminho B). Nesses casos, as

partículas de metal são muito difíceis de serem cortadas em fragmentos (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017).

**Figura 3-12** Mecanismo de formação de nanotubos de carbono com ponta fechada e com pequenos pedaços de Ni incorporados.



Fonte: Adaptado de (GUEVARA et al., 2010).

Chen e colaboradores (2005) relataram as equações fundamentais envolvidas no mecanismo de formação de nanofibras de carbono - CNF (CHEN et al., 2005). O mecanismo consiste da adsorção de hidrocarbonetos na superfície, conversão do hidrocarboneto adsorvido em carbono superficial adsorvido via reações de superfície, Equações (3-4) – (3-12), subsequente segregação de carbono superficial nas camadas próximas à superfície, difusão de carbono através de Ni e depois precipitação, nucleação e formação de filamento no lado posterior da partícula Ni. O processo acabará por levar à formação da CNF, conforme apresentado nas seguintes equações:

Reações de superfície:



Dissolução / segregação:



Difusão do carbono através do níquel:



Precipitação/ dissolução do carbono:



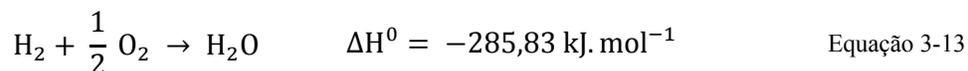
Formação do carbono encapsulante:



onde S é o sítio de adsorção da nanopartícula de Ni;  $C_{Ni.f}$  é o carbono dissolvido em níquel na frente da partícula, logo abaixo da auréola;  $C_{Ni.r}$  é o carbono dissolvido em níquel na parte traseira da partícula (lado de suporte);  $C_{\text{encapsulamento}}$  representa a formação de carbono encapsulante na superfície do Ni, que desativa catalisadores; e n é o tamanho do conjunto para encapsular carbono.

### 3.5 Hidrogênio

O hidrogênio,  $H_2$ , é uma matéria-prima substancial nas indústrias química e de petróleo (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017). Atualmente, o uso de hidrogênio é dominado pela produção de amônia (45 %), refino de petróleo (46%) e metalurgia (9 %) (FAN et al., 2021). É um dos (bio)combustíveis mais promissores para o futuro próximo, pois é considerado um portador de energia limpa e verde, visto que sua combustão só produz energia e vapor d'água como subproduto (DEMIRCI; MIELE, 2013; URDIANA et al., 2018), conforme mostrado na Equação 3-13. A quantidade de energia produzida durante a combustão de hidrogênio é pelo menos três vezes maior do que a produzida por quaisquer outras fontes de energia em massa (ASHIK; WAN DAUD; HAYASHI, 2017).



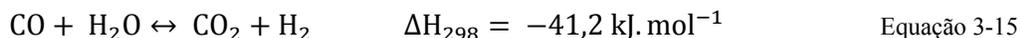
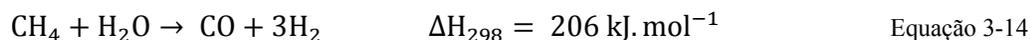
#### 3.5.1 Produção de $H_2$

O hidrogênio pode ser utilizado para substituir os combustíveis existentes, mas não é uma fonte de energia primária e deve ser fabricado a partir de outros recursos (BAYAT;

REZAEI; MESHKANI, 2017) assim, a tecnologia do hidrogênio é composta principalmente pela produção de hidrogênio puro e sua conversão em formas de energia utilizáveis.

Comparado aos combustíveis fósseis, outros hidrocarbonetos e biomassa, o metano é a melhor fonte para a produção de hidrogênio, pois é fácil de dominar e tem uma alta proporção de hidrogênio para carbono (HOLMEN; OLSVIK; ROKSTAD, 1995).

As tecnologias mais comuns para a produção de hidrogênio estão resumidas da seguinte forma: reforma a vapor do metano, decomposição catalítica do metano, oxidação parcial do metano, gaseificação de carvão e outros hidrocarbonetos, eletrólise da água, separação fotocatalítica da água, gaseificação da biomassa e energia nuclear (QIAN et al., 2020). Até o momento, a produção comercial de hidrogênio tem sido realizada a partir do método de reforma a vapor usando metano. Este processo envolve a conversão do metano e água (vapor) em H<sub>2</sub> e CO, equação 3-14, e é acompanhada pela reação exotérmica *Water Gas Shift* (WGS), que converte o CO e o vapor em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, equação 3-15. Conforme apresentado, esse processo envolve a emissão colateral de grandes quantidades de CO<sub>x</sub> (CO e CO<sub>2</sub>) (SIKANDER et al., 2019; WANG et al., 2017).



Na perspectiva do desenvolvimento sustentável, a compatibilidade ambiental do processo de produção de hidrogênio determina em grande parte se o hidrogênio pode ser usado como fonte de energia limpa, e o custo desta produção é um fator crucial para a industrialização da tecnologia de produção (FAN et al., 2021).

As diversas tecnologias existentes para produção do hidrogênio podem ser apresentadas a partir de um esquema de cores, Figura 3-13, que buscam categorizar, de forma simplificada, referências para estudos internacionais e estão relacionadas com a forma como o hidrogênio é produzido (matéria-prima e tecnologias de conversão) e, principalmente, com os impactos ambientais, positivos e negativos, causados por cada uma dessas tecnologias.

**Figura 3-13** Classificação do hidrogênio em escala de cores.

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio	
	Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito <sup>1</sup> ) sem CCUS <sup>2</sup>
	Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha <sup>3</sup> ) sem CCUS
	Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
	Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
	Turquesa	Pirólise do metano <sup>4</sup> sem gerar CO <sub>2</sub>
	Verde	Eletrólise da água com energias de fontes renováveis (eólica/solar)
	Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
	Rosa	Fonte de energia nuclear
	Amarelo	Energia da rede elétrica composta de diversas fontes
	Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Notas: [1] dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha e antracito, com este último possuindo mais de 86 % de carbono; [2] CCUS: Carbon Capture, Utilization and Storage (captura, armazenamento e utilização de carbono); [3] a hulha possui entre 69 e 86 % de carbono; [4] entende-se pirólise de metano como pirólise de gás natural, visto que este último é composto majoritariamente de metano.

Fonte: Adaptado de (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022).

No desenvolvimento da produção e aplicação de hidrogênio de baixo carbono, a intenção é a produção de hidrogênio azul e verde.

O hidrogênio para ser chamado de “hidrogênio azul” na reforma a vapor do metano, o produto, que contém 0,43 mol CO<sub>2</sub>/mol de H<sub>2</sub> (~13,7 kg de CO<sub>2</sub>/kg de H<sub>2</sub>), precisa passar por uma purificação para remover o CO<sub>x</sub>. Em geral, o hidrogênio pode ser referido como “hidrogênio azul” quando é produzido pela conversão de combustíveis fósseis (via reforma a vapor ou oxidação parcial) com captura e armazenamento de carbono (CCS). A captura de carbono é uma etapa de alto consumo de energia que usa pressão intensiva ou adsorção de

oscilação de temperatura ou absorção de amina, enquanto o armazenamento de CO<sub>2</sub> e sua utilização são tecnicamente desafiadores (PARMAR; PANT; ROY, 2021).

Como na decomposição termocatalítica do metano os únicos produtos são hidrogênio e carbono sólido, sem emissões de CO<sub>x</sub>, a DCM pode ser considerada como uma forma alternativa de produzir o “hidrogênio azul”. No entanto, surge o “hidrogênio turquesa” que é produzido pela quebra da molécula do metano através do processo de pirólise. A pirólise do gás natural (onde o metano é o principal componente), requer energia térmica para converter o metano em hidrogênio e carbono sólido, no entanto, a energia utilizada para o aquecimento do processo deve ser proveniente, exclusivamente, de fontes limpas, como por exemplo eólica ou solar de modo que o hidrogênio só pode ser considerado turquesa se for produzido a partir de fontes de energia que não geram emissão de CO<sub>2</sub> (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022). Logo, o hidrogênio obtido a partir da DCM pode ser considerado “azul” ou “turquesa”, dependendo do tipo de energia, renovável ou não-renovável para início da reação.

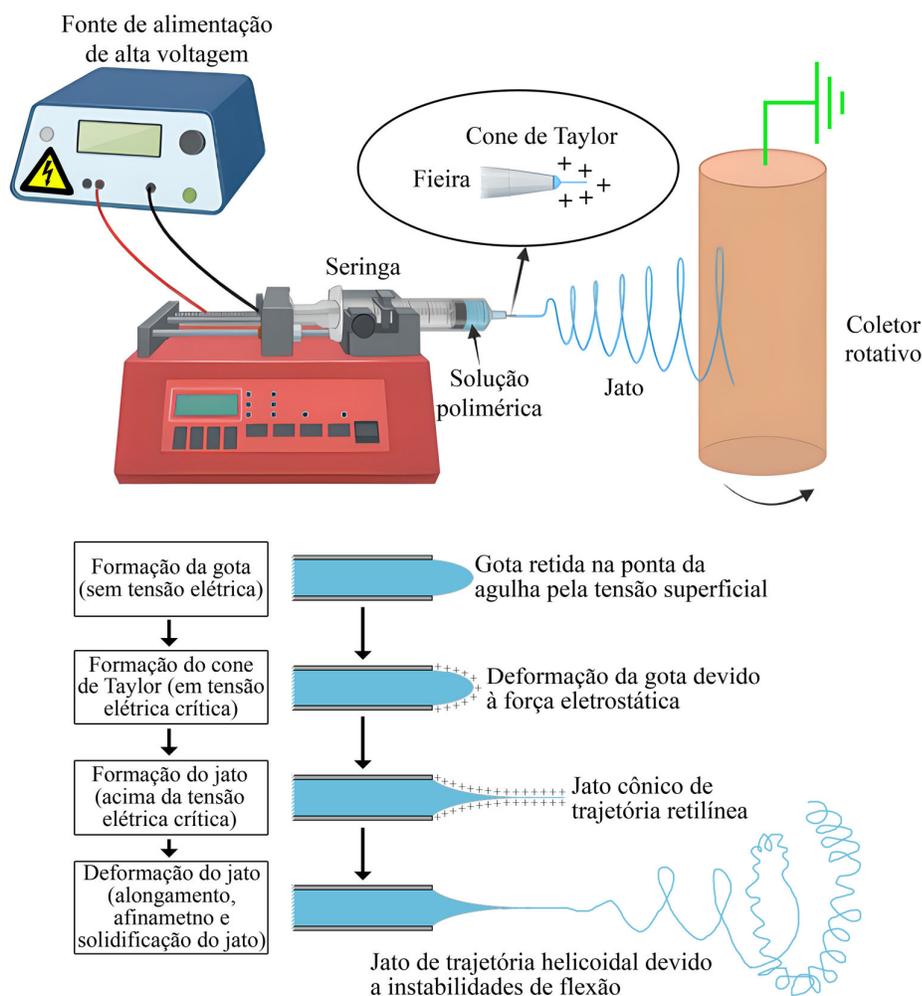
### **3.6 Eletrofiação (*electrospinning*)**

A eletrofiação é um sistema eletro-hidrodinâmico de fabricação de fibras em que um líquido é iniciado para formar um jato na presença de um campo elétrico, seguido de estiramento e alongamento para fabricar fibras. A técnica é muito promissora e versátil, pois facilita a produção em larga escala de nanofibras contínuas com diâmetros de 2 nm a vários micrômetros a partir de vários polímeros, blendas poliméricas, sol-gel, compósitos, cerâmicas etc. Numerosos tipos de fibras, incluindo núcleo-bainha (*core-sheats*), compósitos, multicomponentes e fibras porosas podem ser produzidas com sucesso (CHEN et al., 2019; TAN et al., 2022; UYAR; BESENBACHER, 2008).

As nanofibras são nanomateriais unidimensionais com diâmetro variando de 10 a 100 nm e razão de aspecto > 1000. Estas nanofibras possuem uma área de superfície muito grande em relação ao volume, são altamente porosas com pequeno tamanho de poros distribuídos, têm peso leve e propriedades funcionais feitas sob medida que as tornam adequadas para uma ampla gama de aplicações (SAHOO; PANDA; RAMAKRISHNA, 2022).

A Figura 3-14 mostra a configuração básica de um processo de eletrofiação para a fabricação de fibras. Os elementos-chave da eletrofiação são uma fonte de alimentação de alta tensão, uma bomba de seringa e um coletor condutor.

**Figura 3-14** Configuração comum da eletrofiação.



Resumidamente, essa tecnologia ioniza uma solução polimérica por meio de uma forte força eletromagnética gerada pela aplicação de uma alta tensão elétrica (tipicamente 1 - 30 kV). Ao colocar a carga oposta no outro lado do dispositivo, no coletor, a solução polimérica tende a se mover em direção à sua carga oposta, causando a formação de um jato estreito de solução polimérica. Este jato da solução de polímero pode ser reduzido à nanoescala devido às muitas torções durante a fiação (HAJIKHANI; LIN, 2022).

Tan *et al.* (2022) descreveram detalhadamente que o processo de eletrofiação é frequentemente dividido em quatro etapas: (i) formação de uma gota na ausência de Voltagem; (ii) formação do cone de Taylor em tensão crítica; (iii) formação de jato acima da tensão crítica; e (iv) deformação do jato (alongamento, afinamento e solidificação do jato).

Uma solução passível de fiação durante a eletrofiação deve apresentar uma condutividade elétrica específica para fiabilidade. Se o líquido na gota é um bom condutor, duas forças opostas atuam sobre ele na fieira, ou seja, forças capilares atrativas e forças eletrostáticas repulsivas, respectivamente. Inicialmente, a gota pendente se formará na ponta da fieira na ausência de tensão. Na presença de tensão e como cargas na solução da fiadeira migram em direção à superfície da gota de líquido, cargas extras se formarão. Quando a tensão da fonte de alimentação é aumentada de forma constante até uma magnitude de 30 kV, mais cargas se acumulam na gota de líquido, dando origem a um aumento na densidade das cargas superficiais. Em conjunto com a tensão superficial, que promove uma forma esférica para reduzir a energia livre total da superfície de uma gota, a força eletrostática oposta distorce a gota em uma forma cônica conhecida como cone de Taylor. A última ação aumenta sua área de superfície para contrabalançar a repulsão.

Após a formação do cone de Taylor, a força eletrostática supera a tensão superficial da gota na extremidade da fieira, forçando um jato a ser puxado em direção ao coletor. Assim, o solvente começa a evaporar formando um filamento fino que é impulsionado pelo fornecimento contínuo de solução fiável durante o processo de eletrofiação.

O jato carregado é submetido a alongamento. À medida que se aproxima do coletor, o jato será puxado na direção de um campo elétrico. À medida que o jato se afasta da ponta da fieira, forças eletrostáticas fazem com que ele se expanda e fique mais fino. A tensão superficial e as tensões viscoelásticas geradas pelo jato desaceleraram o percurso do jato, causando deposição de fibras no coletor. Após a deposição, quase todas as cargas nas fibras desaparecerão imediatamente através do coletor aterrado.

Durante o processo, muitos fatores, incluindo propriedades da solução (viscosidade, concentração, condutividade elétrica, etc.), condições de processamento (voltagem, taxa de fluxo, distância de coletor, etc.) e condições ambientais (temperatura, umidade, pressão), têm influência variável no diâmetro, organização/disposição e morfologia da superfície do produto final. A partir do ajuste desses parâmetros de eletrofiação, as características desejadas das nanofibras, como alta relação área-volume, porosidade interconectada com tamanho de poro ajustável, podem ser obtidas (CHEN et al., 2019).

As composições gerais de uma formulação de eletrofiação incluem um transportador de alto peso molecular, como um polímero ou um composto, um ingrediente ativo e o excipiente para conferir as características necessárias ao produto final. O peso molecular e a concentração do carreador utilizado contribuem para a viscosidade e o emaranhamento do carreador de

polímero, que eventualmente influenciam a morfologia e o diâmetro das fibras formadas (TAN et al., 2022).

Fibras de poliestireno (PS) podem ser produzidas por meio da técnica de eletrofiação e foi demonstrado que as fibras eletrofiadas têm aplicações interessantes em áreas como engenharia de tecidos, filtração, trocador de íons, imobilização de enzimas, sensores, imobilização por catálise, materiais compostos, etc (NITANAN et al., 2012).

O poliestireno é um polímero aromático sintético que é formado pela polimerização do monômero de estireno. As propriedades do PS incluem seu baixo custo, transparência natural, alta resistência elétrica, baixa perda dielétrica, hidrofobicidade e natureza termoplástica, o que permite que ele seja moldado em qualquer formato (UYAR; BESENBACHER, 2008).

Por meio da eletrofiação também é possível preparar nanofibras cerâmicas de óxido e não óxido em várias formas (tecidas, alinhadas, ocas, estruturadas em núcleo-casca, etc.). As nanofibras cerâmicas são geralmente preparadas a partir de uma solução composta de precursor cerâmico e uma solução polimérica compatível de viscosidade adequada. As nanofibras cerâmicas estão ganhando a atenção de pesquisadores devido às suas novas propriedades associadas à microestrutura, porosidade, diâmetro, alinhamento etc. Uma série de aplicações são identificadas em que as nanofibras cerâmicas desempenham um papel vital em comparação com suas contrapartes em massa. As aplicações mais promissoras incluem suporte catalítico, fotocatalise, purificação de água, íons de metais pesados e corante por adsorção, biomédico, armazenamento de gás, sensores, armazenamento de energia, células de combustível, bateria de íon de lítio, entre outros (SAHOO; PANDA; RAMAKRISHNA, 2022).

Argila montmorilonita foi empregada na obtenção de fibras eletrofiadas de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). A argila funcionou como um aditivo interessante para melhorar a eletrofiabilidade do PVDF, visto que influenciou no aumento da condutividade e da viscosidade da solução, evitando a formação de grânulos e melhorando a qualidade das fibras (NEPPALLI et al., 2013).

Neste trabalho, um catalisador à base de Ni ancorado em argila bentonítica foi preparado via técnica de eletrofiação, e seu desempenho na DCM também foi testado.

---

---

# **CAPÍTULO 4**

## **METODOLOGIA**

---

---

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos catalisadores

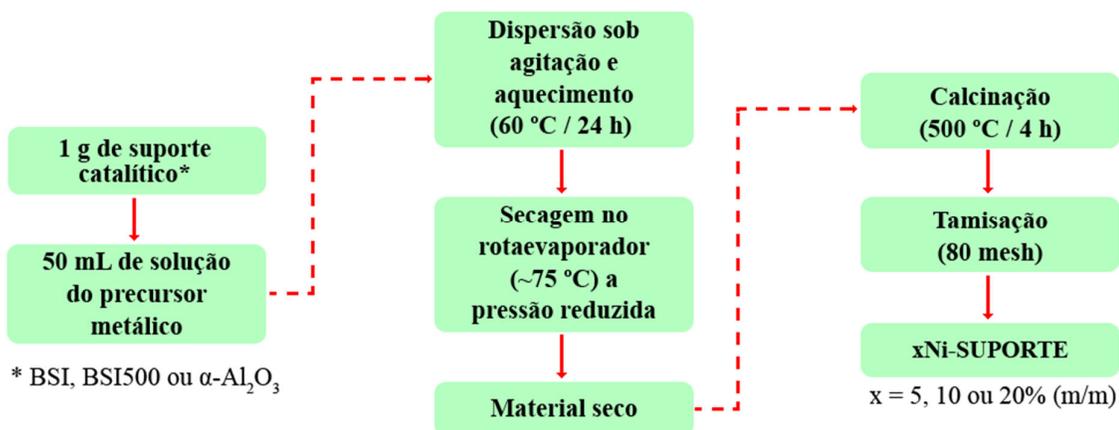
Foram sintetizados catalisadores à base de Ni ancorados em 3 tipos de suportes: um primeiro, em argila bentonítica in natura (BSI); um segundo, em argila bentonítica modificada termicamente (BSI500), em que a argila foi embebida em água deionizada, seca e calcinada; e um terceiro, ancorado em alumina, suporte convencional encontrado na literatura, para fins de comparação com os catalisadores com argila.

Todos os catalisadores foram sintetizados via impregnação úmida, entretanto, um único catalisador com 20 % de Ni e argila bentonítica in natura, BSI, foi preparado via técnica de eletrofiliação.

#### 4.1.1 Síntese dos catalisadores xNi-BSI

Os catalisadores de níquel suportados em argila foram preparados pelo método de impregnação úmida, pois é um método convencional e extensivamente utilizado na preparação de materiais catalíticos. A metodologia adotada foi adaptada de (AKRI et al., 2018; DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019; ERDOGAN; ARBAG; YASYERLI, 2018). A bentonita natural, denominada como BSI, obtida da *Proquímios – Brasil* foi escolhida como matéria-prima. Primeiramente, foi adicionado 1 g de bentonita, sem tratamento prévio, a 50 mL de soluções de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com diferentes concentrações ( $0,017 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $0,034 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $0,068 \text{ mol.L}^{-1}$ ) (Oakwood Chemical, CAS 13478-00-7), a suspensão foi mantida sob agitação por 24h a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , seguida de secagem no rotaevaporador ( $75 \text{ }^\circ\text{C}$ ), calcinação a  $500 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  e, por fim, tamisação a 80 mesh (diâmetro inferior que  $180 \mu\text{m}$ ). Os catalisadores foram denominados xNi-BSI, onde x é referente a 5, 10 e 20 % de Ni (m/m) em relação à massa de amostra BSI utilizada na impregnação. O processo de síntese dos catalisadores metálicos está descrito no fluxograma da Figura 4-1.

Figura 4-1 Fluxograma do processo de síntese dos catalisadores.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

#### 4.1.2 Síntese dos catalisadores xNi-BSI500

Para obtenção do suporte catalítico nestes catalisadores, a BSI foi submetida ao mesmo procedimento experimental descrito no item 4.1.1, mas sem a presença do Ni. O material obtido, a argila modificada termicamente, foi denominado BSI500. Após obtenção do suporte catalítico, foi realizada a impregnação úmida convencional de 1g de BSI500 com diferentes concentrações de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, seguindo o mesmo procedimento metodológico descrito na Figura 4.1. Os catalisadores foram denominados xNi-BSI500, onde x é referente a 5, 10 e 20 % de Ni (m/m) em relação à massa de argila BSI500.

#### 4.1.3 Preparação dos catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Os catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram preparados nas mesmas condições de síntese dos catalisadores xNi-BSI e xNiBSI500, Figura-4-1, utilizando um suporte convencional comercial,  $\alpha$ -alumina (Alfa Aesar, 99.9 % metais basis). Os catalisadores foram denominados xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde x é referente a 5, 10 e 20 % de Ni (m/m) em relação à massa de  $\alpha$ -alumina utilizada na impregnação.

#### 4.1.4 Síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC via técnica de eletrofiação

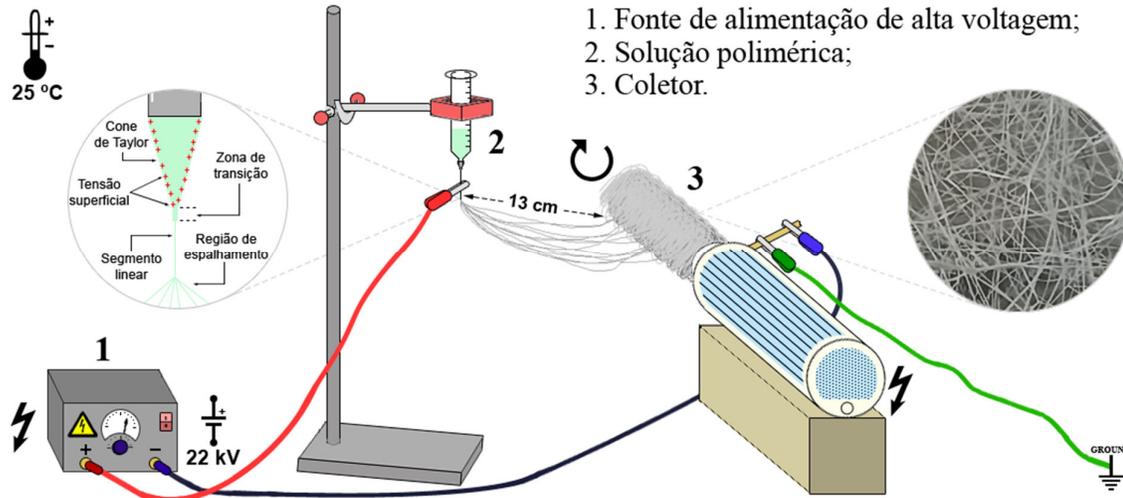
Foi utilizado poliestireno (PS) (Mw = 350.000, Mn = 170.000, Sigma Aldrich) e os solventes N,N dimetilformamida (DMF, 99,8%, Sigma Aldrich) e tetrahidrofurano (THF, 99

%, Dinâmica) com grau de pesquisa analítica, usados sem purificação adicional. Com o intuito de preparar um catalisador com menor gasto de energia durante as etapas de síntese, e como, geralmente, o teor de níquel tem influência na atividade catalítica na decomposição do metano, a amostra BSI in natura e o teor de 20 % de Ni (m/m) foram escolhidos para preparação do catalisador via técnica de eletrofiação. A metodologia adotada para síntese do catalisador via técnica de eletrofiação foi adaptada de Nitanan *et al.* (2012).

Para a síntese do catalisador eletrofiado, inicialmente foi preparado um catalisador base. Foi adicionado 1g de bentonita BSI, a 50 mL de uma solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Oakwood Chemical, CAS 13478-00-7) contendo 20 % de Ni (m/m) em relação à massa de BSI, mantido sob agitação por 24 h a 60 °C, seguido de secagem no rotaevaporador (75 °C). O material obtido foi seco a 150 °C por 3 horas para retirada da água fracamente adsorvida na superfície do material, esta amostra foi denominada 20Ni-BSI150, onde 20 é a porcentagem de Ni, BSI é a argila e 150 a temperatura de secagem do material.

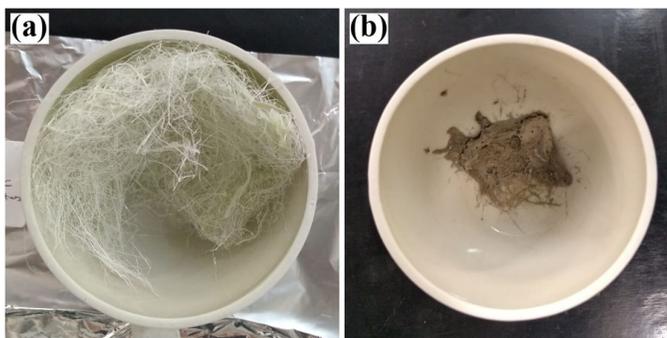
Para a eletrofiação, 0,45g de 20Ni-BSI150 foi adicionado à solução dos solventes mistos (DMF/THF) na razão 50/50 sob agitação a 50 °C, mantidos em agitação e aquecimento por 10 dias, com o intuito de que a argila intumescesse e expandisse o máximo. Decorrido este tempo, foi adicionado 1,5g de PS à mistura 20Ni-BSI150 e DMF/THF, sendo mantida sob agitação a 50 °C por 3 horas. Decorrido as 3h esta solução contendo 20Ni-BSI150 foi inserida em uma seringa de vidro com agulha de aço inoxidável com diâmetro interno de 1,6 mm. A ponta da agulha foi posicionada a 13 cm do coletor e aplicado uma tensão de 22 kV, iniciando o processo de eletrofiação, que foi realizado a temperatura ambiente de 25 °C, Figura 4-2. As fibras eletrofiadas foram coletadas em papel alumínio que cobriu um coletor rotativo, formando uma manta sobre este, Figura 4-3. A manta obtida foi calcinada a 500 °C/ 4 h, Figura 4-3, seguido de tamisação a 80 mesh. O catalisador obtido foi denominado 20Ni-BSI-EC, onde EC indica que a amostra foi eletrofiada e calcinada. O processo de síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC está descrito no fluxograma da Figura 4-4.

**Figura 4-2** Configuração do processo de eletrospinning.



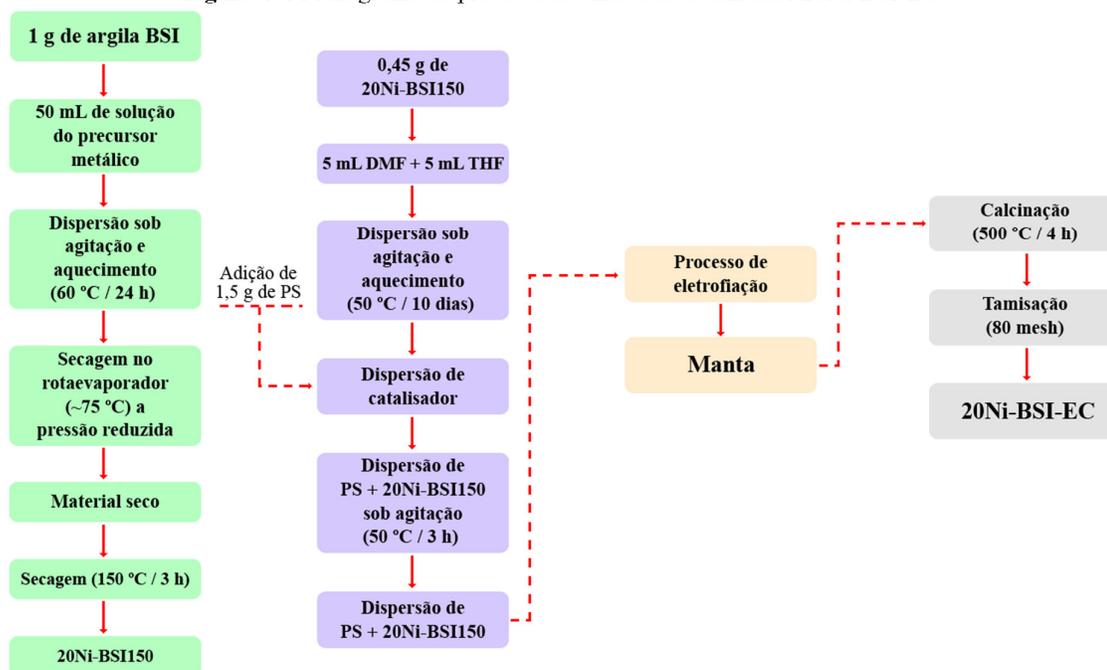
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 4-3** (a) Fibras eletrofiadas obtidas na Etapa 3; (b) Fibras calcinadas a 500 °C.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Figura 4-4 Fluxograma do processo de síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

### 4.2.1 Espectrometria de fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

As composições químicas foram obtidas em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva Shimadzu EDX 7000, operando em 50 kV e corrente de 100 mA, 10 mm colimador, sob atmosfera de vácuo.

### 4.2.2 Difractometria de raios X

Os padrões de raios X foram adquiridos em difratômetro Shimadzu XRD 7000 com radiação  $K\alpha$  do Cu, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras no intervalo de  $2\theta$  entre 3 e 90 °, com um passo de 0,02 ° e velocidade de 2 °min<sup>-1</sup>. Os valores do espaçamento basal foram calculados de acordo com a lei de Bragg ( $d_{001} = \lambda / 2\sin\theta$ ;  $d_{001}$  é o espaçamento basal no índice de difração (001) e  $\lambda = 0.15418$  nm), e o tamanho do cristalito de NiO foi estimado a partir do plano (200) de NiO a  $2\theta = 43,3$  ° usando a equação de Scherrer (JIANG et al., 2018).

#### 4.2.3 Análise Termogravimétrica

Os TGAs foram realizados no equipamento TA Instruments, modelo SDT650, sob atmosfera oxidante (20 % O<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) com fluxo de 50 mL.min<sup>-1</sup> utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

#### 4.2.4 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K

A caracterização estrutural foi determinada a partir dos dados de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K usando um QUANTA CHROME. Para cada análise, aproximadamente 0,1 g de amostra foi degaseificada a 150 °C por 3 horas para livrar a superfície do catalisador do conteúdo de umidade e gases adsorvidos. O método padrão Brunaur – Emmett – Teller (BET) foi utilizado para o cálculo da área superficial específica, enquanto as distribuições do diâmetro e volume dos poros foram calculados com base nas isotermas de dessorção pelo método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

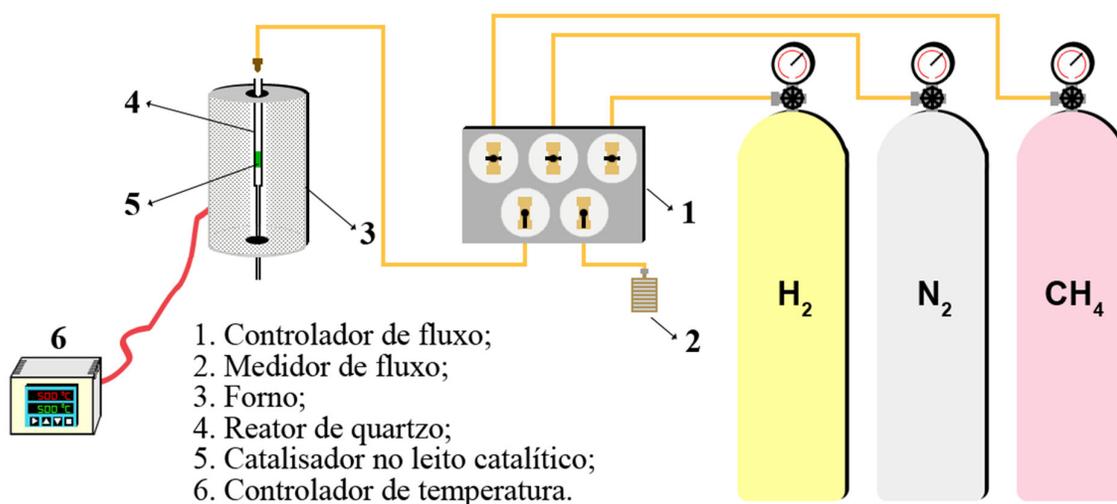
#### 4.2.5 Redução a Temperatura Programada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>)

Medidas de redução a temperatura programada de hidrogênio (TPR-H<sub>2</sub>) foram realizadas para investigar as propriedades redox (a facilidade de redutibilidade do óxido metálico) sobre os materiais resultantes. Os experimentos foram realizados em equipamento automático (ChemBET 3000, Quantachrome). As amostras, 0,05 g, foram carregadas em um reator de quartzo e pré-tratadas por aquecimento sob uma atmosfera inerte (20 mL.min<sup>-1</sup> nitrogênio) a 100 °C por 1 h antes da execução da análise TPR e, logo após, foram resfriadas à temperatura ambiente em atmosfera de N<sub>2</sub>. Em seguida, a amostra foi submetida a uma taxa constante de tratamento térmico (10 °C min<sup>-1</sup> até 960 °C) em um fluxo de gás (80 mL.min<sup>-1</sup>) de uma mistura de hidrogênio/nitrogênio (5/95 de percentual volumétrico) como o gás redutor. Um detector de condutividade térmica (TCD) foi empregado para monitorar a quantidade de consumo de hidrogênio. As curvas TPR foram deconvoluídas com a função Gaussiana e as distribuições de área foram calculadas pela integração da área sob as curvas TPR-H<sub>2</sub> (disponível no software OriginPro 2019b).

### 4.3 Reação de decomposição do metano

As reações de decomposição do metano foram conduzidas sob pressão atmosférica a 500 °C, em um reator tubular de quartzo de leito fixo inserido no forno vertical com controlador de temperatura, Figura 4-5. Inicialmente, 0,05 g do catalisador foi reduzido sob fluxo de H<sub>2</sub> a 500 °C /1 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Após a redução, foi iniciada a reação catalítica de decomposição do metano com a passagem de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) por 30 min, correspondendo a 28,021 mg de carbono em contato com o catalisador. Em seguida, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e os catalisadores gastos (catalisador com carbono depositado em sua superfície) foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), a fim de estimar o rendimento de materiais carbonáceos, Figura 4-6.

Figura 4-5 Representação esquemática da linha reacional de decomposição do metano.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Para os cálculos de rendimento de material carbonáceo, foi considerado que todo o metano que passou pelo reator em contato com o catalisador, foi decomposto em carbono sólido, C<sub>(s)</sub>, e gás hidrogênio, H<sub>2(g)</sub> (CHEN et al., 2020; DAROUGHEGI MOFRAD; HAYATI-ASHTIANI; REZAEI, 2018). Assim, este C<sub>(s)</sub> experimental, determinado por TGA, foi atribuído a atividade catalítica quando associado à massa teórica total de carbono que esteve em contato com o catalisador no tempo em estudo. Os cálculos de rendimento de material carbonáceo para os catalisadores testados são apresentados no Anexo 1 deste trabalho.

Para melhor avaliar a atividade da decomposição do metano foram realizados novos testes catalíticos com a passagem de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) por 180 min.

Os gases do produto durante os testes de decomposição do metano foram coletados e analisados por um cromatógrafo a gás (Simple Chrom) equipado com uma coluna Porapak-Q conectada à um detector de condutividade (TCD) utilizando o argônio como gás de arraste. A conversão de metano foi obtida a partir da Equação 4-1. Nenhum outro gás além do hidrogênio foi detectado nos produtos da reação. Em seguida, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, para coletar os catalisadores gastos para caracterização.

$$\text{CH}_4(\%) = \frac{|C_{\text{CH}_4}^{\text{entrada}}| - |C_{\text{CH}_4}^{\text{saída}}|}{|C_{\text{CH}_4}^{\text{entrada}}|} \times 100\% \quad \text{Equação 4-1}$$

O efeito da concentração de metano no desempenho de sua decomposição, em termos de conversão, também foi avaliado. A temperatura de redução, temperatura reacional e fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> foram mantidos constantes durante o processo de avaliação, modificando a razão da mistura, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) e o tempo de reação, 240 min. Para comparação com os testes catalíticos com 30 min de reação, também foram estimadas as conversões de metano a partir das curvas TGAs dos catalisadores gastos após testes catalíticos com 1/6 e 1/1 v/v de CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>.

A partir dos dados de TGA e dos cálculos feitos para obtenção do rendimento de materiais carbonáceos, foi estimada a produção quantitativa do hidrogênio levando em consideração a estequiometria da reação de decomposição de metano (equação 3-3: CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>). Os cálculos para produção de hidrogênio também são apresentados no Anexo 1. A produção de hidrogênio foi estimada a partir da Equação 2.

$$\text{H}_2(\text{mg}) = \frac{4 \times \text{MM}_H \times \text{massa de carbono adsorvido (mg)}}{\text{MM}_C} \quad \text{Equação 4-2}$$

em que MM<sub>H</sub> = massa molar do hidrogênio (1,0078 g.mol<sup>-1</sup>) e MM<sub>C</sub> = massa molar do carbono (12,0107 g.mol<sup>-1</sup>).

Após os testes catalíticos, os catalisadores foram caracterizados por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) a fim de obter informações qualitativas sobre o carbono formado.

#### 4.3.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada em temperatura ambiente, em um espectrômetro LabRAM HR Evolution equipado com detector Synapse da Horiba, usando um laser de 785 nm como fonte de excitação e objetiva 100x. Os espectros foram obtidos com 20 aquisições, em um range de 1000 a 1800  $\text{cm}^{-1}$ , utilizando uma grade espectrométrica de 300  $\text{gr.mm}^{-1}$ .

#### 4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As análises de TEM foram realizadas com TECNAI G<sup>2</sup> Spirit TWIN, operando a 120 kV. As amostras em pó foram suspensas em água deionizada e depois depositadas sobre uma grade de cobre. As amostras foram secas em dessecador a temperatura ambiente por 24 h. Os dados e as imagens obtidas foram analisados utilizando o software de análise de imagens, ImageJ.

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas usando um TESCAN, modelo Mira3, operando a uma tensão de 5,0 kV. A distribuição do diâmetro dos nanotubos de carbono foi determinada usando o software de análise de imagens, ImageJ.

---

---

**CAPÍTULO 5**

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização dos catalisadores

#### 5.1.1 Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDX)

A composição química das amostras, determinada por EDX, é mostrada na Tabela 5-1. Para as amostras contendo argila em sua composição, os teores de SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram predominantes, o que é característica da bentonita. Também foi observado a presença de óxidos como o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e TiO<sub>2</sub>. O SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> constituem as folhas tetraédricas e octaédricas, respectivamente, estruturando as camadas dos argilominerais esmectíticos (GUBERNAT; ZAMBRZYCKI, 2021). O principal cátion octaédrico das esmectitas dioctaédricas é o alumínio, podendo conter alguns cátions como o ferro e o magnésio (STEUDEL, 2009).

**Tabela 5-1** Composição química (% em massa) das amostras.

Amostras	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	ZnO	NiO	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BSI	56,56	27,82	5,16	1,59	4,19	2,89	0,47	1,31	0,02	0,01	2,033
5Ni-BSI	51,75	25,65	4,86	1,39	4,01	2,17	0,45	1,21	0,01	8,50	2,018
10Ni-BSI	48,45	23,94	4,22	1,39	3,72	2,20	0,40	1,06	0,01	14,62	2,024
20Ni-BSI	42,70	20,71	3,57	1,13	3,29	1,70	0,36	0,93	-	25,62	2,062
BSI500	56,36	28,21	4,96	1,62	4,16	2,94	0,48	1,25	0,02	0,01	1,998
5Ni-BSI500	52,70	26,43	4,46	1,45	3,72	2,51	0,43	1,13	0,01	7,16	1,994
10Ni-BSI500	49,04	24,45	4,23	1,29	3,42	2,46	0,40	1,06	0,01	13,65	2,006
20Ni-BSI500	44,19	21,60	3,77	1,06	3,12	1,62	0,36	0,95	0,01	23,33	2,045
20Ni-BSI_EC	40,42	20,68	3,80	0,99	3,54	2,34	0,42	0,95	0,10	26,77	1,955
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	99,55	0,01	0,13	0,01	0,24	0,00	0,01	0,01	0,00	-
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	92,08	0,10	0,15	0,02	0,00	0,0	0,01	0,00	7,31	-
10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,32	87,63	0,05	0,12	0,03	0,08	0,01	0,01	0,00	11,76	-
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,21	74,47	0,10	0,08	0,04	0,10	0,02	0,00	0,00	24,97	-

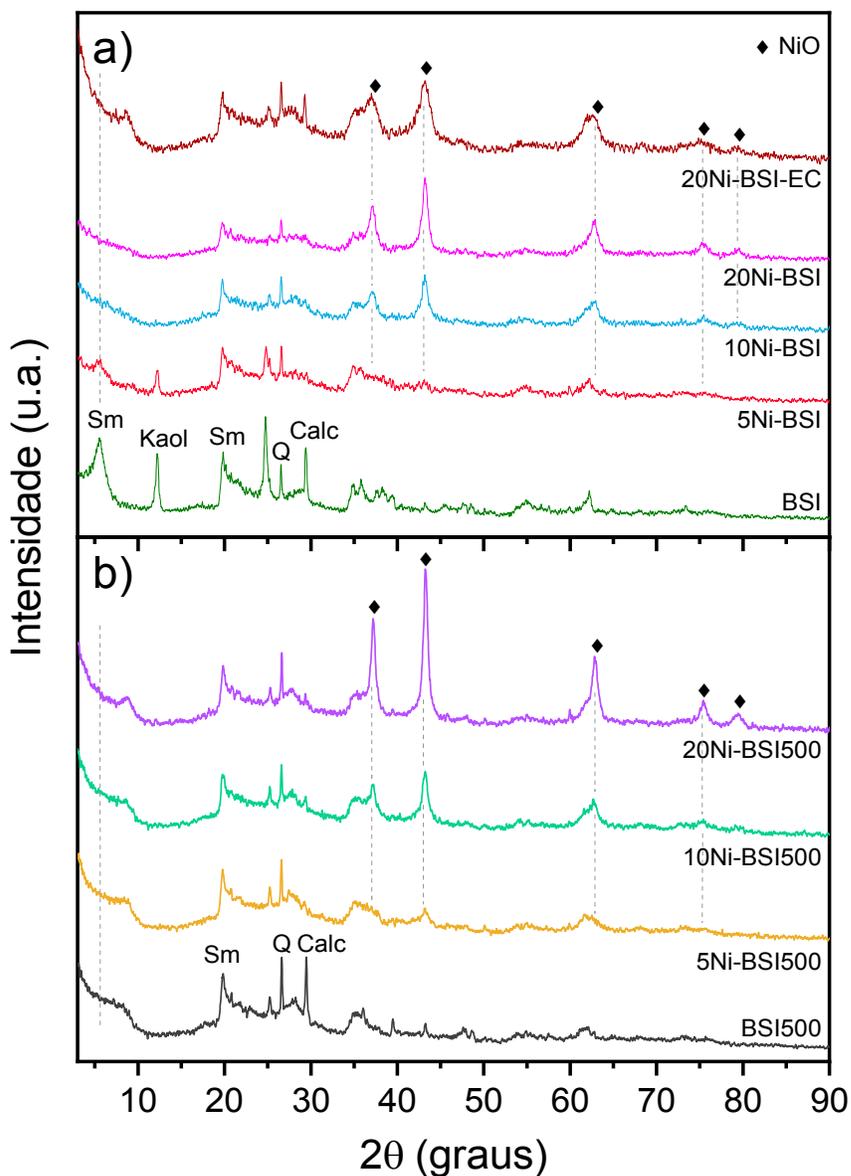
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A relação  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode fornecer informações sobre a quantidade de quartzo presente nas amostras (CHIN; AHMAD; SOW, 2017; MUÑOZ et al., 2017). Os valores encontrados não variaram em demasia em relação ao material de partida, indicando que o tratamento térmico e a ancoragem do NiO não removeram as impurezas presentes na argila. Ainda de acordo com a Tabela 5-1, foi possível observar a formação de óxido de níquel, NiO, do qual os teores não diferenciaram muito entre as amostras com mesmo teor metálico.

### 5.1.2 Difractometria de Raios X

Nas Figura 5-1(a-b) e 5-3 são mostrados os padrões de difração de raios X dos suportes catalíticos utilizados e dos catalisadores  $x\text{Ni-BSI}$ ,  $x\text{Ni-BSI500}$  e  $x\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ . Na argila bentonítica BSI, Figura 5-1a, foram observadas as reflexões características de argilominerais do tipo esmectita, reflexão 001 de 15,67 Å ( $2\theta = 5,6340^\circ$ ), reflexão 003 de 4,45 Å e reflexão 009 de 1,49 Å (JCPDS, No. 00-060-0318), e presença de caulinita caracterizada por distâncias interplanares de 7,27 Å e 3,60 Å (JCPDS, No. 14-0164); presença dos minerais quartzo, caracterizado por distância interplanar de 3,34 Å (JCPDS, No. 46-1045) e calcita, caracterizado por distância interplanar de 3,03 Å (JCPDS, No. 05-0586). Os padrões de raios X encontrados para a esmectita em estudo estão de acordo com o encontrado na literatura (AID et al., 2017; DAZA et al., 2009; JIANG et al., 2016, 2018; SHAH et al., 2018a). Para os catalisadores  $x\text{NiBSI}$ , além das reflexões da BSI, foram observados os picos de difração em  $2\theta = 37,08^\circ$ ,  $43,03^\circ$ ,  $62,9^\circ$  e  $79,38^\circ$ , atribuídos aos planos (111), (200), (220), (311) e (222) da fase cúbica do óxido de níquel, NiO, respectivamente (JCPDS No. 01-071-1179).

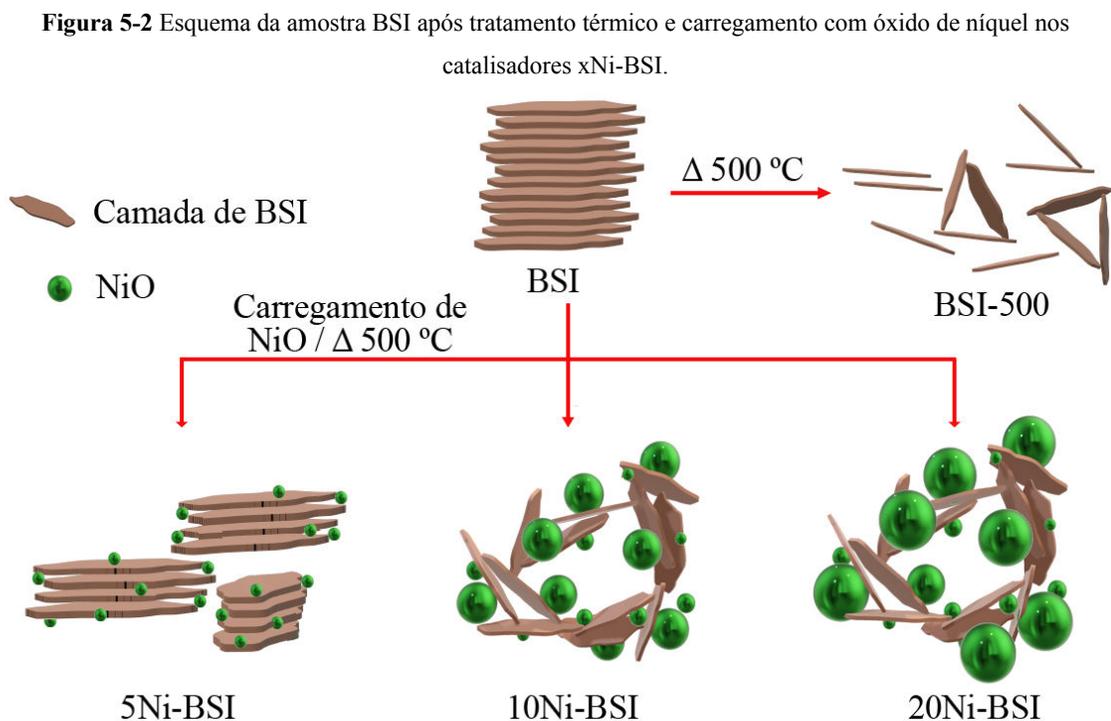
**Figura 5-1** Difratoograma de raios X: (a) Amostra BSI, catalisadores xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC; (b) Amostra BSI500 e catalisadores xNi-BSI500. Onde Sm: esmectita, Kaol: caulinita, Q: quartzo e Calc: calcita.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Analisando a região correspondente ao plano d001,  $2\theta < 10^\circ$ , foram observadas mudanças que ocorreram no espaçamento basal das esmectitas devido à modificação da distância entre as lamelas. A amostra BSI apresentou distância basal d001 em torno de 1,56 nm, espaçamento entre camadas de esmectitas policatiônicas hidratadas em seu estado natural, valor típico de montmorilonita com cátions trocáveis do tipo  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou polications (RODRIGUES; ANGÉLICA; PAZ, 2021).

O catalisador 5Ni-BSI mostrou diminuição da intensidade difratada da reflexão (001),  $2\theta \sim 5,5^\circ$ , sugerindo que um menor teor de óxido de níquel promoveu delaminação parcial das camadas de argila (BARAKA et al., 2021; ZAVAGLIA et al., 2012), mantendo parcialmente sua organização estrutural. Assim, é proposto que uma menor quantidade de NiO minimiza o processo de delaminação e ao aumentar o teor de NiO, catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, houve o desaparecimento da reflexão (001), ou seja, perda da estrutura cristalina da bentonita. Este desaparecimento foi associado à total delaminação das camadas da argila com perda da cristalinidade e distribuição laminar (AID et al., 2017; DAZA et al., 2009; ESMIZADEH et al., 2015; ZHANG et al., 2009), como também foi sugerido rearranjo das camadas da argila por meio das interações aresta-face ou aresta-aresta (AMAYA et al., 2020; DAZA et al., 2009, 2011; GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011). Esta delaminação pode ser atribuída a maior quantidade de óxido de níquel ancorado na argila, como também à temperatura de calcinação utilizada, 500 °C, temperatura esta em que ocorreu desidratação e desidroxilação das camadas da argila (DAZA et al., 2009; GOPAL MISHRA; RANGA RAO, 2004), com consequente colapso do espaço entre camadas (BARAKA et al., 2021; DAZA et al., 2009; HELLER-KALLAI, 2013). Assim, supõe-se que as partículas de óxido de níquel no catalisador 5Ni-BSI estejam na superfície externa da bentonita e que nos catalisadores com maior teor de Ni, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, estejam na superfície externa e também nos espaços entre as lamelas, conforme mostrado na Figura 5-2. O diâmetro do cristalito de NiO aumentou com o aumento da quantidade de óxido de níquel nos catalisadores xNi-BSI. 5NiBSI, 10NiBSI e 20NiBSI apresentaram tamanhos de cristalitos em torno de 9,03 nm, 13,6 nm e 31nm, respectivamente, calculados pela equação de Scherrer a partir do plano de difração (200) do NiO (LU et al., 2015).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

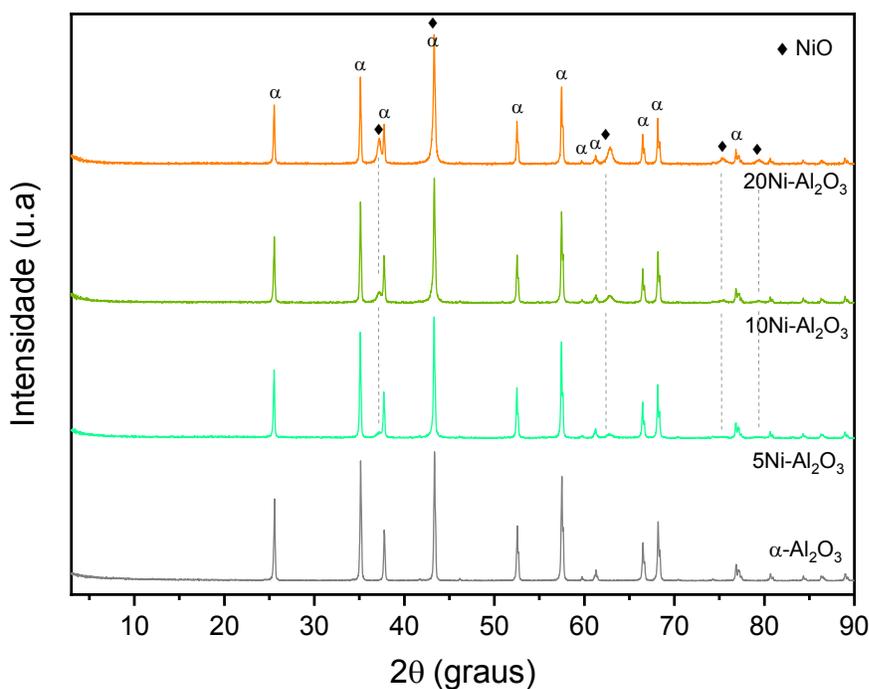
No difratograma da amostra BSI500, Figura 5-1b, não foi observada a reflexão (001), indicando que ocorreu o processo de delaminação da argila, causado pela temperatura de calcinação da amostra, que promoveu a desidratação do espaço intercamada e desidroxilação das camadas de argila (BARAKA et al., 2021; XIE et al., 2013). Ao ancorar Ni no suporte BSI500, os catalisadores apresentaram as mesmas fases cristalinas da BSI500, além da presença da fase cúbica do NiO (JCPDS No. 01-071-1179). Os cristalitos de NiO formados na superfície da BSI500 apresentaram tamanhos de 10,2, 11 e 17,3 nm para 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500, respectivamente. Para todos os catalisadores impregnados com Ni, foi possível observar que os picos de difração do NiO tornaram-se relativamente mais intensos à medida que o teor nominal de metal aumentou, sugerindo que o Ni presente nos catalisadores com 20% de metal estava principalmente na forma de NiO cristalino (SHI et al., 2020b; ZHANG et al., 2013). Comparando os tamanhos de cristalito de NiO calculados para os catalisadores xNi-BSI e xNi-BSI500, pode-se sugerir que a delaminação ocorrida nos catalisadores xNi-BSI pode ter facilitado a agregação e o aumento do tamanho de cristalito de óxido de níquel.

O catalisador 20Ni-BSI-EC apresentou padrão de difração de raios X semelhante aos catalisadores xNi-BSI500. O tamanho de cristalito obtido foi de 5,7 nm, menor que o obtido

para 20Ni-BSI e 20Ni-BSI500, indicativo que a técnica de eletrofiação permitiu uma maior dispersão do óxido de níquel.

Nos catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 5-3, foram observadas sobreposições dos picos de difração da fase cristalina da  $\alpha$ -alumina (JCPDS No. 010-0173) e da fase cúbica do óxido de níquel (JCPDS No. 01-071-1179) em torno de  $2\theta = 43,3^\circ$  e  $68,34^\circ$ . Os picos em  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $62,77^\circ$ ,  $75,26^\circ$  e  $79,5^\circ$  são atribuídos somente ao NiO. Portanto, o tamanho de cristalito foi calculado a partir da média desses picos de difração quando presentes. Os tamanhos foram de 17,63 nm, 16,67 nm e 24,32 nm para os catalisadores 5Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10Ni- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

**Figura 5-3** Difratoograma de raios X da  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

### 5.1.3 Análise Termogravimétrica

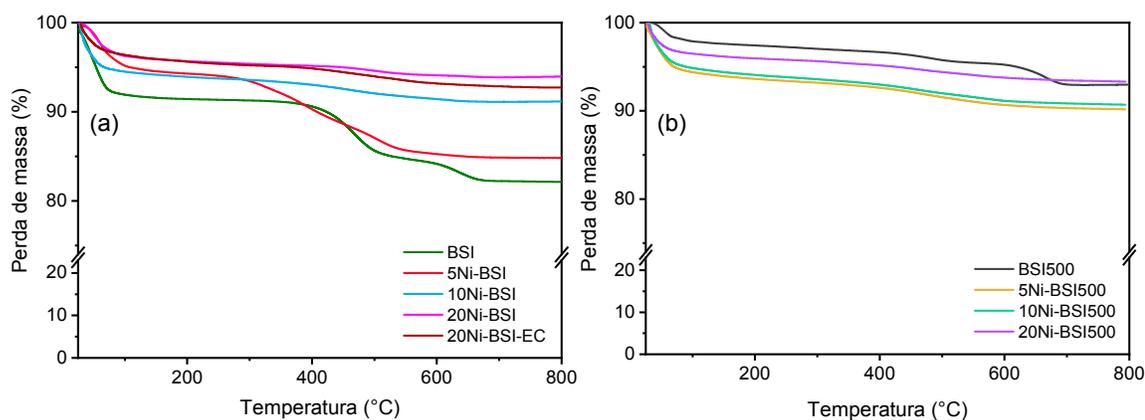
Na Figura 5-4 são apresentadas as curvas termogravimétricas dos catalisadores xNi-BSI, 20Ni-BSI-EC e xNi-BSI500. A amostra BSI apresentou 17 % de perda de massa total, típicas de esmectita, com 8 % de perda de massa abaixo de  $100^\circ\text{C}$ , referente à água de hidratação adsorvida na argila (ABD EL-HAFIZ et al., 2020; XIE et al., 2013) e 10 % de perda de massa entre  $100$  e  $680^\circ\text{C}$ , referente a água de hidratação dos cátions da intercâmara e água

estrutural dos grupos hidroxilas (desidroxilação) (ABD EL-HAFIZ et al., 2020; ALABARSE et al., 2011; HELLER-KALLAI, 2013). Na ancoragem do óxido de níquel em BSI, foi observado diminuição da perda de massa referente a água estrutural, indicando que o óxido de níquel pode estar ligado nestas hidroxilas estruturais, estabilizando a decomposição térmica destes grupamentos, fato evidenciado ao aumentar o teor de níquel teórico de 5 para 10 e 20 %, em que ocorre a diminuição da perda de massa referente a água estrutural de 11,1 % para 3,4 e 2,7 %, respectivamente. Este fenômeno provocou a delaminação dos catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, pois expôs estas hidroxilas, facilitando a formação de novas ligações de maior estabilidade com as partículas de níquel, minimizando a perda destes grupos hidroxila e influenciando na dispersão do óxido de níquel formado.

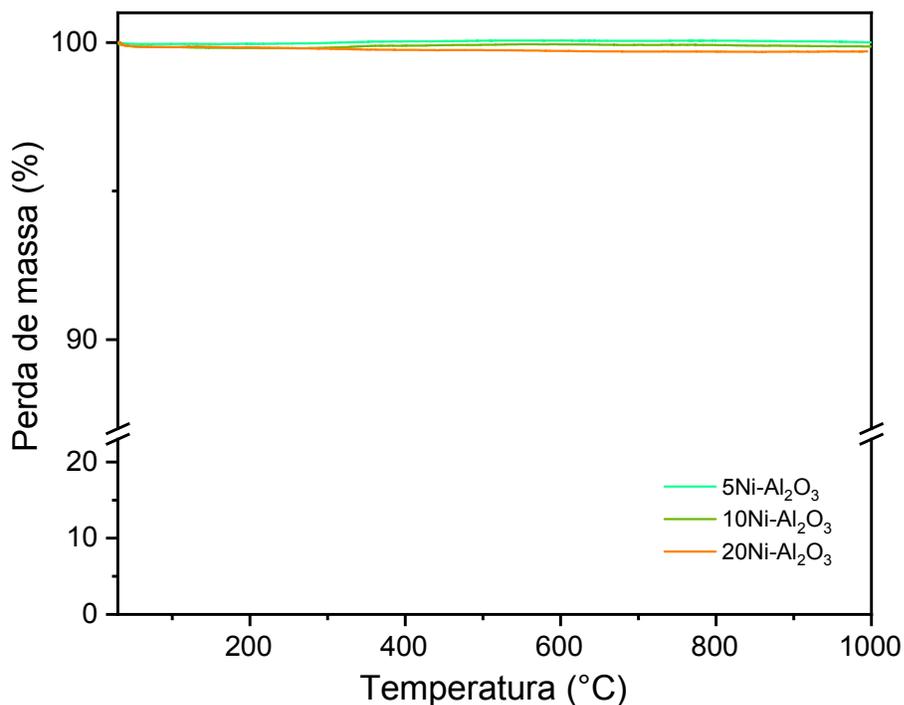
A argila previamente modificada termicamente, BSI500, Figura 5-4b, apresentou perda de massa total de 7,0 %, referente às águas adsorvida e estrutural, portanto, menos grupos hidroxila na superfície da argila estão disponíveis para se ligar ao níquel durante o processo de impregnação para síntese dos catalisadores xNi-BSI500. Os catalisadores xNi-BSI500 apresentaram menores valores de perdas de massa em relação aos catalisadores xNi-BSI, variando entre 7 % e 10 %, atribuído a perda de água adsorvida ou pela remoção dos grupos hidroxila de superfície nos catalisadores. O catalisador 20Ni-BSI-EC apresentou 8 % de perda de massa total, apresentando perfil de curva similar aos catalisadores 20Ni-BSI e 20Ni-BSI500.

Os catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> praticamente não apresentaram perda de massa, Figura 5-5.

**Figura 5-4** Curvas TGAs dos catalisadores: (a) xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC; (b) xNi-BSI500.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

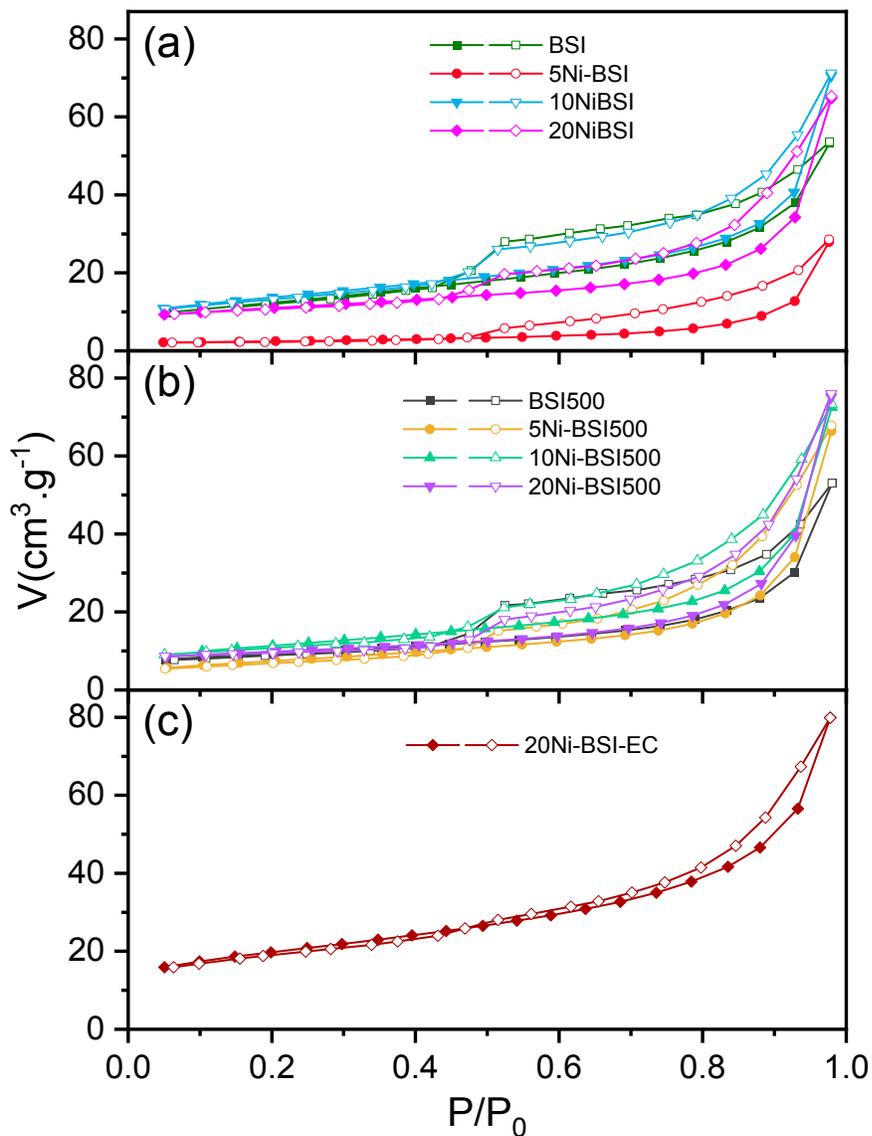
**Figura 5-5** Curvas TGAs dos catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

#### 5.1.4 Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K foi possível comprovar as alterações nas propriedades texturais dos materiais, Figura 5-6. Os perfis das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> obtidas, semelhantes para todas as amostras, foram do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, apresentando alças de histerese H4 (SING et al., 1985), típica de materiais em placas contendo poros estreitos em forma de fenda. O formato das alças das histereses e as isotermas indicaram que os sólidos são constituídos por agregados ou aglomerados de formação de partículas laminares e estrutura de mesoporos, sugerindo a presença de macroporos e microporos (SHAH et al., 2018a). O loop de histerese foi preservado em todas as amostras, embora foi observado diminuição na capacidade de adsorção no catalisador 5NiBSI em comparação com à BSI.

**Figura 5-6** Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a 77 K dos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.

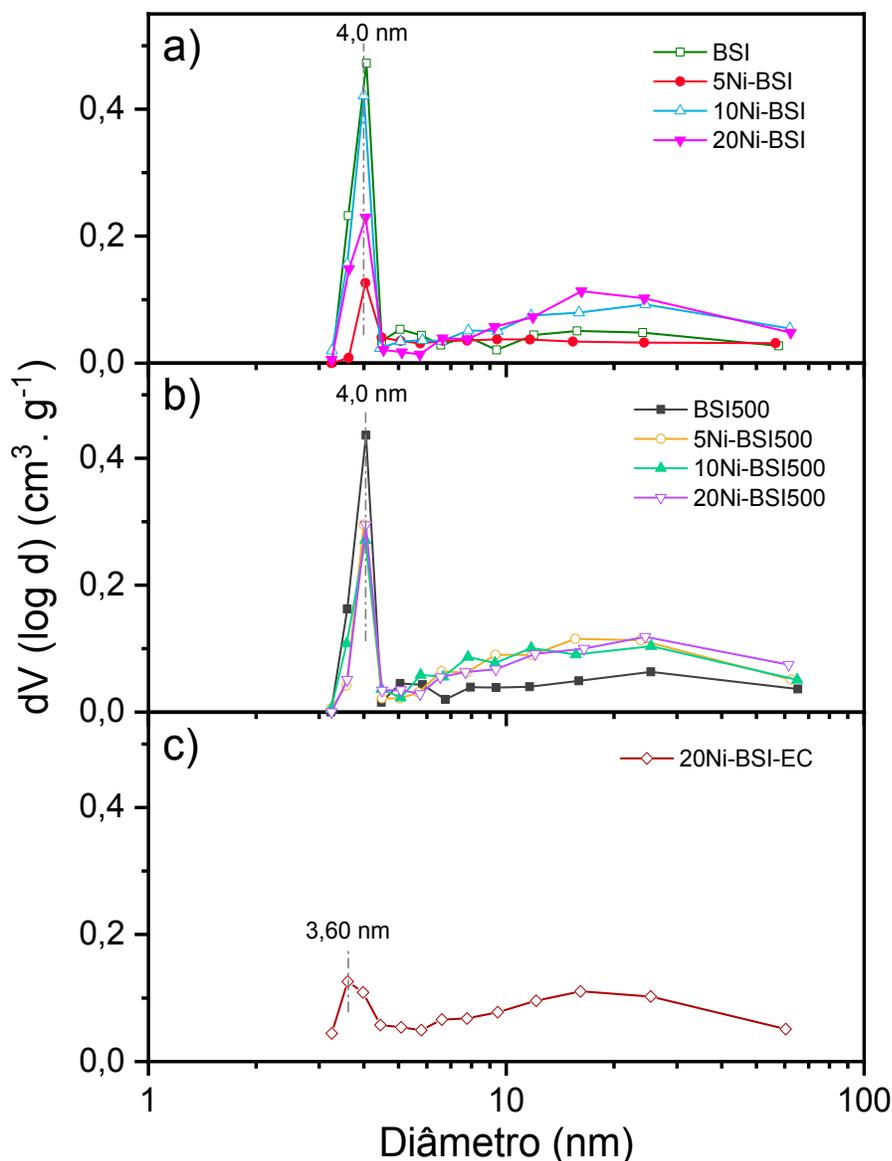


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Para todas as amostras foram observadas distribuições de poros entre 2 e 50 nm, Figura 5-7. As distribuições de tamanho de poro são multimodais, com exceção da amostra 5Ni-BSI, demonstrando a existência da estrutura mesoporosa, com predominância de diâmetro de poro em torno de 4,0 nm. O catalisador 20Ni-BSI-EC apresentou distribuição de poros bimodal, com diâmetro médio de poro centrado em 3,60 nm. Os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, que sofreram total delaminação, os catalisadores xNi-BSI500, que utilizou um suporte previamente delaminado, e o catalisador 20Ni-BSI-EC apresentaram distribuição de poros mais ampla, com

diâmetros na faixa de 10 e 60 nm, devido à destruição da estrutura da esmectita (XIE et al., 2013) e/ou rearranjo das camadas da esmectita para agregados do tipo aresta-face ou aresta-aresta (AMAYA et al., 2020; DAZA et al., 2011; GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011) que permitiu a formação de novos espaços (espaços interpartículas com porosidade na faixa de 2 – 50 nm), e o arranjo/montagem destes agregados pode conter poros interagregados na faixa de tamanho de mesoporos e macroporos (> 50 nm) (SALLES et al., 2009; SHAH et al., 2018a, 2018b). Portanto, essa reorganização das lamelas pode ter favorecido a dispersão e distribuição das partículas de níquel na superfície da bentonita (GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011).

**Figura 5-7** Distribuição de diâmetro de poros dos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os valores de área superficial e volume de poros dos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC são relatadas na Tabela 5-3. A área de superfície da amostra BSI foi de  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , apresentando mesoporos com um volume total de poros de  $0,084 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . O carregamento de óxido de níquel na amostra BSI promoveu diminuição da área de superfície, devido à localização das partículas de NiO na bentonita. Assim, as partículas de NiO além de estarem na superfície externa e nas bordas das lamelas da bentonita, podem bloquear os poros da BSI, alterando a estrutura destes e, conseqüentemente, a distribuição do tamanho de poros do catalisador. Vale ressaltar que o catalisador 5Ni-BSI apresentou distribuição de poros estreita e isso pode reduzir o volume de poros e diminuir a área BET do catalisador (DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019). O volume de poro em 5Ni-BSI ( $0,05 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) foi menor que o da BSI ( $0,089 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), assim como, também, a área superficial, indicando que as partículas de Ni neste catalisador estão apenas bloqueando os poros da argila, não sendo capaz de promover, pelo menos não em grande extensão, a delaminação das camadas da mesma.

**Tabela 5-2** Propriedades texturais das amostras.

<b>Amostras</b>	<b>Área Superficial BET (<math>\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b>Volume poros (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</b>
BSI	43	0,084
5Ni-BSI	8	0,050
10Ni-BSI	48	0,108
20Ni-BSI	37	0,101
BSI500	31	0,089
5Ni-BSI500	30	0,112
10Ni-BSI500	41	0,116
20Ni-BSI500	33	0,122
20Ni-BSI-EC	67	0,110

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A BSI500 promoveu pequena diminuição na área superficial em relação à BSI devido à remoção do conteúdo de diferentes tipos de água e à conseqüente delaminação, vistos no TGA e DRX, respectivamente. A ancoragem do NiO na BSI500 mostrou que a área superficial dos catalisadores xNi-BSI500 foi igual ou maior que a da BSI500, devido à formação de novas superfícies, formação do NiO, na superfície da BSI500. Vale ressaltar a diferença existente

entre as áreas superficiais do 5Ni-BSI e 5Ni-BSI500, indicando que o níquel aparece bloqueando os poros da argila no primeiro catalisador e que o NiO, em 5Ni-BSI500, está mais disperso por toda a superfície da argila.

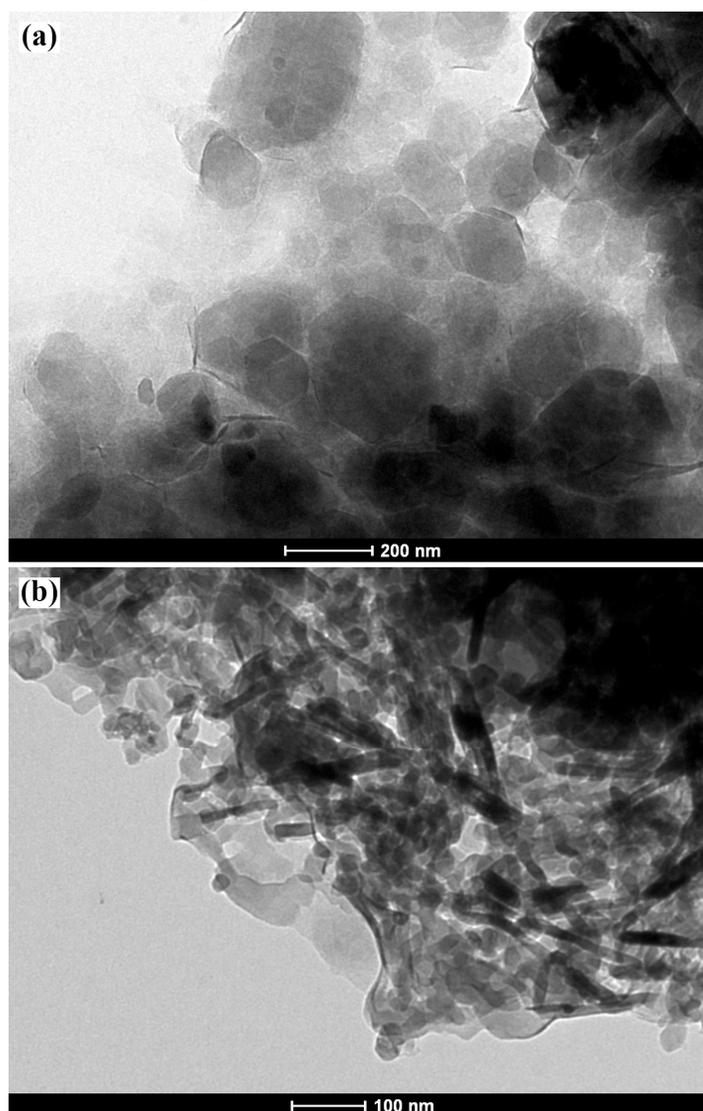
O catalisador 20Ni-BSI-EC apresentou área superficial de  $67 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , a maior entre todas as amostras, provavelmente devido ao método de síntese do catalisador, que permitiu que o suporte bentonítico intumescesse, facilitando não só a entrada do solvente entre as camadas de argila como também a do cátion  $\text{Ni}^{2+}$ . Ademais, a etapa de eletrofiação permitiu que o conjunto argila+Ni ficasse distribuído aleatoriamente na manta, facilitando a dispersão do NiO na superfície da amostra BSI na calcinação. A influência do método de síntese nas propriedades texturais fica mais fácil de ser observada quando comparados os dados texturais do catalisador 20Ni-BSI-EC com o suporte BSI e o catalisador 20Ni-BSI. Em 20Ni-BSI, por mais que tenha ocorrido o processo de delaminação, a área superficial foi menor que a quantificada no suporte BSI, devido ao carregamento do NiO na superfície da argila e à ocorrência de um pequeno aumento do volume do poro, em razão dos novos arranjos das camadas de argila. No entanto, na síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC foi utilizada a mesma massa de precursor metálico do catalisador 20Ni-BSI, o que, em tese, levaria 20Ni-BSI-EC ter menor área superficial que o suporte BSI, mas não foi isso o observado. Além de ter maior área superficial que o suporte BSI e o catalisador 20Ni-BSI, a espécie eletrofiada apresentou volume de poro maior, confirmando assim o objetivo da técnica em obter materiais porosos.

Os catalisadores  $x\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram valores de área de superfície, calculados pelo Método do Single Point, menores que os encontrados para os catalisadores com BSI e BSI500. Os catalisadores  $5\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $10\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  e  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram tamanhos de áreas iguais, em torno de  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 5.1.5 Microscopia Eletrônica

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, Figura 5-8, são apresentados os suportes catalíticos BSI e BSI500. Na Figura 5-8a, a BSI apresentou partículas agregadas e compactas, com estrutura no formato de placas, de morfologia irregular (embora existam placas com perfis regulares), de contorno bem definido, de formato hexagonal. Por sua vez, a BSI 500, Figura 5-8b, apresentou placas de tamanhos variados e menos densas, com alguns espaços entre as mesmas, sugerindo que as camadas de argila adotaram as organizações estruturais face-edge e edge-edge, propondo que o processo de delaminação tenha ocorrido, como foi observado no DRX.

**Figura 5-8** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras (a) BSI e (b) BSI-500.

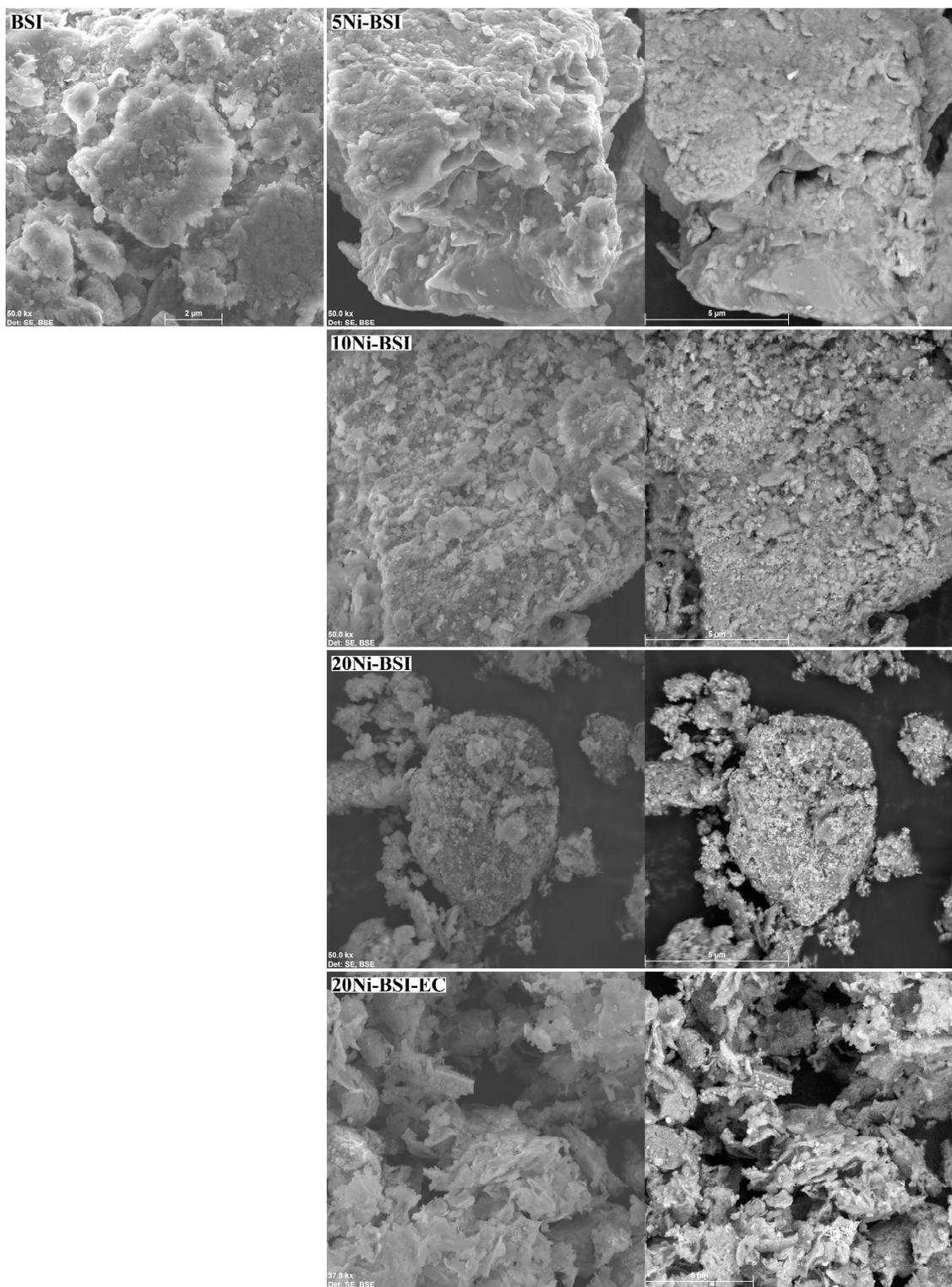


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores  $x\text{Ni-BSI500}$  e  $x\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  não foram possíveis de serem produzidas.

Na Figura 5-9 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da amostra BSI e dos catalisadores  $x\text{Ni-BSI}$  e  $20\text{Ni-BSI-EC}$ .

**Figura 5-9** Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores xNi-BSI e 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O catalisador 5Ni-BSI apresentou morfologia semelhante a amostra BSI, sendo constituída por placas compactas de formato irregular. Nos catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI foi possível visualizar que nas superfícies existem placas mais soltas, de formatos irregulares, sugerindo a estrutura em camadas da argila, enquanto no catalisador 20Ni-BSI-EC as placas estão mais abertas, soltas, similares a “flocos” distribuídos aleatoriamente. À direita na Figura 5-9 são apresentadas imagens de MEV obtidas a partir de elétrons retroespalhados (*BSE*) destes catalisadores, obtendo informações sobre a variação de composição na amostra. Assim, a partir destas imagens pode-se dizer que nanopartículas de óxido de níquel estão em maior quantidade e bem dispersas na superfície do catalisador 20Ni-BSI. Em 10Ni-BSI e 20Ni-BSI-EC também foi possível visualizar o NiO disperso em suas superfícies. Como o teor de níquel é menor no catalisador 5Ni-BSI e por ter partículas muito pequenas quase não foi possível visualizar as nanopartículas de NiO.

## 5.2 Estudo da redutibilidade dos catalisadores

Na decomposição catalítica do metano as espécies de Ni são o principal centro de atividade catalítica (QIAN et al., 2020) e a redutibilidade das espécies de NiO carregadas no suporte é altamente afetada pela interação metal-suporte (GAC et al., 2018; JIANG et al., 2016). Portanto, uma análise da redução a temperatura programada de H<sub>2</sub> (TPR-H<sub>2</sub>) foi realizada para avaliar a redutibilidade das espécies de NiO e verificar a extensão das interações entre o metal e a argila. Nas Figuras 5-10, 5-11 e 5-12 são mostrados os perfis das curvas TPR-H<sub>2</sub> de todas as amostras sintetizadas.

Os catalisadores à base de Ni ancorado em argila apresentaram perfis de consumo de H<sub>2</sub> semelhantes, com exceção da amostra 5NiBSI. A amostra BSI apresentou consumo de H<sub>2</sub> entre 430 °C e 800 °C, enquanto que a BSI500 a partir de 200 °C, associados à redução dos óxidos metálicos que compõem a estrutura da bentonita, possivelmente óxidos de ferro e outros cátions, conforme foi mostrado na Tabela 5-1. Esse consumo também pode ser atribuído a desidroxilação dos grupos -OH (DAZA et al., 2009) estruturais das camadas T-O-T que compõem a estrutura cristalina da argila, sendo mais proeminente na BSI, que não sofreu tratamento, cuja perda de hidroxilas estruturais da bentonita foi de 10 % (TGA). A diferença de consumo de hidrogênio observada entre BSI e BSI500 pode ser atribuída as perdas de hidroxilas estruturais sofrida pela BSI durante a calcinação.

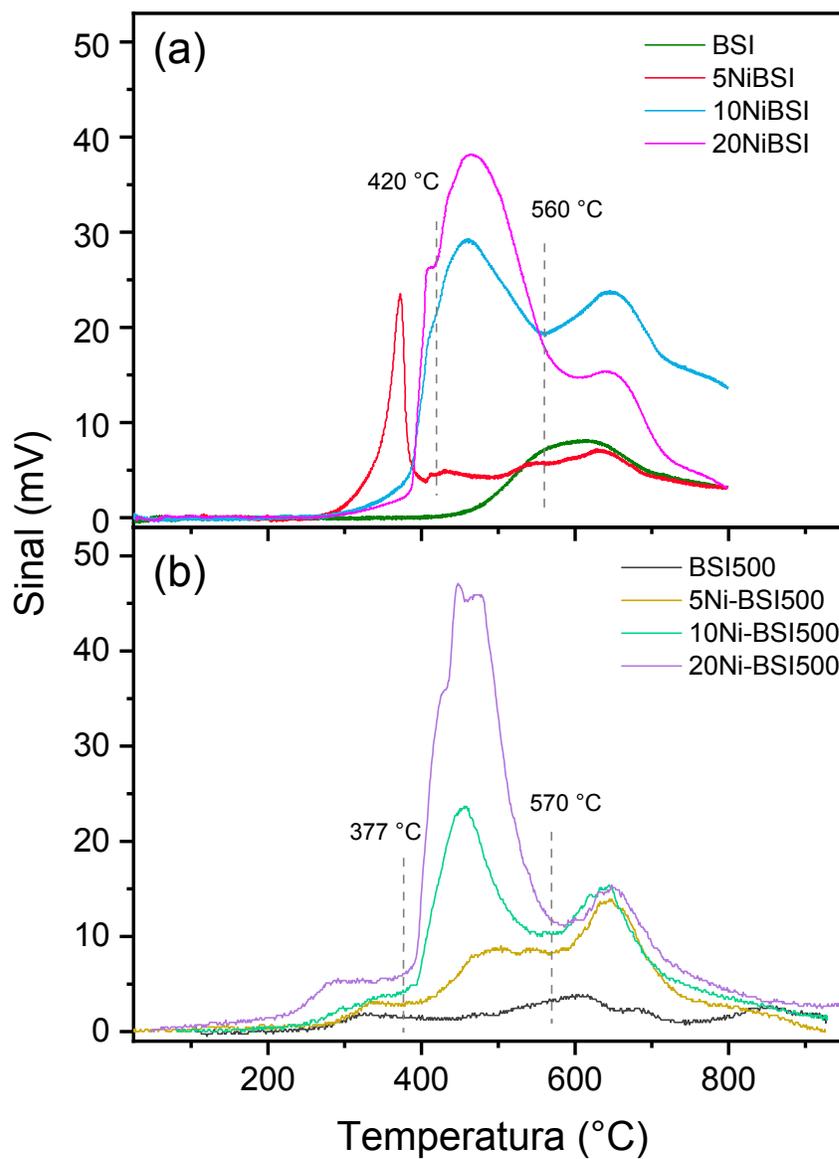
Os catalisadores xNi-BSI, Figura 5-10a, apresentaram temperatura de redução inicial em torno de 270 °C e se estendeu para temperaturas acima de 800 °C, enquanto nos

catalisadores xNi-BSI500, Figura 5-10b, esse intervalo foi entre 240 °C e 920 °C e no catalisador 20Ni-BSI-EC, Figura 5-11, entre 226 °C e 925 °C. Geralmente, o Ni<sup>2+</sup> é reduzido para Ni<sup>0</sup>, sem passar por óxidos intermediários (FAKEEHA et al., 2015; GAC et al., 2018), conforme a equação 5-1 da reação:

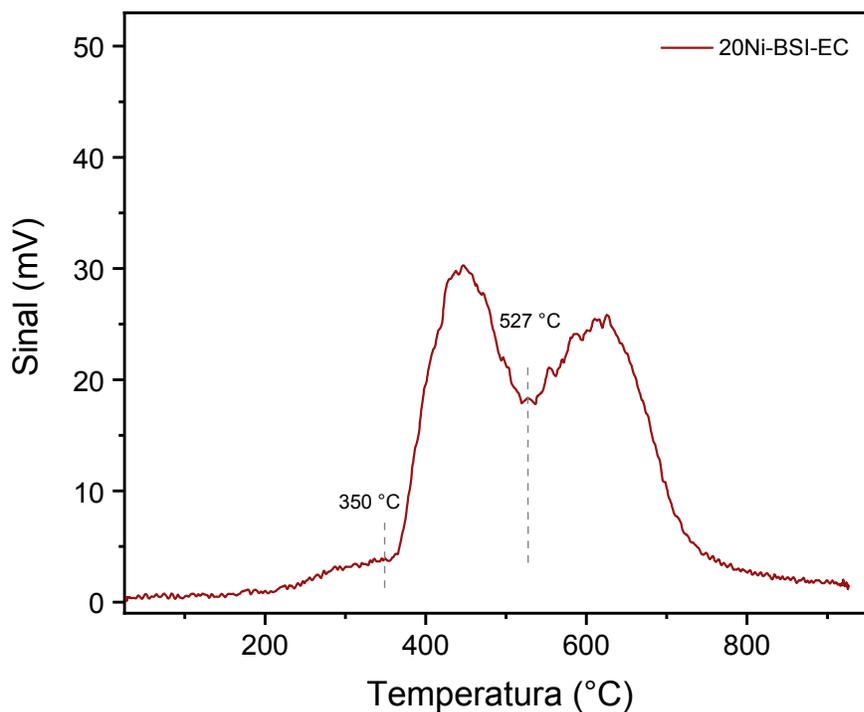


A presença de mais de um pico de redução nos perfis de redução dos catalisadores podem ser relacionados ao tamanho do cristalito de NiO e/ou à redução de espécies de óxidos de níquel com diferentes forças de interação com a bentonita (DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019; GAC et al., 2018), descartando a redução de outras espécies de níquel, visto que no DRX não foi mostrado nenhuma outra fase cristalina de Ni, como o aluminato de níquel.

Figura 5-10 Curvas TPR-H<sub>2</sub> das amostras BSI, BSI500 e dos catalisadores xNi-BSI e xNi-BSI500.



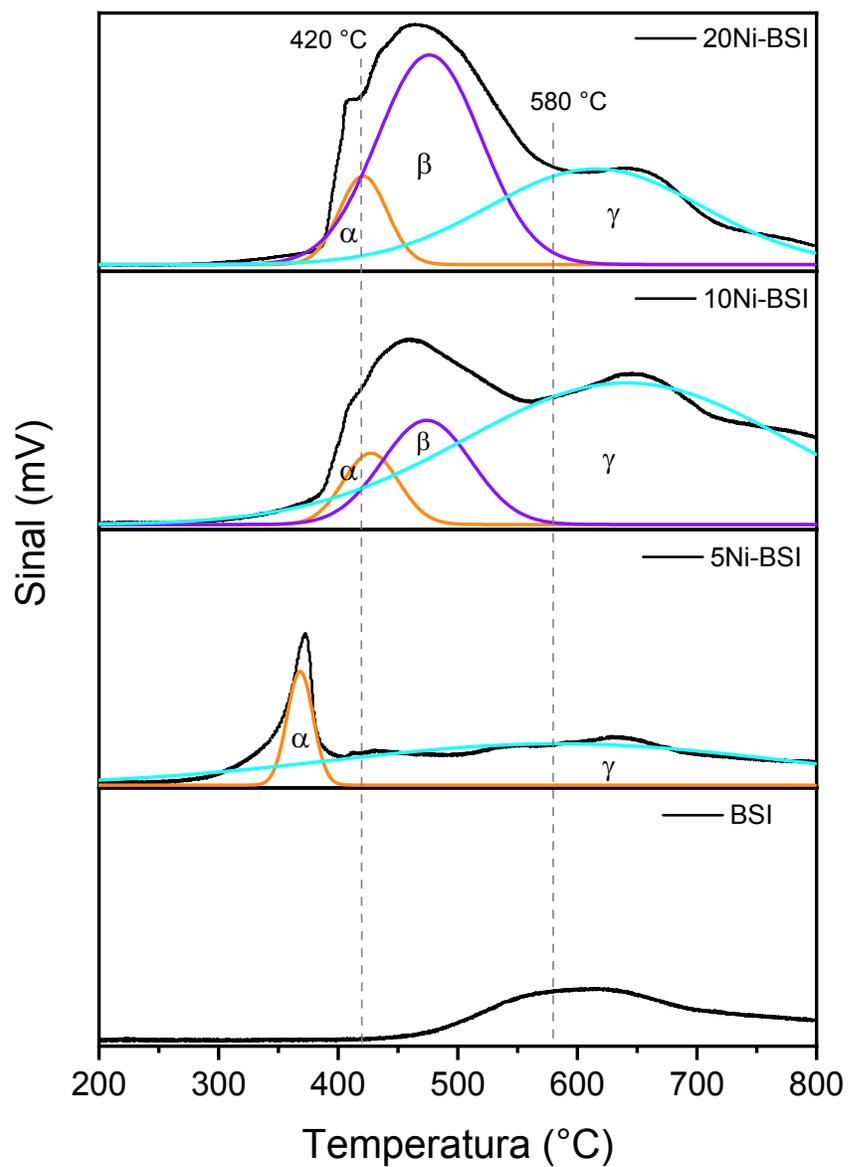
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-11** Curvas TPR-H<sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

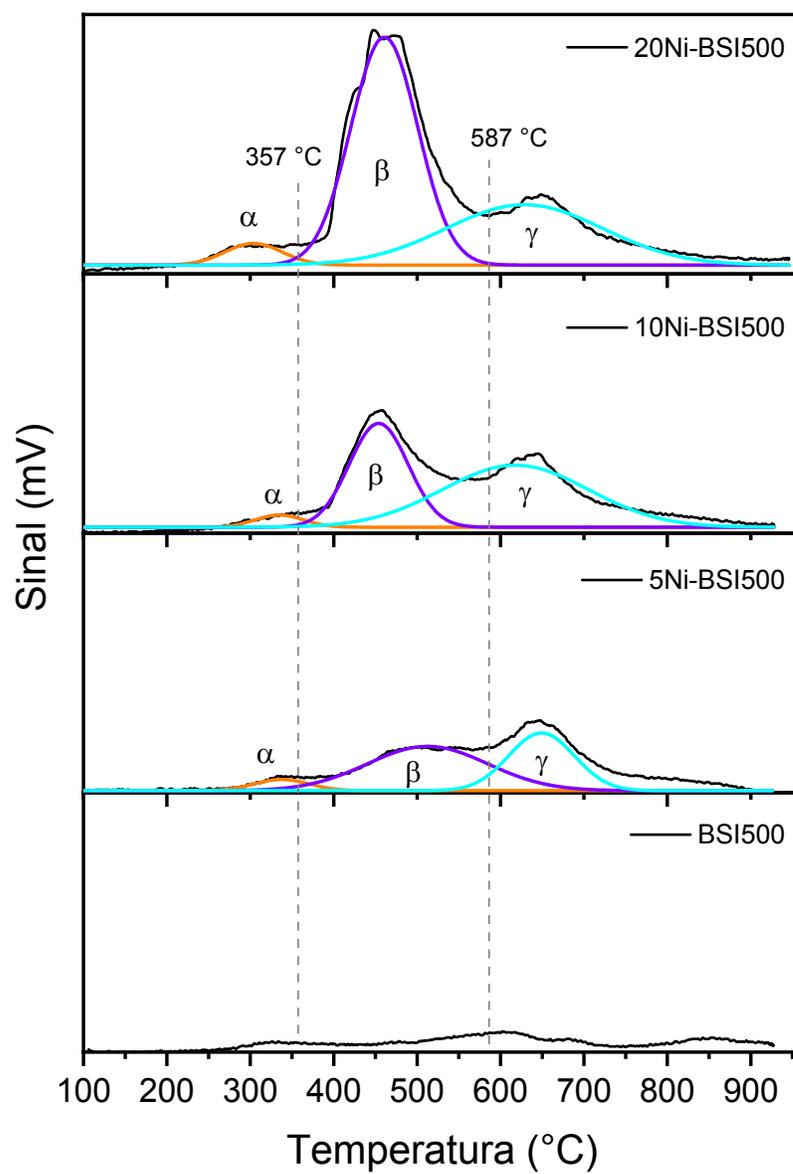
A fim de estimar as diferentes forças de interação entre o óxido de níquel com a argila bentonita, as curvas TPRs dos catalisadores foram deconvoluídas, Figuras 5-12, 5-13 e 5-14. Foram determinadas três regiões de redução, denominadas de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e atribuídas à redução de óxidos de níquel interagindo com a bentonita de maneira fraca, média e forte. As quantidades relativas de H<sub>2</sub> consumidas para cada uma das três regiões foram determinadas por integração de área referente a cada tipo de redução entre metal e suporte e fez-se a associação destas áreas à área total sob as curvas, sendo a área total atribuída a 100 % do óxido de níquel reduzido, os valores correspondentes são apresentados na Figura 5-15.

Figura 5-12 Deconvolução das curvas de TPR-H<sub>2</sub> das amostras BSI, 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI.



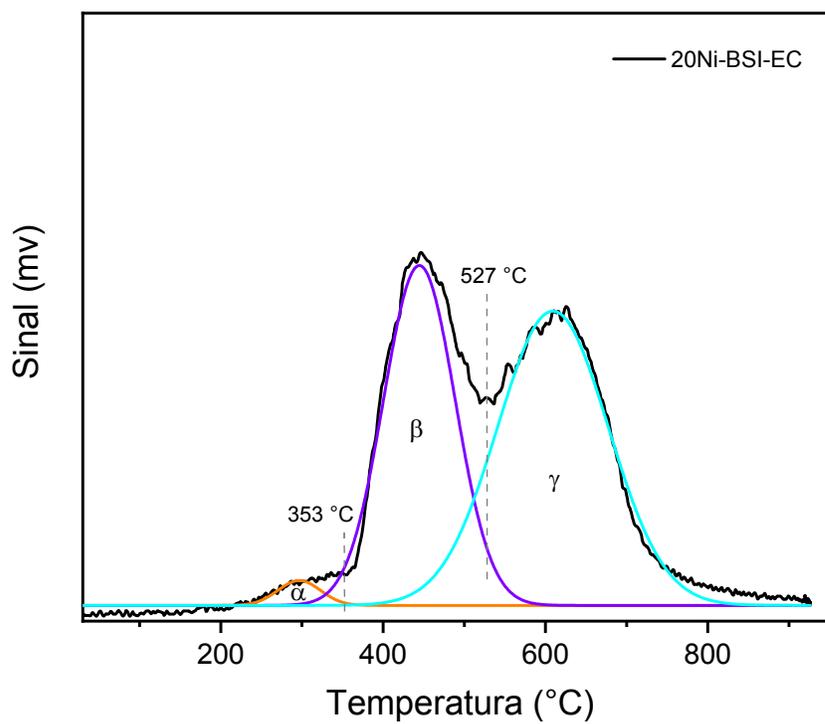
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Figura 5-13 Deconvolução das curvas de TPR-H<sub>2</sub> das amostras BSI500, 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500.



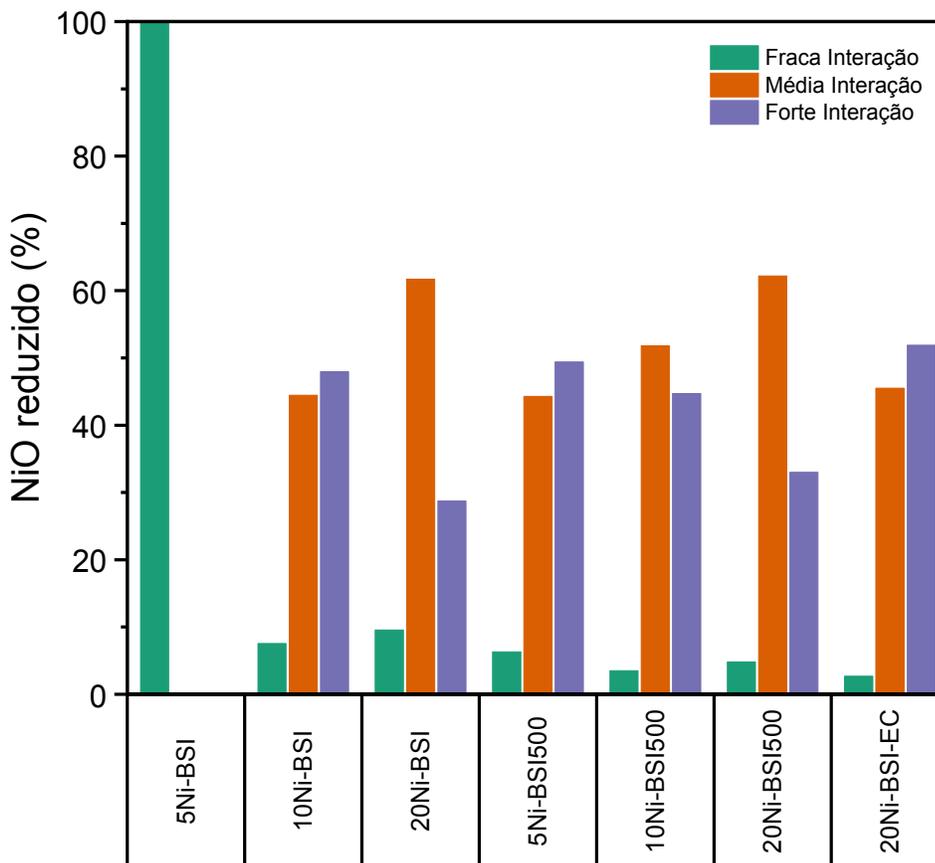
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Figura 5-14 Deconvolução da curva de TPR-H<sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-15** Percentagens de óxidos de níquel reduzido com fraca, média e forte interações com as amostras BSI e BSI500 e nos catalisadores xNi-BSI, xNi-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O catalisador 5Ni-BSI apresentou pico de redução  $\alpha$  bem definido no intervalo entre 270 °C e 405 °C, Figura 5-12, confirmando a redução do NiO para Ni<sup>0</sup> (DAI et al., 2020) correspondendo a 100 % do óxido de níquel com fraca interação com a superfície da BSI. Os pequenos consumos de hidrogênio nas áreas dos picos de redução  $\beta$  e  $\gamma$  observados em 5Ni-BSI foram associados ao suporte BSI, uma vez que a concentração de níquel neste catalisador foi baixa. Entretanto, 5Ni-BSI500, apesar de ter o mesmo teor metálico, apresentou perfil de redução diferente de 5Ni-BSI, mostrando que 50 % das espécies de NiO, Figura 5-15, estão interagindo fortemente com a superfície das camadas da BSI500. Essa diferença no perfil de redução entre 5Ni-BSI e 5Ni-BSI500 pode ser atribuída à localização final das partículas de NiO na superfície da argila, que pode ter sido conduzida pelo tipo de delaminação, parcial ou total, que as camadas de argila sofreram. A ancoragem de 5% de níquel na argila bentonita, sem tratamento, promoveu delaminação parcial das camadas de argila, permitindo a formação do NiO nos poros do suporte somente da superfície externa e bordas das camadas (visto nos

resultados de fisissorção de  $N_2$  a 77 K) o que facilitou o processo de redução, enquanto a ancoragem na argila totalmente delaminada, observado em 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500, proporcionou a formação de NiO por toda a superfície da argila, isto é, na superfície externa, bordas e nos interstícios intercalares dos agregados face-aresta e aresta-aresta. A ancoragem das espécies de NiO nestes interstícios, na porosidade interna das camadas do suporte, proporcionou alta estabilidade, devido a maior força de interação entre o Ni e a argila, o que fez com que o processo de redução ocorresse em temperaturas mais altas, a partir de 580 °C (DAZA et al., 2011). Vale ressaltar que nos catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, também foi observado o aumento da força de interação entre o níquel e a argila, e novamente pode-se fazer associação desse aumento com a delaminação da argila, que nestes catalisadores ocorreu devido a inserção de maior teor de óxido de níquel e a calcinação, conforme foi proposto no DRX. No catalisador 10Ni-BSI ocorreu aumento gradual das porcentagens: 5 % para fraca interação, 45 % para média interação e 50 % para forte interação com a bentonita; enquanto o catalisador 20Ni-BSI apresentou 10 %, 60 % e 30 % de interações fraca, média e forte, respectivamente. Estas diferenças nas forças de interação entre metal e argila nestes catalisadores podem ser atribuídas ao tamanho dos cristalitos de óxido de níquel na BSI.

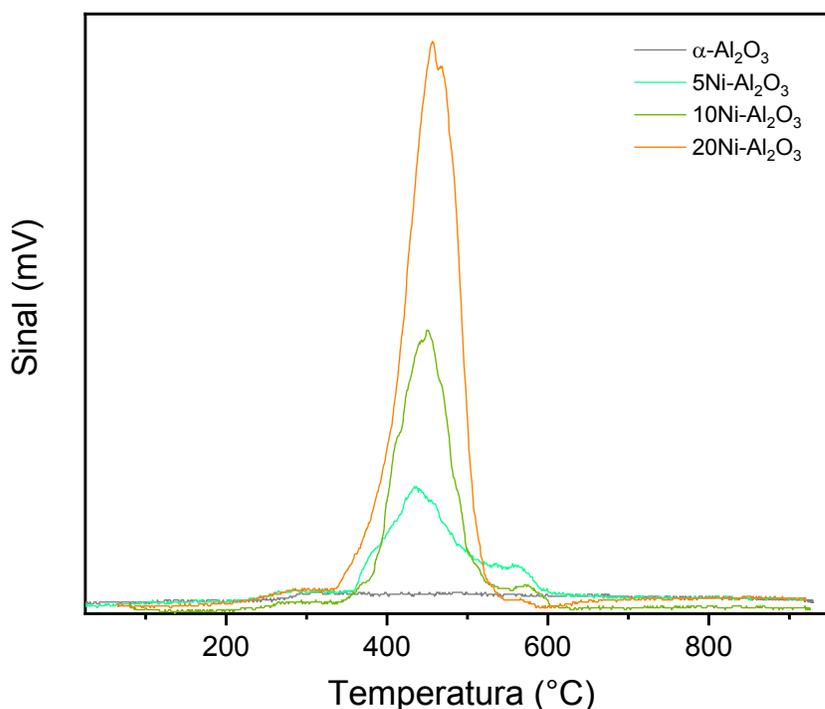
Nos catalisadores xNi-BSI500 a localização das partículas de NiO na superfície da BSI500 pode estar relacionada com a quantidade de grupos reativos onde o Ni possa se ligar/interagir, ou seja, uma menor quantidade de grupos OH presentes na amostra BSI500, já discutido em TGA, durante o processo de obtenção do catalisador, permitiu a formação de NiO mais disperso e melhor distribuído na superfície da BSI500, o que ajudou na obtenção de cristalitos com diâmetros menores, conforme discutido no DRX, aumentando assim a força dessa interação entre Ni e BSI500, visto que, partículas menores e mais dispersas apresentam maior resistência a redução, logo, necessitam de temperaturas mais altas para se reduzirem (DAROUGHEGI MOFRAD; REZAEI; HAYATI-ASHTIANI, 2019). Assim, é proposto que nestes catalisadores primeiramente ocorreu a formação das ligações fortes entre NiO e a BSI500 até total saturação dos pontos de ligação, com subsequente deposição de mais camadas de NiO sobre o NiO já ligado à primeira camada de argila, devido ao aumento do teor de Ni na BSI500. Essas camadas de NiO formadas se reduzem em temperaturas menores porque estão mais fracamente ligadas ao suporte, corroborando com o aumento gradual da média interação observada nesses catalisadores, Figura 5-15.

O catalisador 20Ni-BSI-EC, entre todos os catalisadores que utilizaram argila como suporte catalítico, apresentou maior percentual de força de interação do Ni com as superfícies da argila. Fato este que pode ser atribuído a maior dispersão e menor diâmetro de cristalito de

NiO, observado no DRX. Uma fraca interação metal-suporte permite a mobilidade do precursor, em que as partículas de metal tendem a aglomerar-se durante a secagem ou calcinação. Uma forte interação permite um controle maior sobre o tamanho dessas partículas e distribuição do óxido formado na superfície do suporte (DIPU, 2021). Portanto, a síntese do catalisador via técnica de eletrofição permitiu uma forte interação metal-suporte prevenindo a aglomeração do óxido metálico em partículas grandes.

Para os catalisadores  $x\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ , Figura 5-16, os picos de redução são apresentados na faixa de 230 °C a 610 °C, sendo mais intensos e mais estreitos do que os visualizados em  $x\text{Ni-BSI}$  e  $x\text{Ni-BSI500}$ . Foi observado para todos os catalisadores que a intensidade dos picos de redução aumentou devido à maior concentração de NiO formado e, conseqüentemente, maior consumo de hidrogênio durante a reação. Nos catalisadores  $x\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  prevaleceu a média interação.

Figura 5-16 Curvas TPR-H<sub>2</sub> do catalisador 20Ni-BSI-EC.



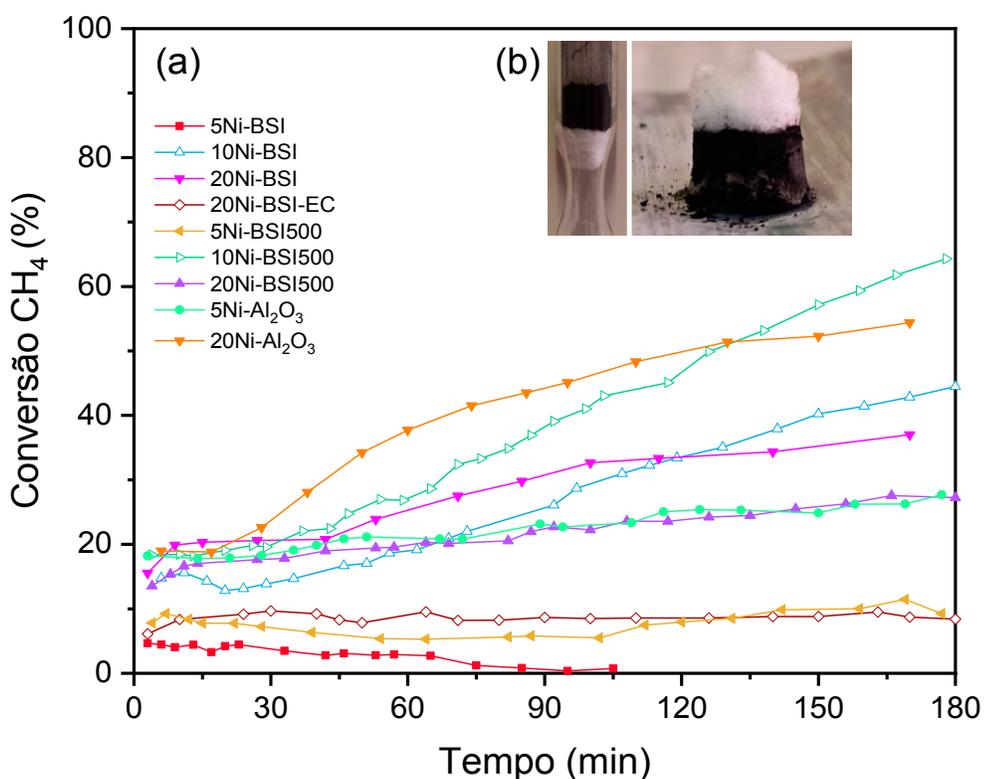
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

### 5.3 Performance catalítica

A performance catalítica dos catalisadores foi estudada a partir da conversão de metano, estabilidade dos catalisadores, rendimento em material carbonáceo e de produção de hidrogênio

observados em cada um dos catalisadores durante o tempo em que foram submetidos à reação de decomposição do metano. A Figura 5-17 mostra as conversões de metano e a estabilidade dos catalisadores à base de Ni suportados em argila e dos catalisadores 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quando submetidos à reação de decomposição de metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).

**Figura 5-17** (a) Conversão de metano e estabilidade dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 5Ni-BSI500, 10Ni-BSI500, 20Ni-BSI500, 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante reação de decomposição do metano a 500 °C/180 min. (Razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)). (b) Catalisador 20Ni-BSI após reação decomposição de metano



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os catalisadores à base de Ni ancorados em argila apresentaram conversão de metano quase constante até os 40 min de tempo de reação. Os catalisadores 5Ni-BSI500, 20Ni-BSI-EC, 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-BSI500 apresentaram-se estáveis, com conversão de metano praticamente constante durante os 180 min de reação catalítica, enquanto os demais catalisadores, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI e 10Ni-BSI500, a partir dos 40 min, mostraram que a conversão de metano cresceu com o tempo de reação, não sendo detectado a desativação destes catalisadores durante os 180 min de reação. Para os catalisadores que não apresentaram

desativação, ao término das reações catalíticas, foi observada compactação da amostra (catalisador + carbono depositado) no leito catalítico, devido à elevada deposição de coque na superfície destes catalisadores, conforme é mostrado na Figura 5-17b.

O catalisador 20Ni-BSI-EC, apesar de ter apresentado uma menor conversão de metano quando comparado com 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-BSI500, foi o mais estável dentre os catalisadores estudados.

Entre os catalisadores xNi-BSI, o 10Ni-BSI promoveu maior conversão de metano a 500 °C no tempo de 170 min, com aproximadamente 43 % de conversão, superior ao catalisador 20Ni-BSI, que apresentou conversão de 37 %, enquanto 5Ni-BSI foi desativado antes dos 100 min, provavelmente devido ao rápido acúmulo de carbono na superfície das partículas de Ni. Entretanto, 5Ni-BSI500 foi ativo durante os 180 min, apresentando conversão 11,50 % em 170 min, indicando que a ancoragem do NiO na argila modificada favoreceu o crescimento de carbono devido ao menor impedimento estérico neste catalisador, conforme foi discutido nos dados de TPR. Os catalisadores 10Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500 apresentaram conversão de metano de 62 % e 28 %, respectivamente, em 170 min de reação.

Muitos estudos indicam que o desempenho catalítico é fortemente dependente da quantidade de níquel metálico disponível (FAN et al., 2021; SHI et al., 2020b), mas, neste caso, o catalisador 10Ni-BSI500 se destacou em relação a todos os outros catalisadores à base de Ni ancorados em argila, principalmente em relação aos catalisadores com maiores teores de Ni, 20 %, e em relação a 10Ni-BSI, que possui o mesmo teor metálico. A diferença existente no desempenho entre 10Ni-BSI500 e 10Ni-BSI pode ser atribuída à influência do suporte e consequentemente ao tipo de interação metal-suporte que foi observada nestes catalisadores. A distribuição do NiO na argila delaminada, BSI500, e a média interação no catalisador 10Ni-BSI500, permitiram que mais metano fosse decomposto durante a reação catalítica.

A fim de comparar com os dados de conversão catalítica dos catalisadores à base de Ni suportados em argila, foram analisados os dados de conversão dos catalisadores 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que apresentaram 26,25 % e 54,40 %, respectivamente, de conversão de metano em 170 min de reação. O catalisador 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se mostrou estável durante os 180 min, enquanto 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou a partir de 17 min crescente conversão de metano à medida que o tempo de reação aumentava. Daza *et al.* (2009) relataram que a interação entre o metal e o suporte é um fator importante na velocidade de aglomeração das partículas metálicas e na formação e acúmulo de coque. Espécies com baixa interação podem fazer com que o catalisador mostre uma maior tendência a formar depósitos de coque durante a reforma do metano com

CO<sub>2</sub>. Comportamento semelhante foi observado no catalisador 5Ni-BSI, que apresentou fraca interação com a BSI e rápida desativação do catalisador quando testado na DCM.

A falta de padronização nos testes catalíticos encontrados na literatura dificulta a comparação da atividade catalítica entre diferentes trabalhos. No entanto, foi realizada uma comparação entre estudos similares reportados na literatura como a reforma do metano sobre catalisadores contendo argila e decomposição do metano sobre catalisadores de Ni ancorados em suportes catalíticos convencionais, Tabela 5-4. Os catalisadores à base de Ni ancorados em argila sintetizados neste trabalho apresentaram conversões similares e/ou superiores dependendo das condições reacionais. Conforme mostrado na Tabela 5-4, o catalisador 10CeDC (10 % de Ni e 10 % Ce suportados em argila esmectita delaminada) testado na reforma seca do metano apresentou 60 % de conversão de metano, similar à conversão do catalisador 10Ni-BSI, que possui a mesma carga nominal de metal, mas submetido à reação de decomposição do metano, enquanto um catalisador convencional avaliado na reação de decomposição do metano, 20Ni-30Fe/Al (20 % de Ni e 30 % Fe), com 72 % de conversão de metano foi relatado.

**Tabela 5-3** Comparação da atividade catalítica entre catalisadores que contêm argilas testados na reforma seca do metano e catalisadores convencionais testados na reação de decomposição do metano.

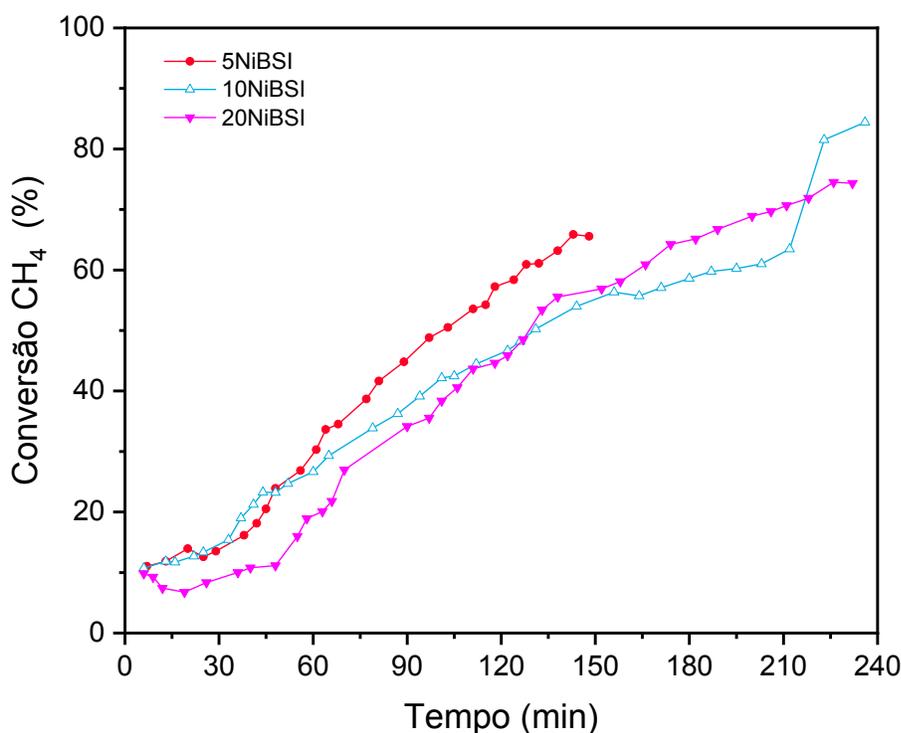
<b>Catalisadores à base de argila – Reforma seca do metano</b>						
Catalisadores	Condições reacionais			GHSV L/ (g·h)	Conversão CH <sub>4</sub>	Referências
	Massa (mg)	Temperatura (°C)	Razão feed gas			
Ni-Pr <sub>3</sub> /Clay	50	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (1/1)	96	45 %	(GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011)
0CeDC	50	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (1/1)	96	45 %	(DAZA et al., 2011)
10CeDC	50	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (1/1)	96	60 %	
Ni-clay	60	600	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	100	< 5 %	(LIU et al., 2018b)
Ni/Fe-clay	60	600	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	100	< 5 %	
Ni-Al/Fe- clay	60	600	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	100	12,5 %	(LIU et al., 2019)
	60	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	100	37,5 %	
15 % Ni/pillared bentonite	100	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> (1/1)	12	68,75 %	(DAROUGHEG I MOFRAD; REZAEI; HAYATI- ASHTIANI, 2019)
Ni <sub>8</sub> /Al <sub>8</sub> /Pal	500	500	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	12	52 %	(CHEN et al., 2020)
	500	700	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /Ar (1/1/8)	12	100 %	
<b>Catalisadores convencionais – Decomposição do metano</b>						
Ni/SiO <sub>2</sub>	40	500	CH <sub>4</sub>	90	8 %	(TAKENAKA et al., 2003)
FeMo (5.1)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	750	CH <sub>4</sub>	1,5	75 %	(TORRES et al., 2014)
20NCA (Ni-Co- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	300	700	CH <sub>4</sub>	5	69 %	(FAKEEHA et al., 2015)
20Ni- 30Fe/Al	300	700	CH <sub>4</sub>	5	72 %	(AL-FATESH et al., 2016)

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

### 5.3.1 Efeito da concentração de CH<sub>4</sub>

A fim de estudar o efeito da concentração de CH<sub>4</sub> no desempenho da DCM, foi utilizado na reação um gás de alimentação com uma maior proporção de metano, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v), em relação ao utilizado nas reações anteriores. Esta investigação foi realizada apenas nos catalisadores à base de Ni ancorado na argila in natura, xNi-BSI, Figura 5-18.

**Figura 5-18** Conversão de metano e estabilidade dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI durante reação de decomposição do metano a 500 °C/240 min. (Razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v)).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

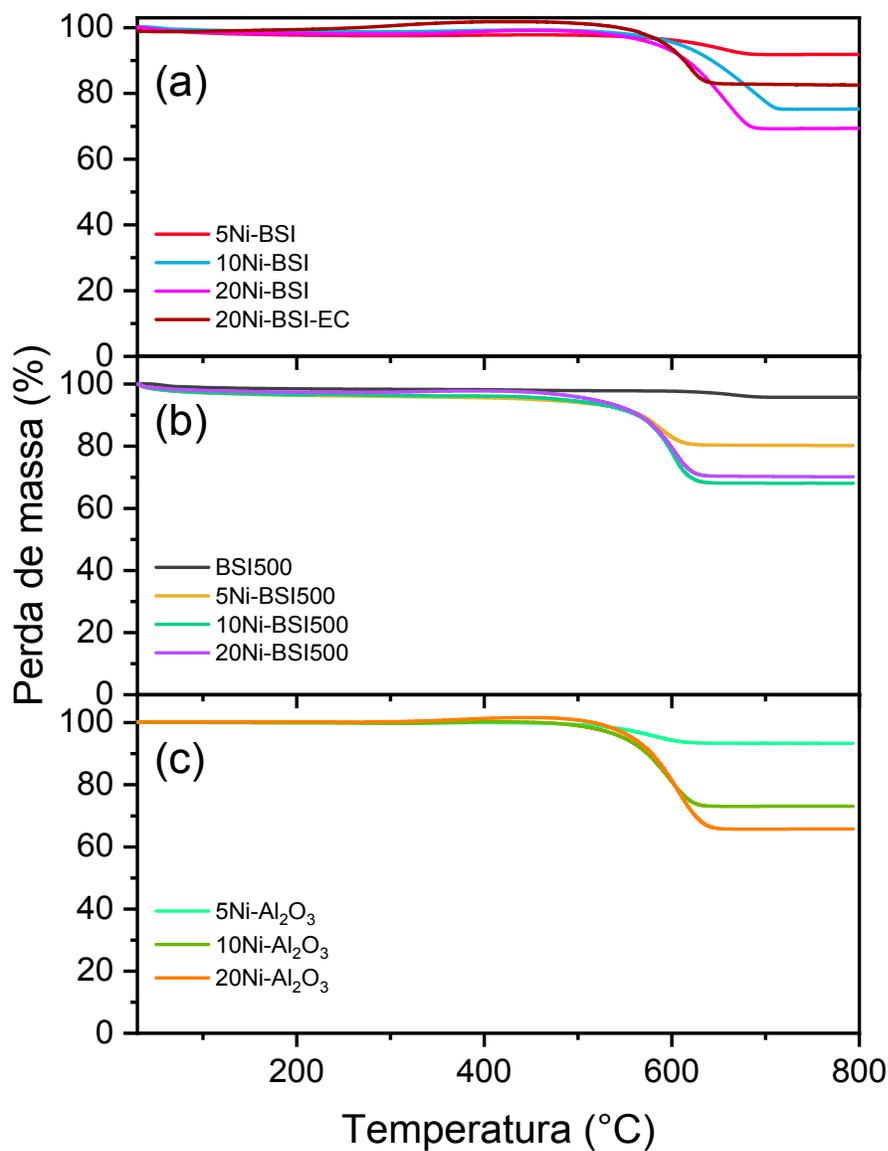
Conforme mostrado na Figura 5-18, o catalisador 5Ni-BSI foi ativo até 150 min de reação, apresentando 65,60 % de conversão neste tempo. Os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI não atingiram a estabilidade e não mostraram desativação durante os 240 min de reação catalítica, provavelmente devido à elevada deposição de coque na superfície do catalisador, provocando compactação da amostra (catalisador + carbono depositado) no leito catalítico, diminuição do fluxo da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> e aumento no tempo de contato do CH<sub>4</sub> com o catalisador. Em aproximadamente 170 min, a conversão de metano foi de 57 % e 63 % para os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, respectivamente. Para o tempo de 240min, a conversão foi de 84 % e 74 % para os mesmos catalisadores, respectivamente. Ao comparar a conversão de metano dos

catalisadores quando testados na reação de decomposição do metano com fluxo da mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/1$  (v/v) e  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v), em 170 min de tempo de reação, foi notado que uma maior proporção de metano na mistura acarretou maior efetividade na DCM, obtendo maiores valores de conversão de metano devido ao maior número de moléculas de gás em contato com o catalisador e da quantidade de reagentes adsorvido na superfície da fase ativa.

Para estudar a performance catalítica dos catalisadores, estes foram primeiramente testados na decomposição do metano a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  com fluxo de  $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura gasosa  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v) durante 30 min e 180 min, e durante 240 min com fluxo de  $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura gasosa  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/1$  (v/v). Após os testes catalíticos, os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica, a fim de estimar o rendimento de material carbonáceo formado. Na literatura são relatados que carbonos menos ordenados tendem a oxidar entre  $250\text{ }^\circ\text{C}$  e  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , assim, a perda de massa observada a partir desta faixa de temperatura, determinada por TGA, foi atribuída ao carbono ordenado depositado na superfície do catalisador durante a DCM, da qual foi estimado seu rendimento, cujos cálculos estão apresentados no Anexo 1 deste trabalho.

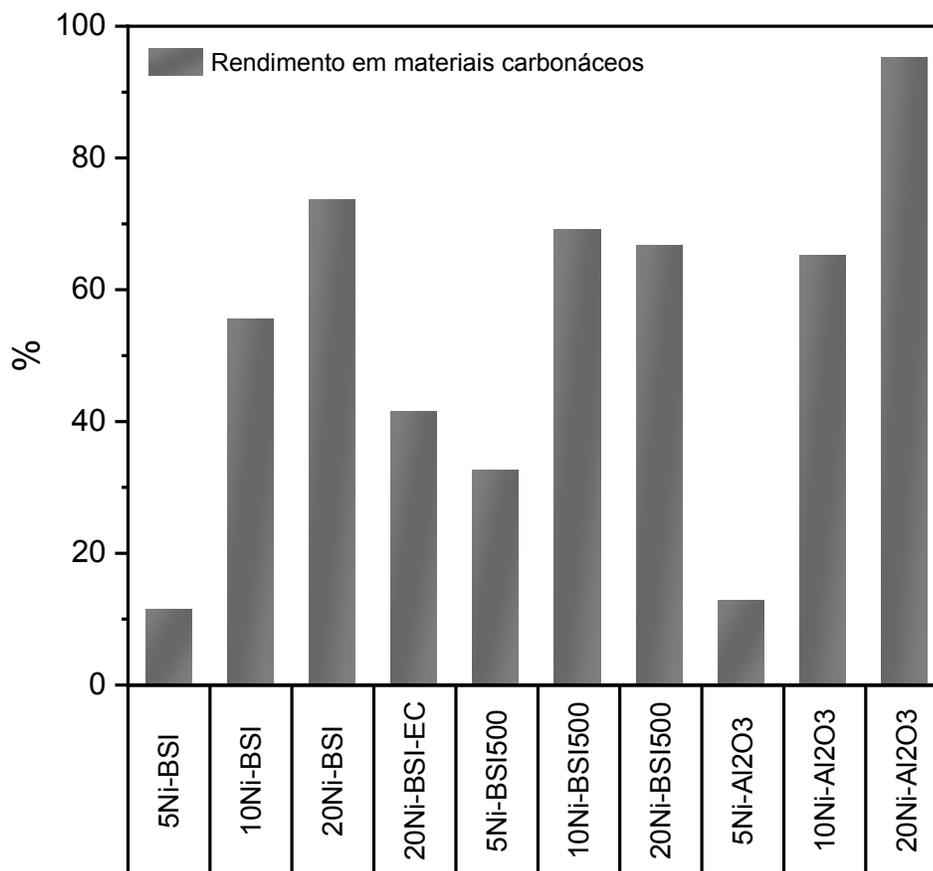
As curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min com fluxo de  $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v), assim como os respectivos rendimentos em materiais carbonáceos são mostrados nas Figuras 5-19(a-c) e Figura 5-20.

**Figura 5-19** Curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-20** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Todas as perdas de massa observadas acima de 400 °C na Figura 5-19 foram atribuídas à decomposição térmica de carbono ordenado. A amostra BSI500 apresentou 2 % de perda de massa, correspondendo a aproximadamente 4 % em rendimento de carbono. Este rendimento foi atribuído à presença de metais na estrutura da argila (DAZA et al., 2009), os quais apresentaram baixa atividade catalítica na decomposição do metano (ALABARSE et al., 2011). Foi observado que nos catalisadores xNi-BSI o aumento do teor de níquel proporcionou maiores perdas de massa. Já a espécie eletrofiada, 20Ni-BSI-EC, não acompanhou esta tendência, apresentando um rendimento de produção de carbono menor até mesmo que o catalisador 10Ni-BSI. Independente do suporte estar parcial ou totalmente delaminado, todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica, sendo que 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI e 20Ni-BSI-EC apresentaram 11 %, 55 %, 74 % e 41 % de rendimento de material carbonáceo, respectivamente.

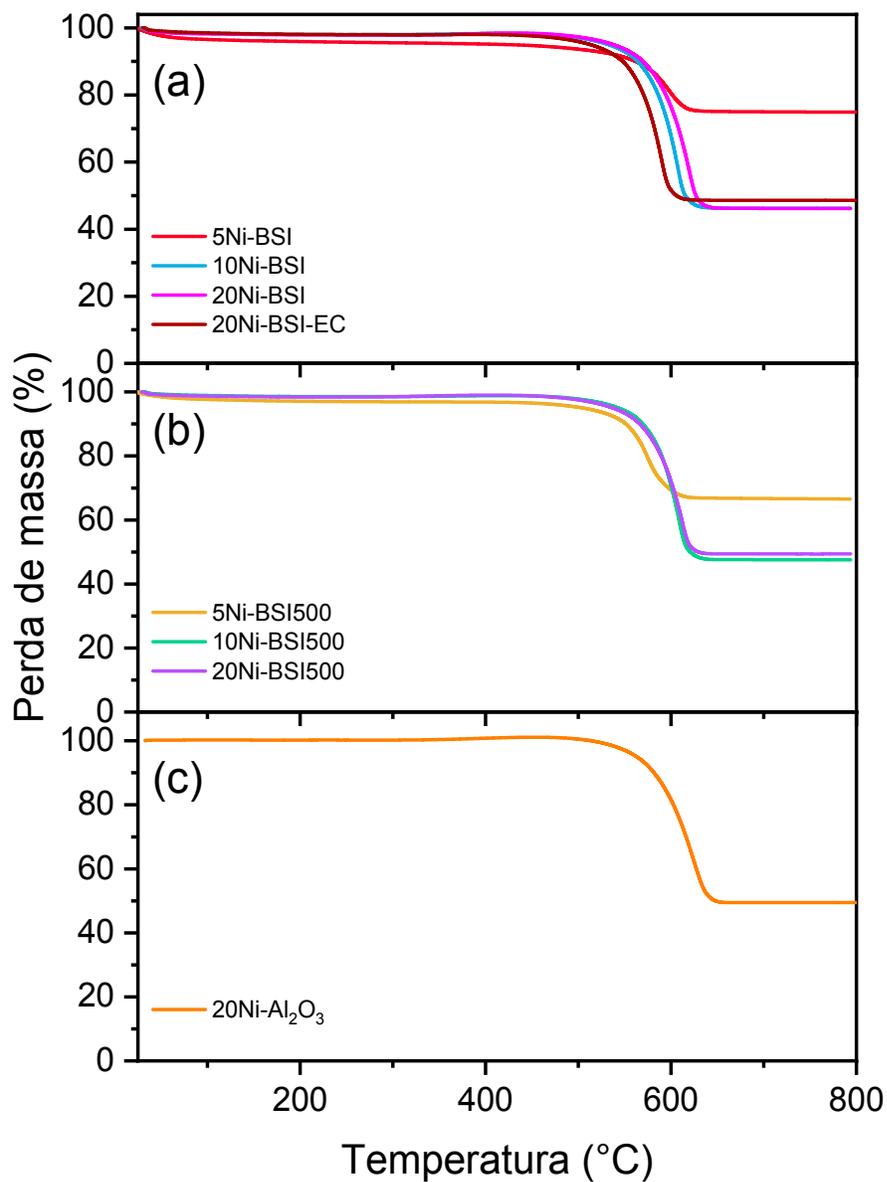
O catalisador 10Ni-BSI500 apresentou a maior perda de massa, 28%, entre os catalisadores xNi-BSI500, cujo rendimento em materiais carbonáceos formado foi de 70 %,

enquanto os catalisadores 5Ni-BSI500 e 20Ni-BSI500 mostraram 32 % e 67 % de rendimento, respectivamente.

Em ordem decrescente de rendimento de materiais carbonáceos tem-se que 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (95 %) > 20Ni-BSI (74 %) > 10Ni-BSI500 (70 %) > 20Ni-BSI500 (67 %) > 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65 %) > 10Ni-BSI (55 %) > 20Ni-BI-EC (41 %) > 5Ni-BSI500 (32 %) > 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (13 %) > 5Ni-BSI (11 %).

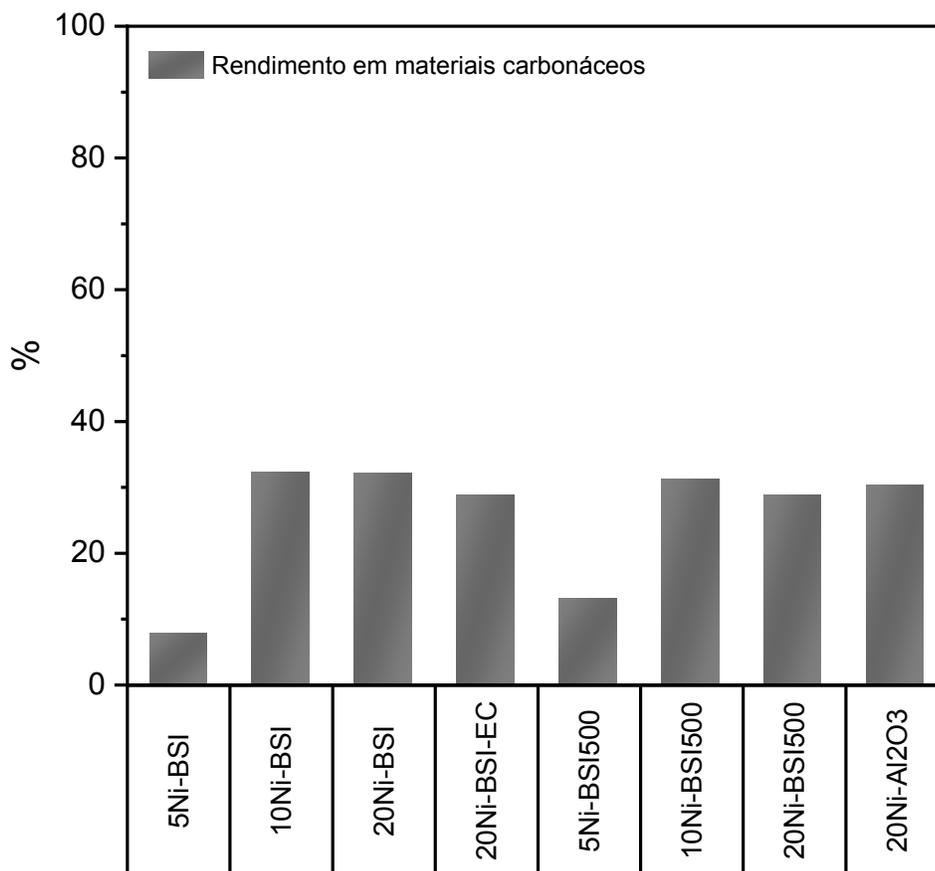
As curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C durante 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v), assim como os respectivos rendimentos em materiais carbonáceos são mostrados nas Figuras 5-21 e Figura 5-22.

**Figura 5-21** Curvas TGAs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-22** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).

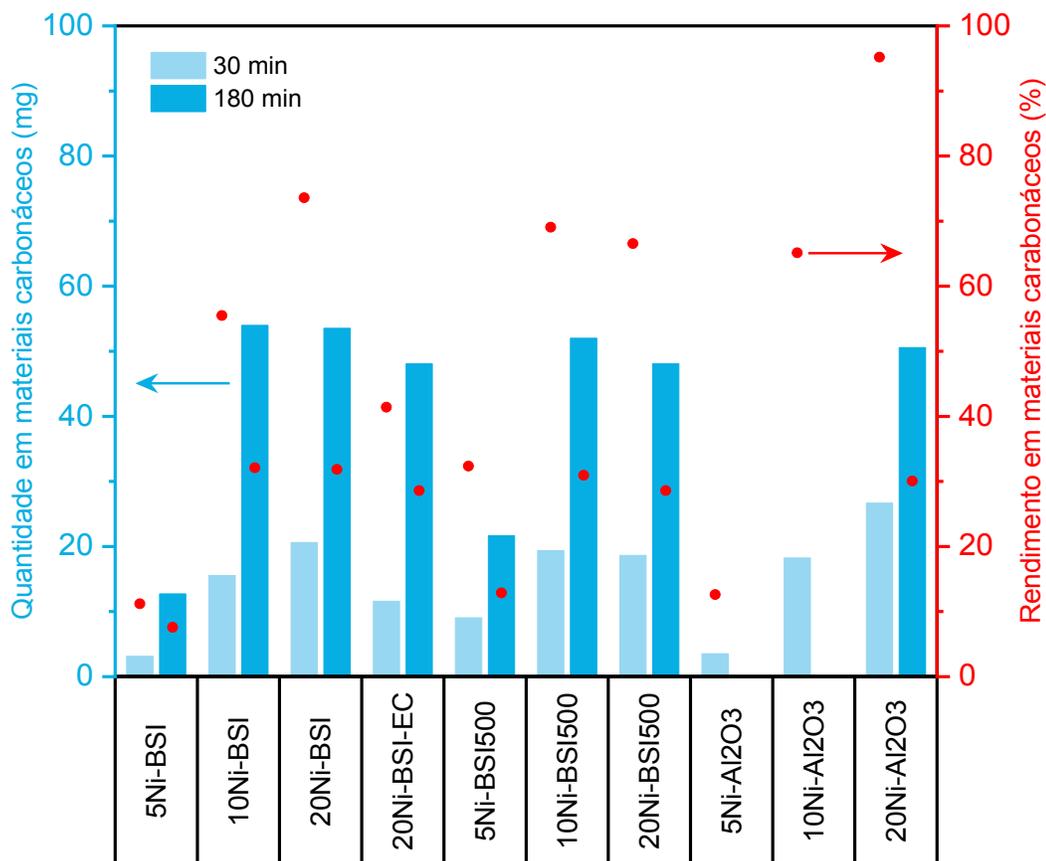


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A partir da Figura 5-22 o rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores foi: 10Ni-BSI (32 %) ~ 20Ni-BSI (32 %) > 10Ni-BSI500 (31 %) > 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 %) > 20Ni-BSI-EC (29 %) ~ 20Ni-BSI500 (29 %) > 5Ni-BSI500 (13 %) > 5Ni-BSI (8 %). Ao comparar os mesmos catalisadores que foram testados na DCM a 500 °C por 30 min e 180 min foi notado que ao aumentar o tempo de reação houve diminuição no rendimento de carbono formado, Figura 5-23, mostrando que o tempo de reação exerceu influência na atividade catalítica destes catalisadores. Apesar do rendimento de produção de carbono ter diminuído, a quantidade de carbono produzida em 180 min foi maior que em 30 min.

Nas reações conduzidas por 180 min, uma maior quantidade de metano esteve em contato com o catalisador, no entanto, sua decomposição em C<sub>(s)</sub> e H<sub>2(g)</sub> foi mais efetiva nos 30 minutos iniciais da reação, provavelmente devido à formação do carbono filamentosos ligado a superfície do Ni que acabou bloqueando ou encapsulando a espécie reativa após este tempo, reduzindo expressivamente o rendimento de carbono nos 150 minutos restantes da reação.

**Figura 5-23** Massa de carbono adsorvido por 50 mg de catalisador em 30 min e 180 min de reação de decomposição de metano a 500 °C com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



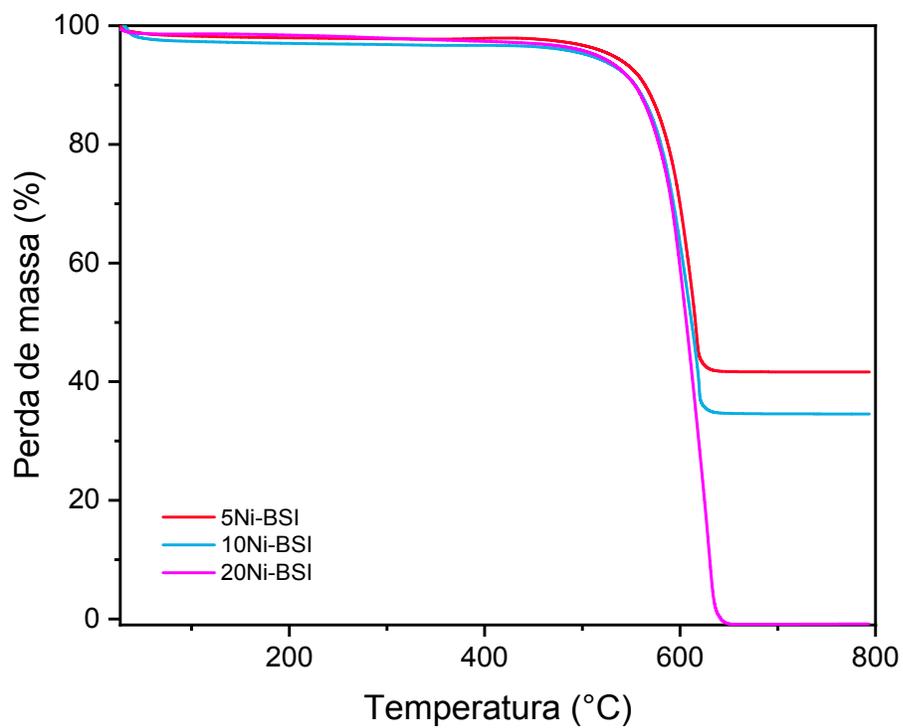
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O catalisador que produziu uma maior quantidade de materiais carbonáceos em 180 min foi 10Ni-BSI, produzindo 54 mg de carbono, enquanto a maior quantidade de carbono produzida em 30 min foi de ~27 mg por 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para as reações com 30 min, a produção quantitativa de materiais carbonáceos em ordem decrescente foi: 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (27 mg), 20Ni-BSI (21 mg), 10Ni-BSI500 (19 mg), 20Ni-BSI500 (19 mg), 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (18 mg), 10Ni-BSI (16 mg), 20Ni-BI-EC (12 mg), 5Ni-BSI500 (9 mg), 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (4 mg) e 5Ni-BSI (3 mg); e em 180 min: 10Ni-BSI (54 mg), 20Ni-BSI (53,5 mg), 10Ni-BSI500 (52 mg), 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (51 mg), 20Ni-BSI-EC (48 mg), 20Ni-BSI500 (48 mg), 5Ni-BSI500 (22 mg) e 5Ni-BSI (13 mg).

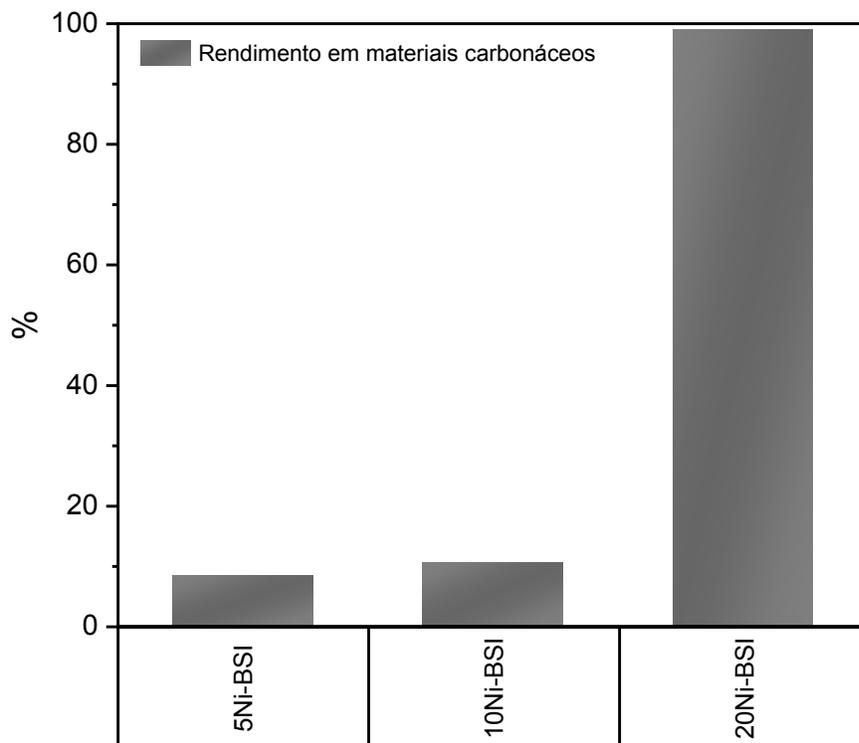
As curvas TGAs dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C durante 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v) e os rendimentos em materiais carbonáceos são mostrados nas Figuras 5-24 e Figura 5-25.

**Figura 5-24** Curvas TGAs dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-25** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores xNi-BSI em ordem decrescente foi: 20Ni-BSI (99 %), 10Ni-BSI (10 %) e 5Ni-BSI (8 %). Ao aumentar a proporção de metano na mistura gasosa e o tempo da reação catalítica a qual os catalisadores foram submetidos, foi observado aumento da perda de massa, referente à oxidação do carbono, e diminuição no rendimento da produção do mesmo. A produção quantitativa de materiais carbonáceos para estes catalisadores foi: 20Ni-BSI (767 mg) > 10Ni-BSI (81 mg) > 5Ni-BSI (64 mg).

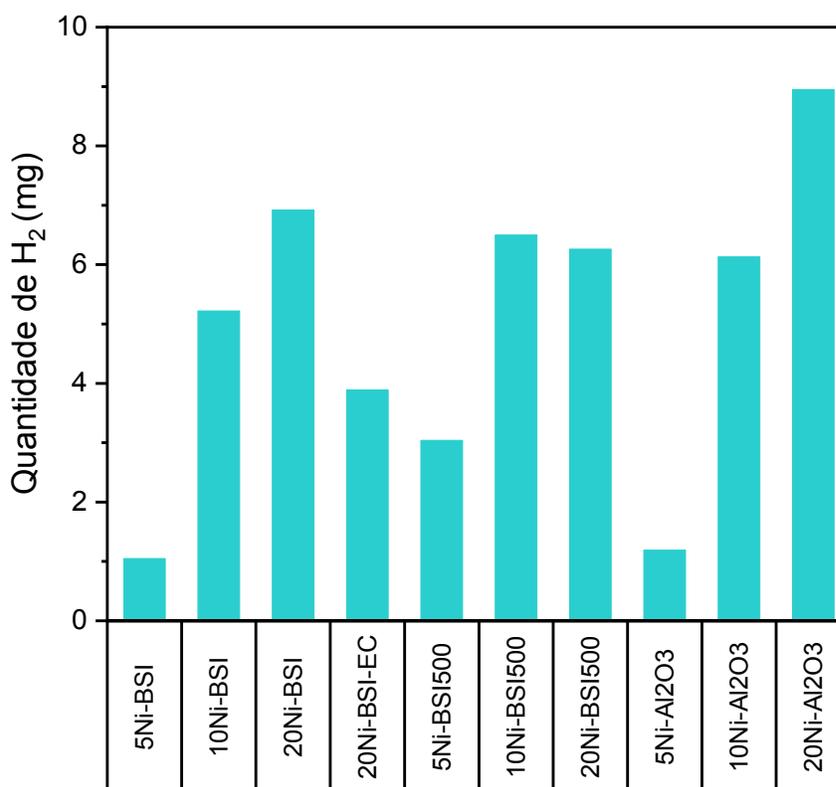
Os resultados de rendimentos em materiais carbonáceos obtidos da análise termogravimétrica dos catalisadores de Ni ancorados em argila mostraram que estes são uma alternativa possível e viável, tanto produtiva quanto economicamente, para o crescimento de carbono ordenado comparado aos catalisadores de Ni suportado em alumina.

Como descrito anteriormente, após os testes catalíticos os catalisadores foram submetidos à análise termogravimétrica, a fim de estimar o rendimento de material carbonáceo formado. A partir dos dados de TGA e dos cálculos feitos, Anexo 1, também foi estimado o rendimento de hidrogênio levando em consideração a estequiometria da reação de decomposição de metano

(equação 3-3:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  ). Os cálculos para produção de hidrogênio também são apresentados no Anexo 1.

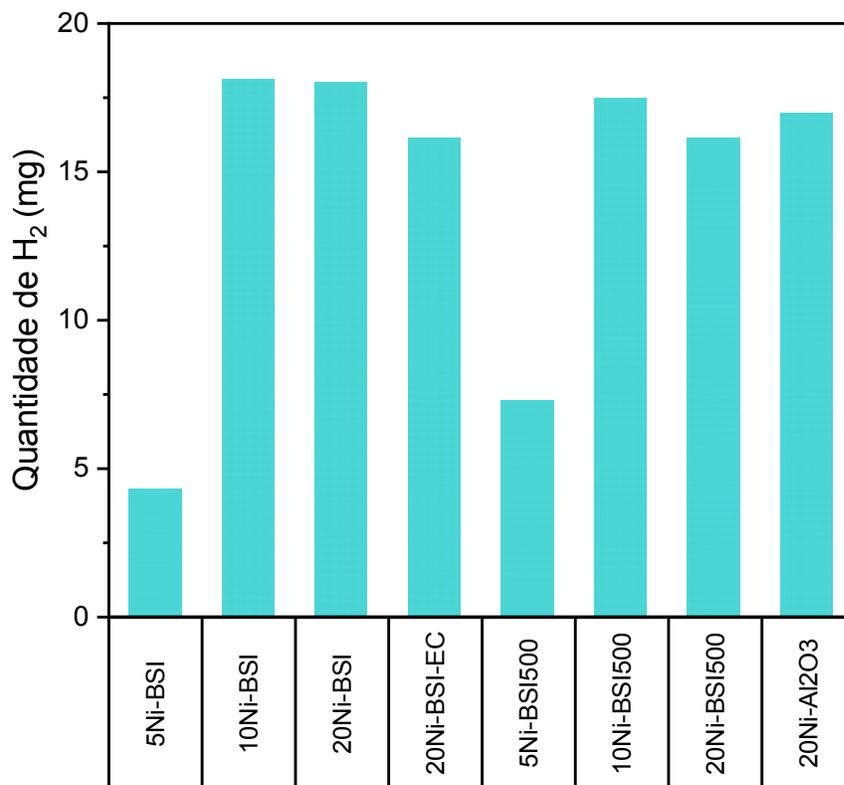
O rendimento de hidrogênio (%) obtido foi igual ao rendimento de material carbonáceo (%), uma vez que o metano se decompõe em apenas duas substâncias simples, carbono e hidrogênio, e em quantidades proporcionais entre si, logo, as razões  $C_{\text{saída}}/C_{\text{entrada}}$  e  $H_{\text{saída}}/H_{\text{entrada}}$  se equivalem. Nas Figuras 5-26 e 5-27 são apresentados a produção quantitativa de hidrogênio dos catalisadores para as reações decomposição de metano a 500 °C ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)) conduzidas por 30 e 180 min, respectivamente.

**Figura 5-26** Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-27** Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).

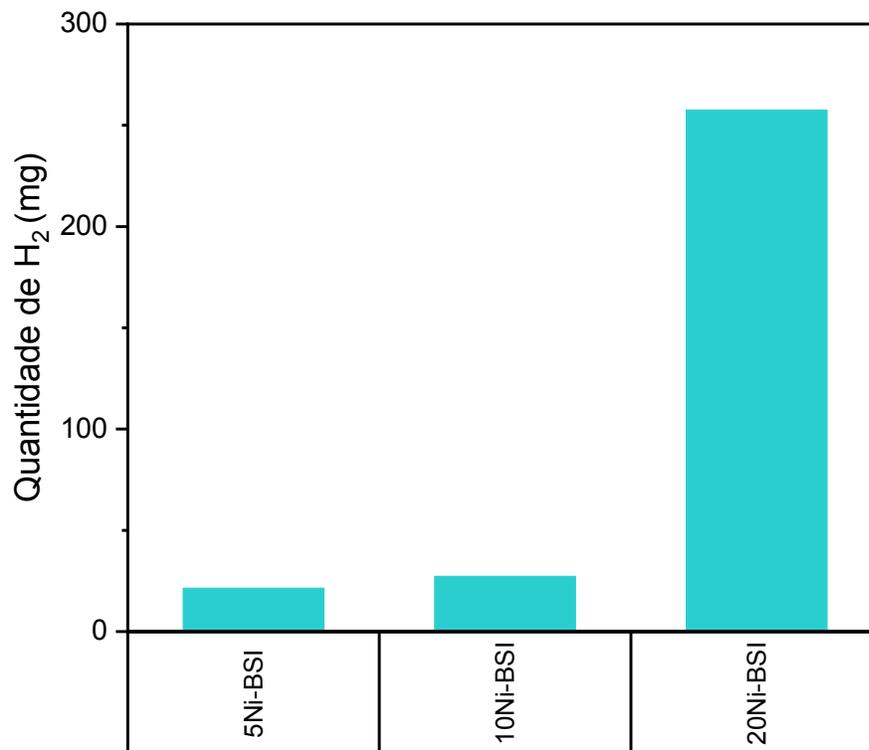


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O catalisador que produziu uma maior quantidade de hidrogênio em 180 min foi 10Ni-BSI, produzindo ~18 mg, enquanto a maior quantidade de hidrogênio produzida em 30 min foi de ~9 mg por 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para as reações com 30 min, a produção quantitativa de hidrogênio em cada catalisador, em ordem decrescente foi: 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9 mg), 20Ni-BSI (7 mg), 10Ni-BSI500 (6,5 mg), 20Ni-BSI500 (6 mg), 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6 mg), 10Ni-BSI (5 mg), 20Ni-BI-EC (4 mg), 5Ni-BSI500 (3 mg), 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 mg) e 5Ni-BSI (1 mg); e em 180 min: 10Ni-BSI (18,12 mg), 20Ni-BSI (18 mg), 10Ni-BSI500 (17,5 mg), 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (17 mg), 20Ni-BSI-EC (16 mg), 20Ni-BSI500 (16 mg), 5Ni-BSI500 (7,3 mg) e 5Ni-BSI (4,3 mg).

**Figura 5-28** Produção de hidrogênio dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A produção quantitativa de hidrogênio para estes catalisadores foi: 20Ni-BSI (258 mg), 10Ni-BSI (27mg) e 5Ni-BSI (21mg).

### 5.3.2 Caracterização do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores após os testes catalíticos

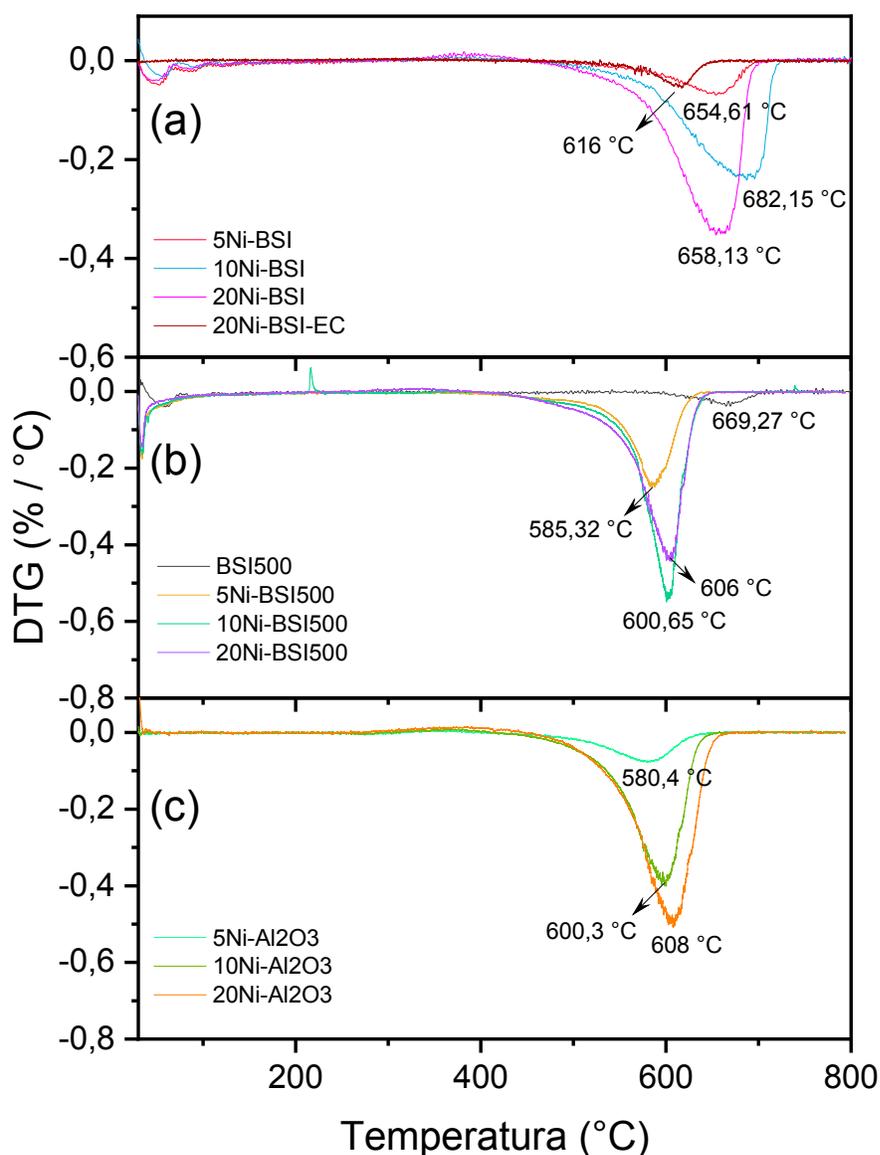
O TGA também foi utilizado para estudar a estabilidade térmica e o grau de grafitação das diferentes espécies de carbono depositadas na superfície dos catalisadores. O comportamento de oxidação dos diferentes tipos de materiais carbonáceos varia de acordo com sua natureza cristalina e sítios defeituosos ou reativos (AWADALLAH et al., 2017a; SARASWAT; PANT, 2011). Carbonos menos ordenados ou amorfos tendem a se oxidar entre 250 e 450 °C por causa de suas energias de ativação mais baixas para oxidação, ou devido à presença de um grande número de sítios ativos, enquanto nanoestruturas de carbono bem grafitizadas, como nanotubos de carbono (SWCNTs e MWCNTs), começam a oxidar a

temperaturas mais altas, de 500 – 700 °C (AWADALLAH; ABOUL-ENEIN; ABOUL-GHEIT, 2014; LANDI et al., 2009; MAHAJAN et al., 2013; WANG et al., 2013).

A partir das curvas TGAs apresentadas nas Figuras 5-19 e 5-21 foram obtidas as respectivas curvas DTGs dos catalisadores, Figura 5-29 e Figura 5-30. A perda de massa observada em temperatura menor que 110 °C pode ser atribuída à perda de água adsorvida ou pela remoção de grupos hidroxila de superfície do catalisador ou oxidação do Ni metálico em temperatura abaixo de 500 °C (DAI et al., 2020). A ausência de perda de massa entre 300 °C e 400 °C sugeriu inexistência de carbono ou baixa quantidade de carbono amorfo nas amostras (ESMIZADEH et al., 2015).

Os catalisadores xNi-BSI, Figura 5-29a, apresentaram as maiores temperaturas de oxidação. A perda de massa máxima (identificada como um pico de inflexão de oxidação na DTG em função da temperatura), entre 654 °C e 686 °C, é característica da decomposição térmica do carbono ordenado na forma de nanotubos de paredes múltiplas (AWADALLAH et al., 2017b; AWADALLAH; ABOUL-ENEIN; ABOUL-GHEIT, 2014).

**Figura 5-29** Curvas DTGs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



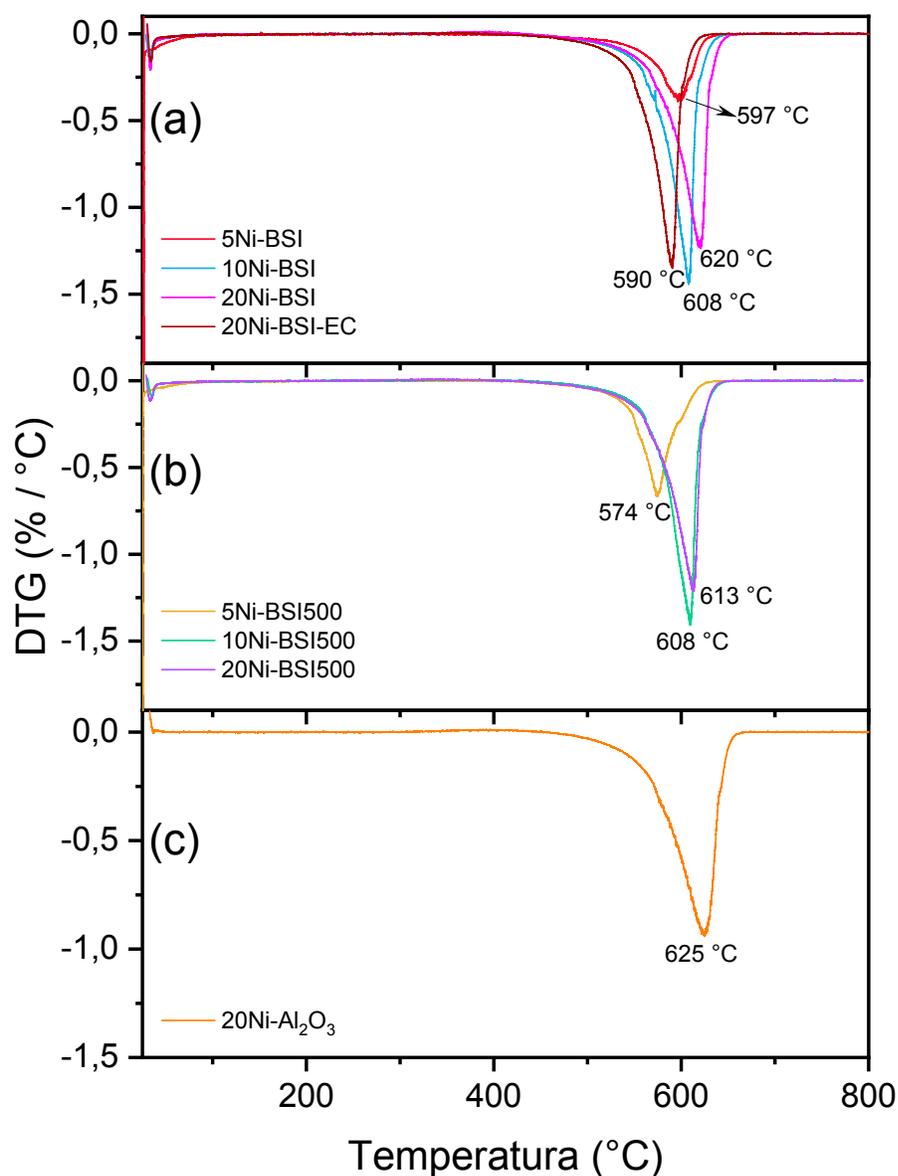
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os catalisadores xNi-BSI500, Figura 5-29b, apresentaram perda de massa máxima entre 585 °C e 606 °C e os catalisadores xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figura 5-29c, entre 580 °C e 608 °C, indicando oxidação térmica de carbono ordenado de paredes múltiplas com graus de grafitação semelhantes. Possivelmente, estes CNTs apresentaram menos camadas de grafite e/ou mais defeitos nas paredes de grafite (AWADALLAH et al., 2017a; AWADALLAH; ABOUL-ENEIN; ABOUL-GHEIT, 2014) ou refere-se à oxidação de CNTs de menor comprimento com baixo grau de grafitação (ESMIZADEH et al., 2015). Logo, é sugerido que os CNTs

produzidos sobre os catalisadores de Ni em BSI foram mais estáveis termicamente e que podem ter sido formados por uma maior quantidade de camadas de grafite, visto que, a temperatura de oxidação nestes catalisadores foi maior quando comparada com a temperatura de oxidação dos catalisadores de Ni em BSI500 e suporte convencional ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O catalisador 10Ni-BSI seguido do catalisador 5Ni-BSI500 e 20Ni-BSI foram os mais estáveis entre os catalisadores testados na DCM a  $500\text{ }^\circ\text{C}/30\text{ min}$ .

Na Figura 5-30 são apresentadas as curvas DTG dos catalisadores após decomposição do metano a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 180 min com fluxo de  $35\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v).

**Figura 5-30** Curvas DTGs dos catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os catalisadores apresentaram perda máxima de massa entre 574 °C e 625 °C, sugerindo graus de oxidação térmica semelhantes entre as amostras. Acima de 480 °C foram observadas perda de massa característica da degradação oxidativa de carbono ordenado na forma de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs). Entre os catalisadores à base de Ni ancorados em argila, o catalisador 20Ni-BSI apresentou maior estabilidade térmica. Ao aumentar o tempo de reação de 30 min para 180 min foi observada diminuição da temperatura de oxidação em que ocorre a perda máxima de massa observada nas curvas DTGs mostradas

na Figura 5-29(a-c) e Figura 5-30(a-c), listadas na Tabela 5-24, para todos os catalisadores indicando que os CNTs formados são menos estáveis ou possuem mais defeitos nas camadas de grafite quando submetidos a DCM a 500 °C por 180 min.

**Tabela 5-4** Temperatura de inflexão obtida a partir das curvas DTGs dos catalisadores após DCM a 500°C com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) nos tempos de 30 min e 180 min.

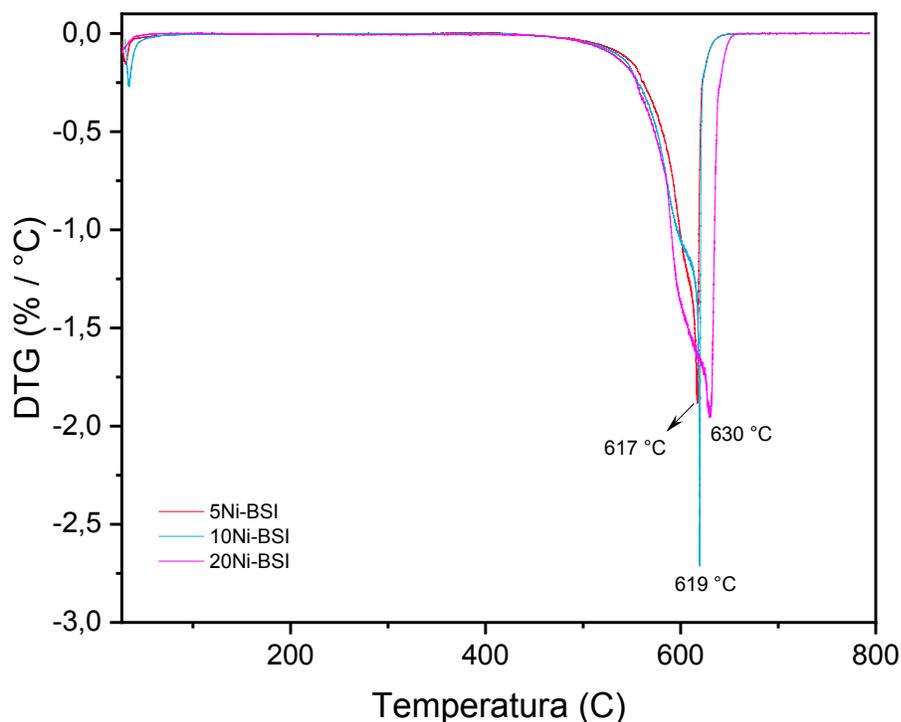
Catalisadores	Temperatura de inflexão (°C) <sup>a</sup>	Temperatura de inflexão (°C) <sup>a</sup>
	30min de reação	180 min
5Ni-BSI	654	597
10Ni-BSI	682	608
20Ni-BSI	658	620
20Ni-BSI-EC	616	590
5Ni-BSI500	585	574
10Ni-BSI500	606	608
20Ni-BSI500	600	613
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	580	-
10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	-
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	608	625

<sup>a</sup> Pico de perda máxima de massa observado na curva DTG.

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A Figura 5-31 mostra as curvas DTGs dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500°C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v). Os catalisadores testados apresentaram perda máxima de massa entre 617 °C e 630 °C, indicando que nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram produzidos.

**Figura 5-31** DTG dos catalisadores xNi-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v).

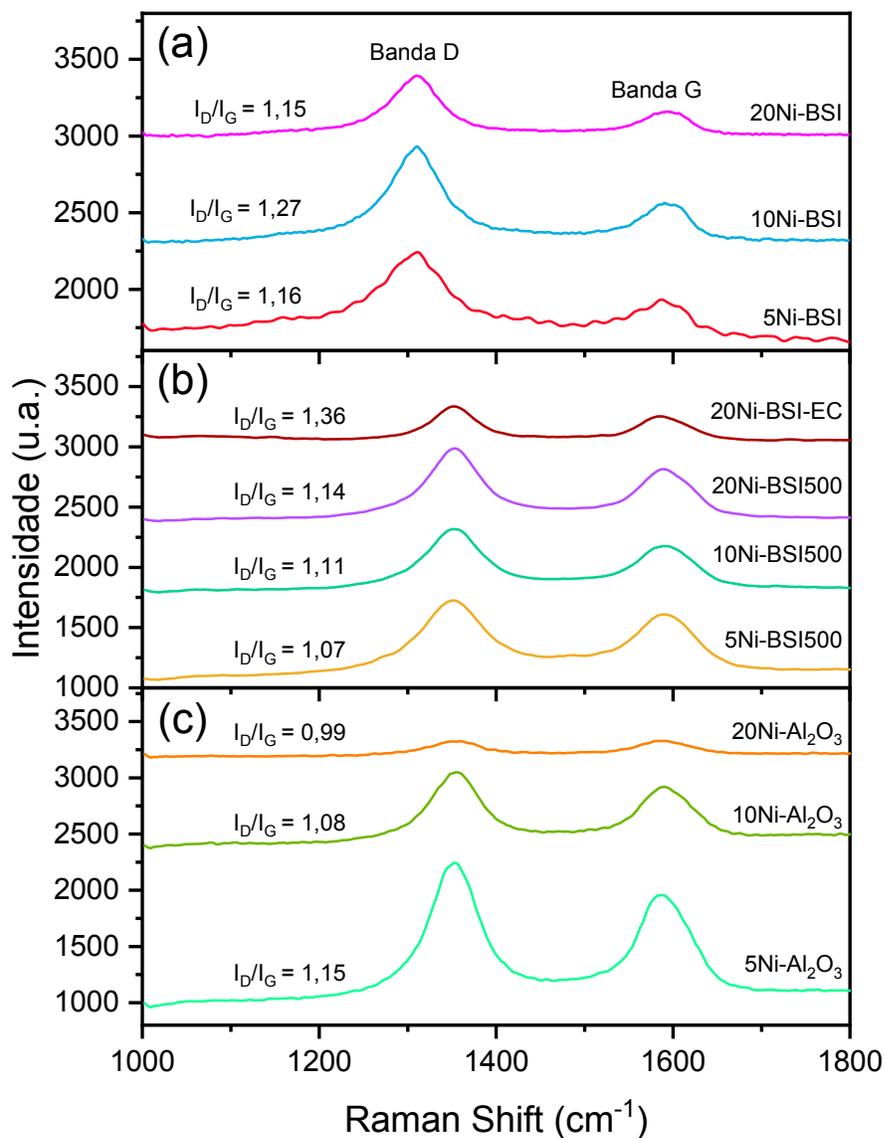


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O espalhamento Raman em nanotubos de carbono envolve fortes ressonâncias da luz que entra e sai e os estados de vibração com os níveis de energia eletrônica do nanotubo. Os espectros Raman, portanto, carregam uma riqueza de informações sobre os estados eletrônicos e a dispersão de fônons dos CNTs (GUEVARA et al., 2010). Assim, a espectroscopia Raman foi aplicada para examinar a natureza, a cristalinidade e o grau de grafitação após a decomposição de metano a 500 °C nos tempos de 30, 180 e 240 min. Conforme mostrado nas Figuras 5-32, 5-33 e 5-34, existem duas bandas distintas em torno de 1350 cm<sup>-1</sup> (banda D) e 1600 cm<sup>-1</sup> (banda G) que são características de carbono grafítico (SHI et al., 2020b). A banda D está associada a desordem/defeitos estruturais do grafite, do carbono amorfo híbrido sp<sup>3</sup> (DAI et al., 2020); e a banda G pode ser atribuída à vibração de estiramento C-C no plano da camada de grafite, onde os átomos de carbono estão ligados na rede hexagonal com um modo híbrido sp<sup>2</sup> e é característica de estruturas de carbono bem ordenadas (GUBERNAT; ZAMBRZYCKI, 2021). Em nanotubos de carbono de parede simples, a banda G é composta por dois picos - G+ e G-, decorrentes da divisão da banda devido aos modos axial e ao circunferencial (GUBERNAT; ZAMBRZYCKI, 2021). Como a divisão da banda G não foi observada nos espectros analisados, foi descartada a presença de nanotubos de paredes simples. A

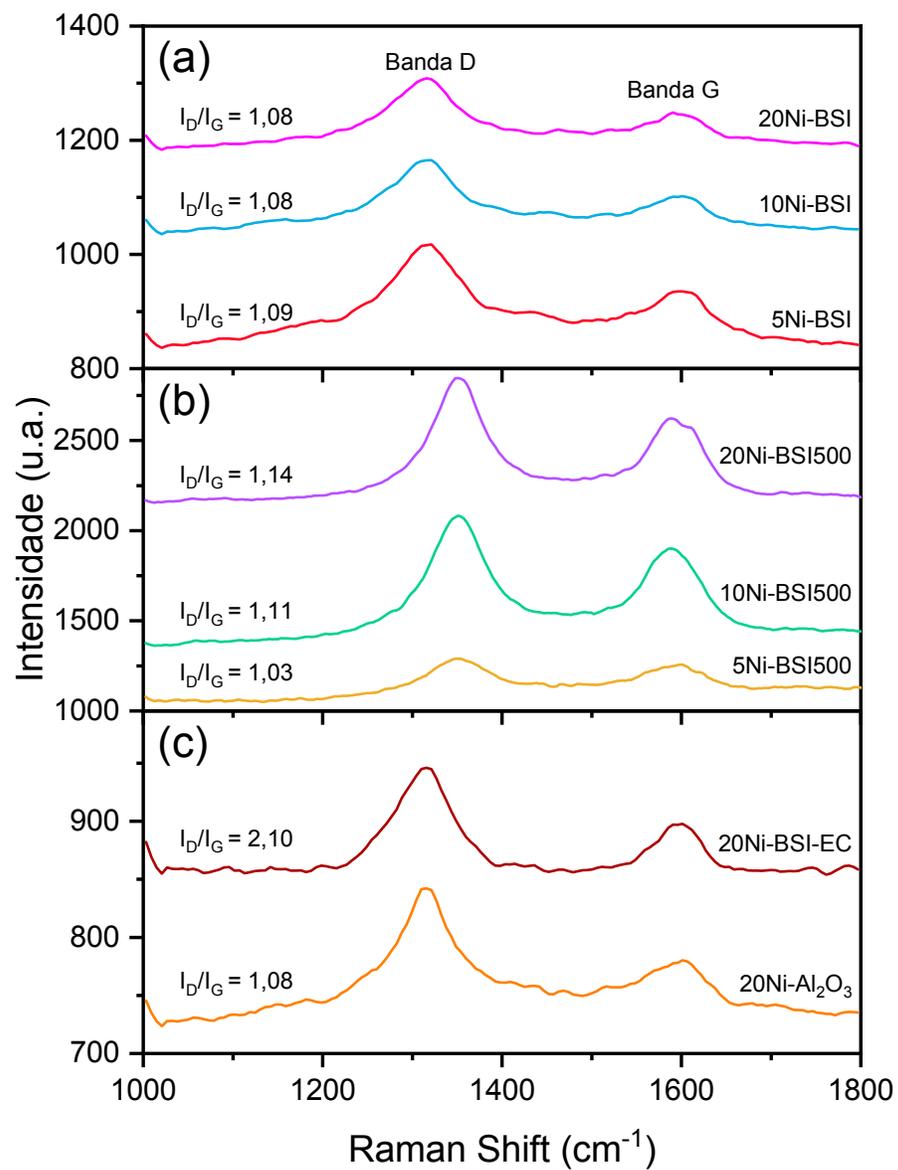
configuração da banda D também é uma outra indicação da presença de CNTs de paredes múltiplas (GUEVARA et al., 2010). Geralmente, a razão entre a intensidade da banda D e a banda G ( $I_D/I_G$ ) é considerada um indicador do grau de grafitação, ou seja, quanto menor a razão  $I_D/I_G$ , maior o grau de grafitação, maior ordenamento estrutural, menor a desordem das camadas de grafite e, portanto, melhor será a qualidade e cristalinidade dos nanotubos formados (DAI et al., 2020; GUBERNAT; ZAMBRZYCKI, 2021; SHI et al., 2020b). Logo, a razão  $I_D/I_G$  foi usada como um indicador do grau de grafitação, ou seja, uma medida aproximada no número relativo de defeitos presentes nos materiais de carbono obtidos (HENAO et al., 2021). Os espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após decomposição do metano a 500 °C com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) por 30 e 180 minutos são apresentados nas Figuras 5-32 e Figura 5-33, respectivamente; CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 por tempo de 240 min na Figura 5-34.

**Figura 5-32** Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



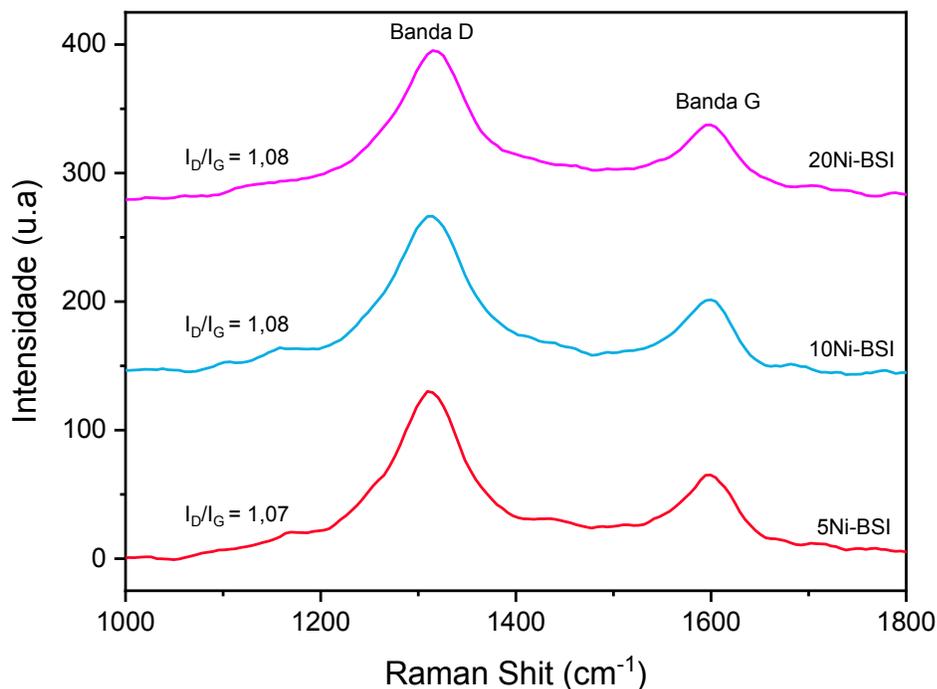
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-33** Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 180 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-34** Espectros Raman dos carbonos depositados sobre os catalisadores após a decomposição do metano a 500 °C por 240 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A comparação das relações  $I_D/I_G$  para os carbonos formados sobre os catalisadores ancorados em argila quando submetidos a DCM a 500°C por 30 min e 180 min ( $CH_4/N_2 = 1/6$  (v/v)), Figuras 5-29(a-b) e Figura 5-30, respectivamente, mostrou que os nanotubos de carbono produzidos no tempo de 180 min apresentaram ordem estrutural mais alta, isto é, melhor estrutura grafítizada ou menos defeituosa (menores valores de  $I_D/I_G$ ), com exceção do catalisador 20Ni-BSI-EC, que apresentou o maior  $I_D/I_G$  entre todos os catalisadores, indicando que o carbono depositado possuiu mais defeitos em sua rede de grafite.

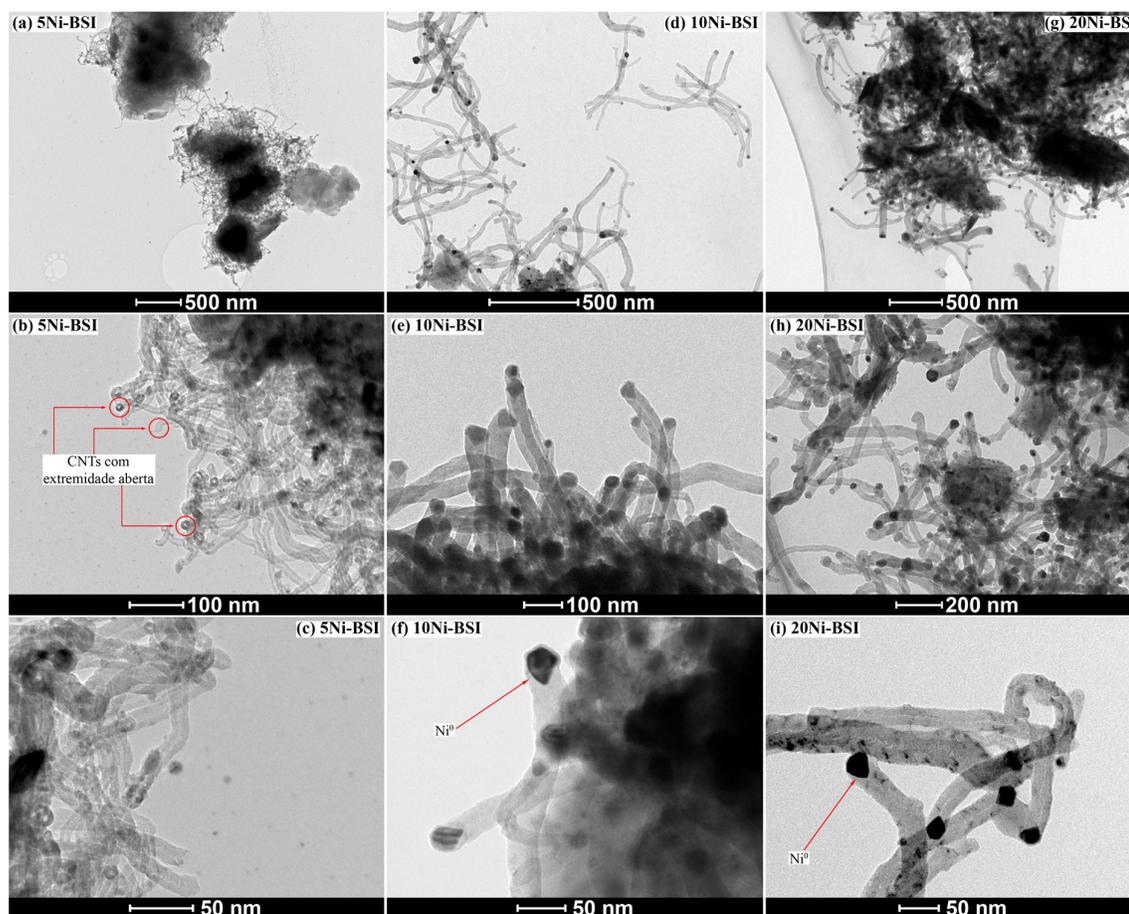
No tempo de 30 min, Figura 5-32, os catalisadores xNi-BSI apresentam graus de grafitização semelhantes, embora carbonos de menor qualidade, com mais defeitos de rede, foram obtidos sobre o catalisador 10Ni-BSI quando comparado com 5Ni-BSI e 20Ni-BSI devido ao maior  $I_D/I_G$  observado. Os catalisadores xNi-BSI500 também apresentaram carbonos com qualidade semelhantes, destacando o catalisador 20Ni-BSI500 que produziu carbono com menor grafitização. O catalisador 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou carbono com a melhor estrutura grafítizada entre todos os catalisadores,  $I_D/I_G$  igual a 0,99, em contraste com os catalisadores 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que mostraram maior  $I_D/I_G$ .

Os espectros Raman dos carbonos formados sobre os catalisadores xNi-BSI quando submetidos a DCM a 500°C por 240 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/1$  (v/v)), Figura 5-34, mostraram que o efeito da concentração do metano e o aumento do tempo de reação influenciaram na qualidade dos carbonos formados, uma vez que neste tempo de reação e concentração de metano menos carbonos defeituosos foram obtidos, quando comparado com os espectros Raman dos carbonos testados na DCM a 500 °C por 30 min e concentração volumétrica 1/6 de  $\text{CH}_4/\text{N}_2$ .

A Figura 5-35 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão de campo claro dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500°C por 30 min. De acordo com o ilustrado, ocorreu a deposição de carbono na superfície dos catalisadores testados durante a DCM, cuja natureza do carbono depositado foi principalmente filamentosa, corroborando com a perda de massa de material carbonáceo, em torno de 650 °C, observada na TGA, Figura 5-19, e com os resultados da espectroscopia Raman, Figura 5-32.

Nanoestruturas de carbono semelhantes a cordas densas foram cultivadas a partir da superfície de aglomerados de 5Ni-BSI, Figura 5-35(a-c). Com uma maior ampliação, foi possível observar as estruturas tubulares de carbono em forma de corda com núcleo oco, confirmando a formação de CNTs, e extremidades abertas, Figura 5-35b. Os carbonos presentes em 5Ni-BSI são fortemente curvos e a maior parte deles apresentou estruturas tubulares em forma de corda. Como as estruturas estão intercaladas entre si, é difícil estimar o comprimento exato dos nanotubos formados. As extremidades dos carbonos são abertas e nenhuma partícula de Ni foi observada na ponta ou dentro dos nanotubos, indicativo de que a formação de carbono sobre a superfície do catalisador seguiu o mecanismo de crescimento pela base (GUEVARA et al., 2010)

**Figura 5-35** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos carbonos formados durante a DCM a 500 °C sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI. (Condições reacionais:  $\text{CH}_4/\text{N}_2=1/6$  (v/v), tempo de 30 min).



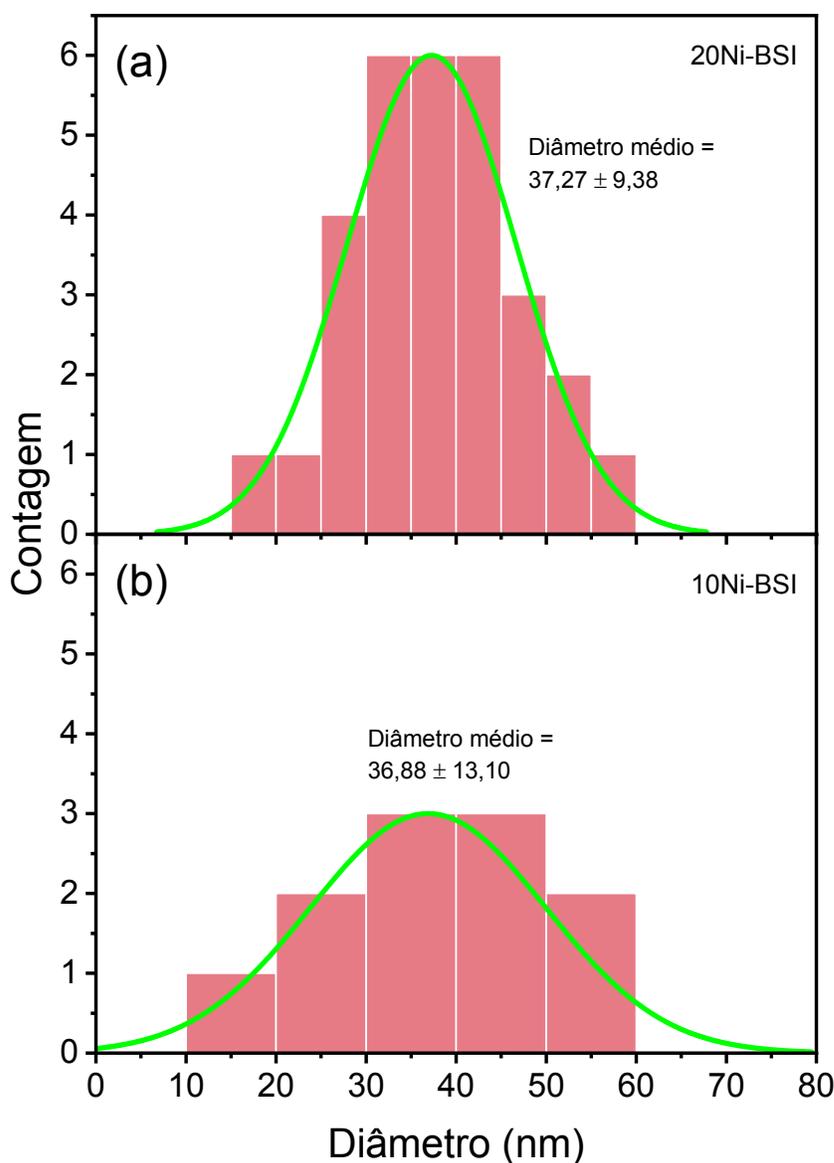
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

No catalisador 5Ni-BSI, as partículas de Ni não são visualizadas com clareza possivelmente devido ao formato dos tubos ou pela eventual liberação do Ni da extremidade do tubo de carbono, consequência de alguma perturbação mecânica durante a formação e crescimento do nanotubo, enquanto nos catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, as partículas de níquel possuem formatos de diamante ou pera, e a cauda da partícula de Ni se insere no nanotubo de carbono, conforme foi mostrado na Figura 5-35f e Figura 5-35i.

Nos catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, após os 30 min de reação, algumas das superfícies expostas das partículas de Ni permaneceram limpas, indicando que elas poderiam decompor continuamente o metano para produzir nanotubos de carbono e hidrogênio. Em ambos os catalisadores foram observados carbonos de paredes múltiplas.

No catalisador 10Ni-BSI as partículas de Ni apresentaram tamanho médio de  $36,88 \pm 13,10$  nm, Figura 5-36. As imagens mostram que o diâmetro externo dos nanotubos de carbono tem relação com o tamanho das partículas de Ni, onde partículas de Ni maiores promoveram nanotubos de carbono de maior diâmetro. O tamanho médio da partícula de Ni observado no catalisador 20Ni-BSI foi de  $37,27 \pm 9,38$  nm, valor próximo ao obtido para o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer, e o diâmetro externo médio dos nanotubos foi de  $34,42 \pm 9,45$  nm.

**Figura 5-36** Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 30 min (razão gás de alimentação:  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Diferentes tipos de nanotubos foram produzidos em 10Ni-BSI e 20Ni-BSI, alguns apresentaram extremidade fechada com partículas de Ni em sua ponta, outros apresentaram extremidade aberta, onde nenhuma partícula de Ni foi observada, enquanto outros nanotubos incorporaram alguns pequenos tamanhos de partículas de Ni dentro dos tubos de carbono. No entanto, a maioria dos nanotubos de carbono tem a extremidade preenchida por partículas de Ni cujas paredes dos nanotubos apresentaram arranjos de espinhas de peixe, Figura 5-35i. Resultados semelhantes também foram relatados para sistemas de catalisadores Ni/Ce-MCM-41 e Ni-Co-Al por Guevara *et al.* (2010) e Fakeeha *et al.* (2015), respectivamente.

A presença de partículas de metal na ponta e no interior de alguns CNTs, mostrou que a formação de carbono sobre a superfície do catalisador seguiu os mecanismos de crescimento de base e crescimento de ponta. As partículas de metal que se destacaram do suporte permaneceram disponíveis para ativação de metano enquanto algumas partículas de metal ativas entraram nas nanofibras e forneceram plataforma para crescimento de carbono. Assim, pode-se dizer que o catalisador possuía uma interação adequada de metal-suporte que suportava ambos os mecanismos de crescimento.

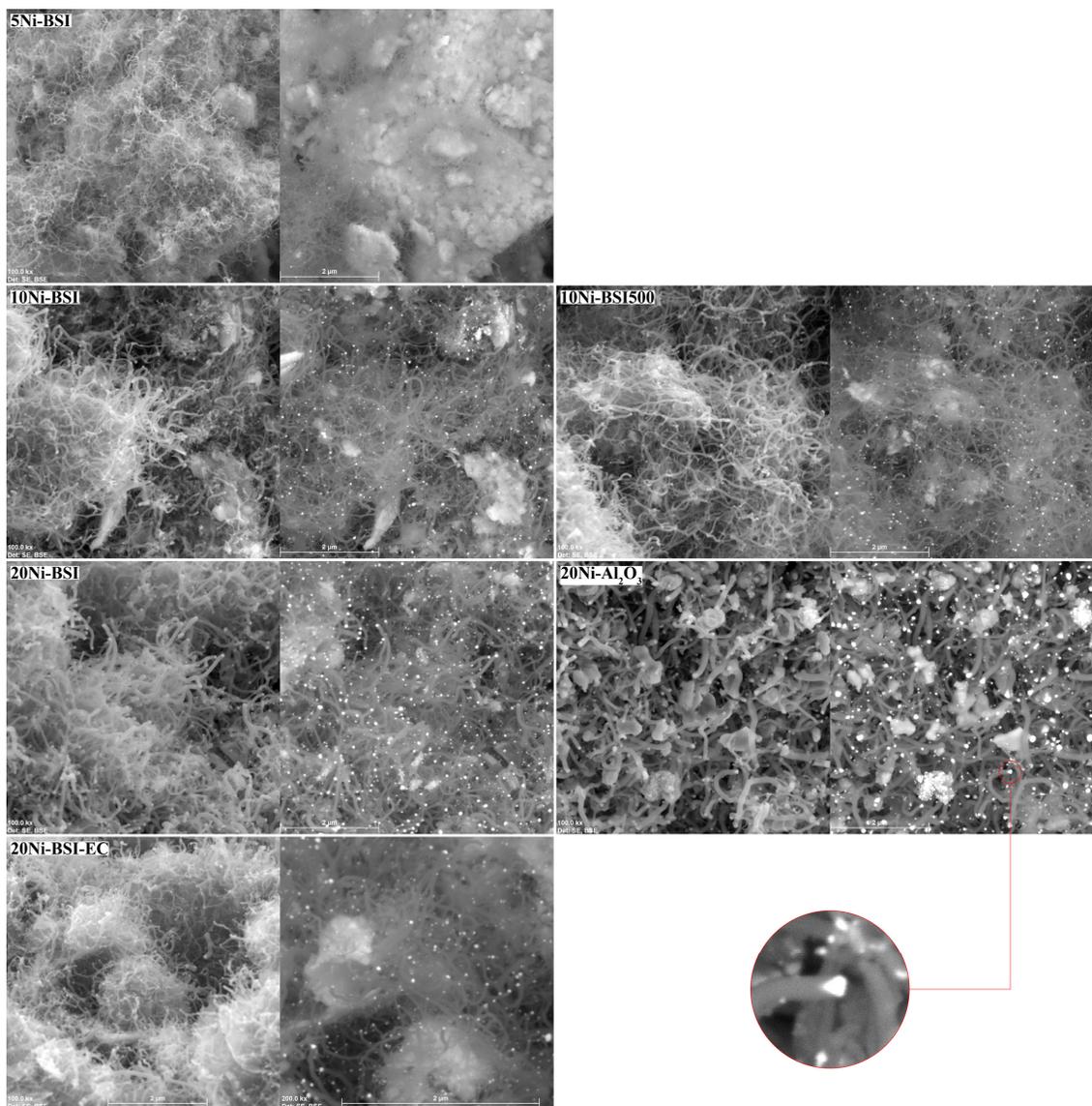
Não foi possível a obtenção de imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores 20Ni-BSI-EC, xNi-BSI500 e xNi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após DCM a 500°C por 30 min.

Nas Figura 5-37 e Figura 5-38 são mostradas as imagens MEV dos catalisadores testados na DCM a 500 °C por 180 min, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=1/6 (v/v), e 240 min, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=1/1 (v/v), respectivamente. As imagens MEV confirmam claramente que ocorreu o crescimento catalítico de carbono ordenado na superfície dos catalisadores testados durante a DCM, convergindo com a perda de massa de material carbonáceo observada na TGA, Figuras 5-21 e 5-24, e com os resultados da espectroscopia Raman, Figuras 5-33 e 5-34.

Os depósitos de carbono foram de natureza filamentosa e estavam espalhados por toda a superfície dos catalisadores. Os carbonos presentes apresentaram estrutura tubular em forma de cordas longas e a sua maioria possuía partículas de Ni em sua ponta, visualizadas nas imagens SEM obtidas por BSE (segunda e quarta colunas da Figura 5-37 e segunda coluna da Figura 5-38), mostrando que as partículas de Ni se destacaram do suporte e que a formação de carbono sobre as superfícies dos catalisadores seguiu o mecanismo de crescimento pela ponta.

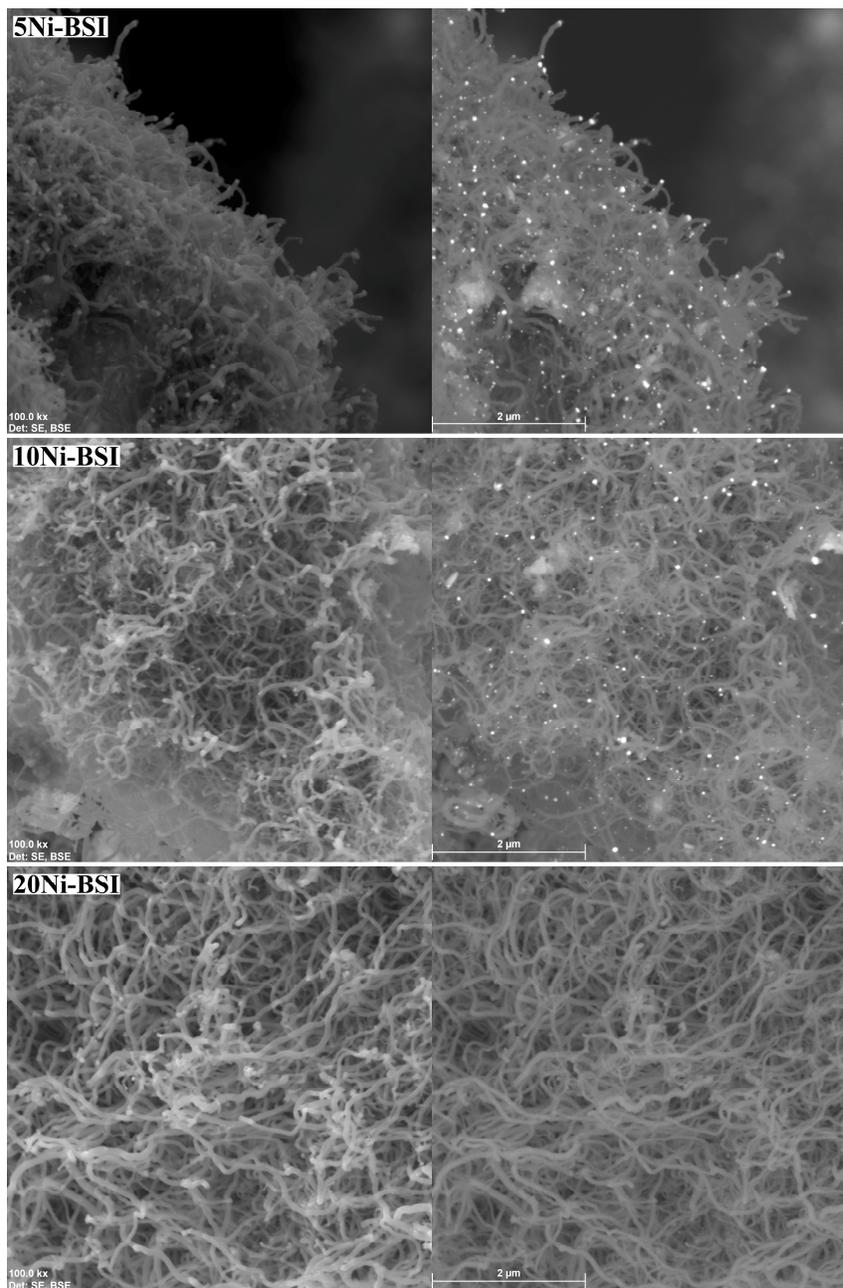
As interações metal-suporte desempenham um papel importante na direção do mecanismo de crescimento dos CNTs (AWADALLAH; ABOUL-ENEIN; ABOUL-GHEIT, 2014). Interações fracas entre metal-suporte induzem o modo de crescimento pela ponta, enquanto fortes interações entre metal-suporte levam ao modo de crescimento de base.

**Figura 5-37** Imagens MEV da superfície dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 10Ni-BSI500 e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após DCM a 500 °C durante 180 min. (Razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 5-38** Imagens MEV da superfície dos catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 240 min. (Razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v)).



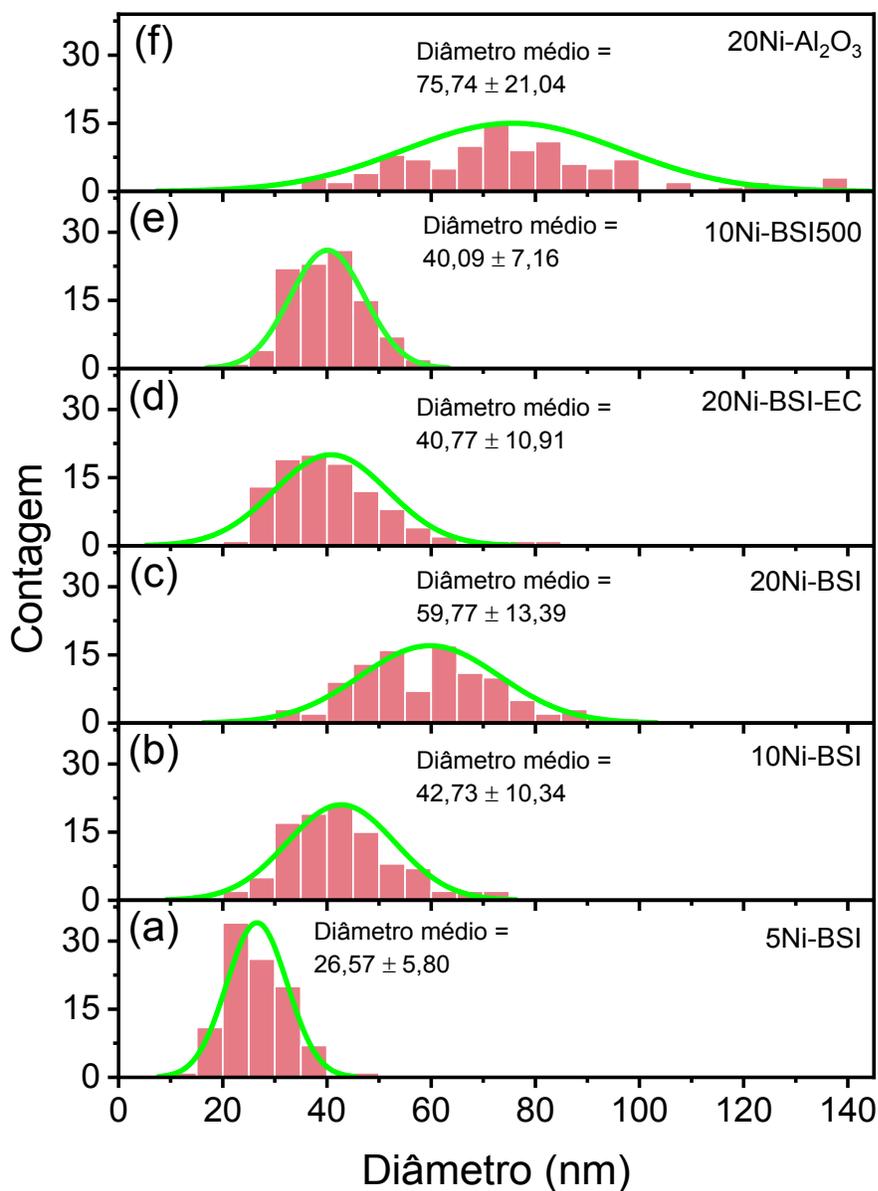
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A distribuição de diâmetro externo médio dos CNTs dos catalisadores testados na DCM a 500 °C por 180 min, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v), é mostrada na Figura 5-39. Foi observado que o diâmetro externo médio dos CNTs nos catalisadores xNi-BSI aumentou conforme se elevava o teor metálico no catalisador. Alguns autores relataram que existe relação do diâmetro externo dos CNTs com o tamanho do cristalito de Ni, assim, o aumento do diâmetro externo dos CNTs

visto nesses catalisadores pode estar relacionado com o aumento do tamanho de cristalito do NiO observado no DRX. Ainda da imagem MEV, Figura 5-37, foi possível observar que o catalisador 5Ni-BSI apresentou CNTs crescidos muito mais finos que todos os outros catalisadores testados na DCM por 180 min, resultando em uma distribuição de diâmetro estreita dos CNTs, com média de  $26,57 \pm 5,80$  nm, enquanto 10Ni-BSI e 20Ni-BSI apresentaram distribuição de diâmetro mais larga, com diâmetros médios de  $42,73 \pm 10,34$  nm e  $59,77 \pm 13,39$  nm, respectivamente, Figura 5-39.

Para os catalisadores com 20 % de Ni (m/m) houve formação de CNTs com diferentes diâmetros externos. 20Ni-BSI-EC apresentou menor diâmetro,  $40,77 \pm 10,91$  nm, quando comparado a 20Ni-BSI, com  $59,77 \pm 13,39$  nm, e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $75,74 \pm 21,04$  nm, fato que pode ser atribuído ao tamanho da partícula de Ni. O tamanho desta partícula está intimamente relacionado ao tamanho do cristalito de NiO ancorado no suporte, que por sua vez, de acordo com seu tipo, favoreceu a dispersão e distribuição das partículas de NiO em sua superfície.

**Figura 5-39** Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI, 20Ni-BSI, 20Ni-BSI-EC, 10Ni-BSI500 e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após DCM a 500 °C durante 180 min (razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).

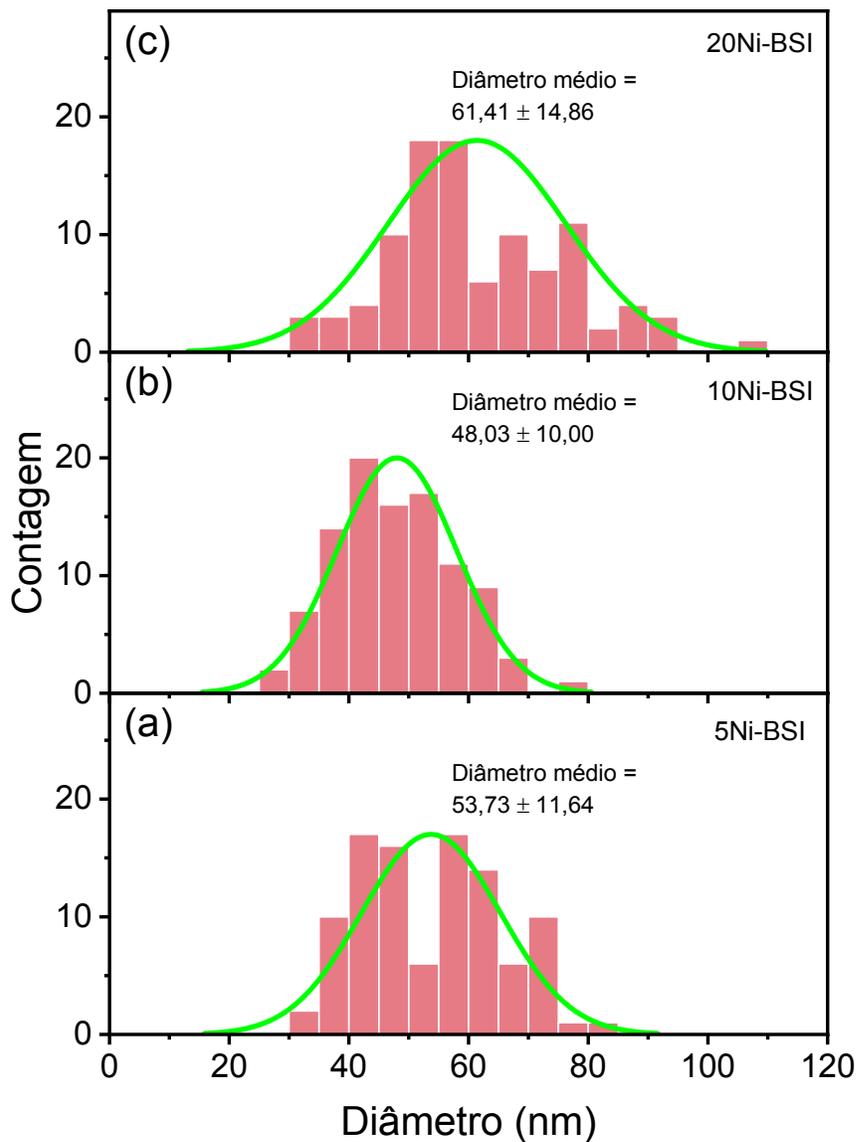


Fonte: elaborada pela autora, 2022.

A distribuição de diâmetro externo médio dos CNTs dos catalisadores testados na DCM a 500 °C por 240 min, CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>=1/1 (v/v), é mostrada na Figura 5-40. O carbono formado na superfície do catalisador 10Ni-BSI apresentou menor diâmetro externo médio, 48 ± 10 nm, enquanto os catalisadores 5Ni-BSI e 20Ni-BSI apresentaram diâmetro externo de 53,73 ± 11,64 nm e 61,41 ± 14,86 nm, respectivamente. Ao comparar os resultados de diâmetro externo dos

CNTs depositados sobre catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI durante a DCM nos tempos de 180 e 240 min foi observado que houve aumento do diâmetro externo.

**Figura 5-40** Distribuição do diâmetro externo dos CNTs depositados sobre os catalisadores 5Ni-BSI, 10Ni-BSI e 20Ni-BSI após DCM a 500 °C durante 240 min (razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v)).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

---

---

**CAPÍTULO 6**

**ESTUDOS PARALELOS**

---

---

## 6 ESTUDOS PARALELOS

Na decomposição do metano, os catalisadores à base de metais de transição, destacando os metais de transição não nobres - Ni, Fe e Co - possuem alta atividade catalítica, tendência à formação de carbono e baixo custo (DIPU, 2021). Assim, durante o estudo dos catalisadores à base de Ni ancorados em argila bentonítica foi realizado em paralelo a síntese e caracterização de catalisadores à base de Co, também ancorados em argila bentonítica, a fim de comparar a produção de carbono, o tipo e a qualidade do carbono formado após a reação de decomposição catalítica do metano entre os catalisadores. Na síntese do catalisador 20Ni-BSI-EC via técnica de eletrofiação, surgiu a necessidade de estudar o material antes da etapa de calcinação (Etapa 4 da Figura 4-4). Portanto, este capítulo foi dividido em duas partes:

- i) Síntese e caracterização dos catalisadores à base de Co ancorados em argila bentonítica e testados na decomposição catalítica do metano;
- ii) Estudo da amostra 20Ni-BSI(Elet) obtido via técnica de eletrofiação;

### PARTE I - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES À BASE DE Co ANCORADOS EM ARGILA BENTONÍTICA

#### 6.1 Metodologia

Os catalisadores de Co ancorados em argila bentonítica natural, BSI, sem tratamento prévio, foram preparados pelo método de impregnação úmida. Foi adicionado 1g de BSI, sem tratamento prévio, a 50 mL de soluções de concentrações distintas de nitrato de cobalto hexahidratado,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Dinâmica, Química Contemporânea), sob agitação por 24h a 60°C, seguido de secagem no rotaevaporador (75 °C), calcinação a 500 °C/4h com taxa de aquecimento de 10°C/min e, por fim, tamisação a 80 mesh (diâmetro inferior que 180µm). Os catalisadores foram denominados xCo-BSI, onde x indica o teor de Co com relação à massa inicial de BSI, sendo 5, 10 e 20%.

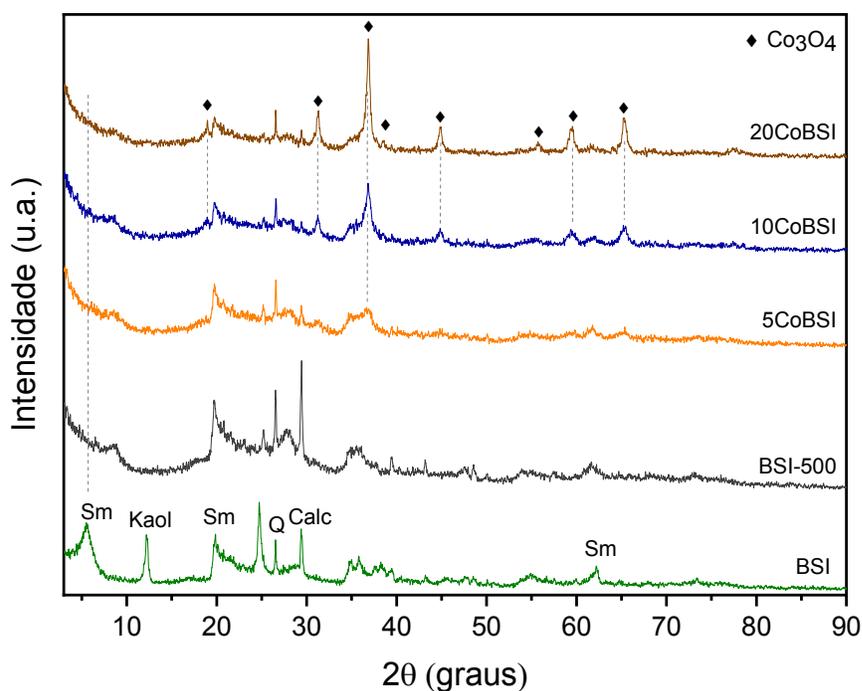
Os catalisadores xCo-BSI foram caracterizados por difratometria de raios X, análise termogravimétrica, adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e redução a temperatura programada nas condições descritas no Capítulo 4, item 4.2 deste trabalho.

Os catalisadores xCo-BSI foram testados na decomposição catalítica do metano conforme metodologia descrita no Capítulo 4, item 4.3 deste trabalho.

## 6.2 Resultados e discussão

Os catalisadores xCo-BSI, Figura 6-1, além das reflexões da BSI, foi observada a presença dos picos de difração em  $2\theta = 19^\circ$ ,  $31,2^\circ$ ,  $36,85^\circ$ ,  $44,8^\circ$ ,  $59,4^\circ$  e  $65,24^\circ$  atribuídos aos planos (111), (220), (311), (400), (511) e (440) da fase cúbica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente (JCPDS No. 00-042-1467). No entanto, pode ter ocorrido sobreposição dos picos de difração observados para a fase cúbica do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  com picos de difração das fases cúbicas de aluminato de cobalto,  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Co}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  (JCPDS, No. 00-044-0160 e JCPDS, No. 00-038-0814, respectivamente), ou de silicato de cobalto,  $\text{Co}_2\text{SiO}_4$  (JCPDS 01-070-0324). Na amostra 5Co-BSI foi observado somente o pico de difração mais intenso (311) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os demais picos não foram observados, isso provavelmente devido à baixa concentração de metal. Enquanto em 10Co-BSI e 20Co-BSI as intensidades dos picos de difração do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  aumentaram à medida que aumentou o teor de cobalto no catalisador.

**Figura 6-1** Difratoograma de raios X das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI. Onde Sm: esmectita; Kaol: Caulinita; Q: quartzo; C: calcita.



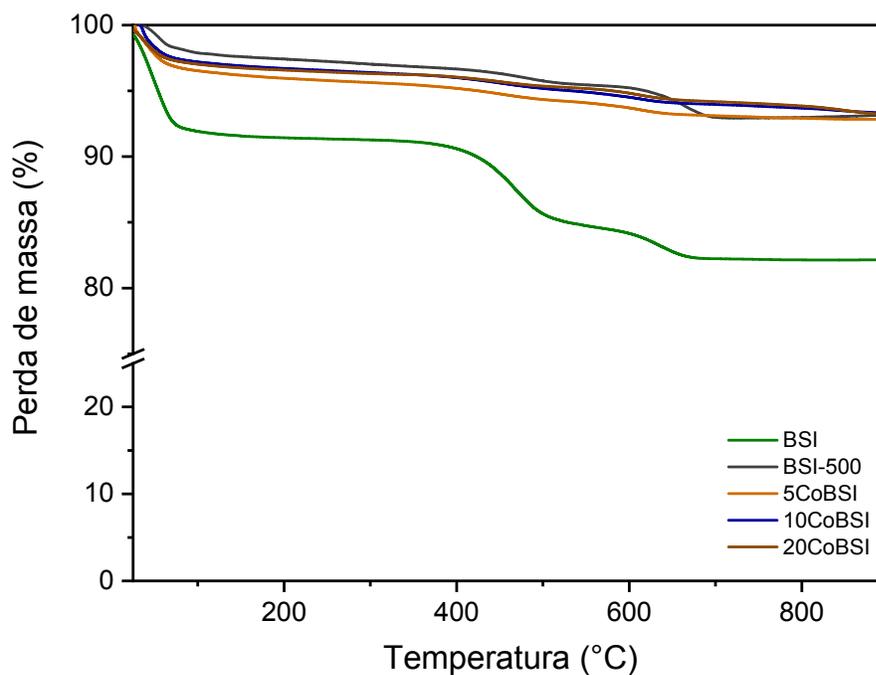
Fonte: elaborada pela autora, 2021.

Ao ancorar o óxido de cobalto na argila, independente da concentração de cobalto empregada, foi observado o desaparecimento da reflexão 001, referente ao argilomineral

esmectita, associado a total delaminação das camadas de argila (DAZA et al., 2009; ESMIZADEH et al., 2015; GOPAL MISHRA; RANGA RAO, 2004; MNASRI-GHNIMI; FRINI-SRASRA, 2014), como também sugere rearranjo destas camadas (AMAYA et al., 2020; DAZA et al., 2009, 2011; GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011). Assim, o processo de delaminação que ocorreu nos catalisadores xCo-BSI pode ser atribuído ao tratamento térmico (calcinação) e não à concentração do metal presente. Logo, propõe-se que à medida que ocorre a desidratação e desidroxilação das camadas de argila, há formação do óxido de cobalto e aumento do tamanho da partícula, devido à agregação das partículas metálicas. Com base nos dados de ampliação de linha na metade da intensidade máxima (largura total na metade máxima, FWHM) e no ângulo de Bragg ( $\theta$ ), os tamanhos dos cristalitos (311) de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI, calculados pela equação de Scherrer, foram de 6,41 nm, 9,0 nm e 17,27 nm, respectivamente.

Na Figura 6-2 são encontrados os TGAs das amostras. Os catalisadores xCo-BSI apresentaram perda de massa semelhantes, de aproximadamente 7,0 %. No entanto, as perdas de massa referente à água de desidratação e desidroxilação mudaram levemente entre as amostras, conforme mostra a Tabela 6-1.

**Figura 6-2** TGA das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

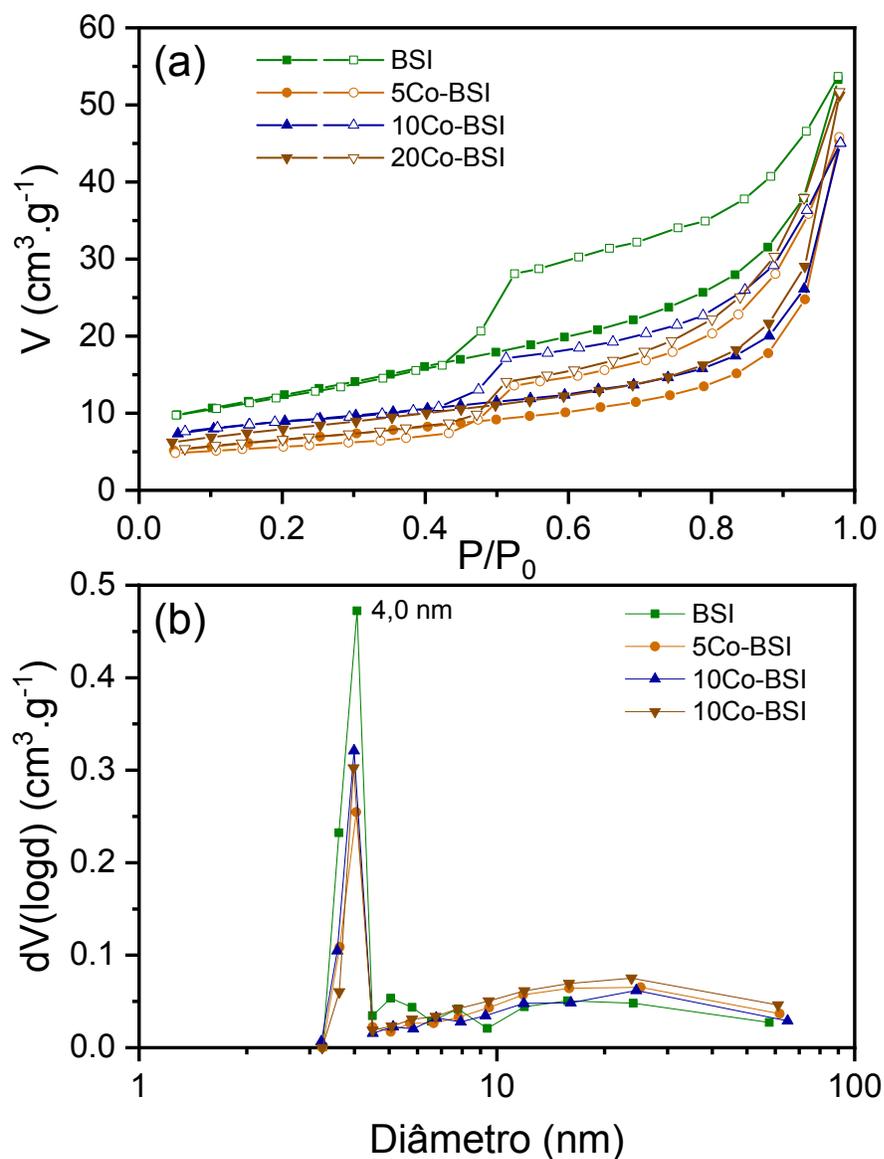
**Tabela 6-1** – Perda de massa (%) das amostras BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.

Amostras	Perda da massa (%)		
	< 100 °C	> 100 °C	Total
BSI	7,77	9,71	17,48
BSI-500	2,15	4,94	7,09
5Co-BSI	3,45	3,68	7,13
10Co-BSI	2,80	3,87	6,67
20Co-BSI	2,76	4,21	6,97

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K e as distribuições de tamanho de poros das amostras são mostradas na Figura 6-3. As formas das isotermas de adsorção obtidas, foram semelhantes para todas as amostras, corresponderam as isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação da IUPAC, apresentando alças de histerese H4 (SING et al., 1985), típica de materiais em placas contendo poros em forma de fenda. O formato das alças das histereses e as isotermas indicaram que os sólidos são constituídos por agregados ou aglomerados de formação de partículas laminares e estrutura de mesoporos, sugerindo a presença de macroporos e microporos (SHAH et al., 2018a). O loop de histerese foi preservado em todas as amostras.

**Figura 6-3** (a) Isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras BSI, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os catalisadores xCo-BSI apresentaram distribuição bimodais, com poros entre 2 e 60 nm, Figura 6-3b, centrados em 4,0 nm, confirmando a presença de mesoporos e pequenos macroporos. A reorganização das camadas de argila permitiu a formação de novos espaços favorecendo a dispersão e distribuição das partículas de cobalto na superfície da bentonita (GAMBA; MORENO; MOLINA, 2011).

As propriedades texturais dos catalisadores xCo-BSI são relatadas na Tabela 2. Foi observado que o carregamento do cobalto promoveu uma pequena diminuição da área

superficial em relação à BSI, indicando que as partículas de Co estão bloqueando os poros da argila. No entanto, BSI-500 e os catalisadores xCo-BSI apresentaram valores de áreas superficiais específicas e volumes de poros similares, devido à estrutura organizacional dessas amostras. Entre os catalisadores xCo-BSI, o aumento da concentração de cobalto na argila promoveu um pequeno aumento da área superficial devido a maior quantidade de óxidos formados.

**Tabela 6-2** Propriedades texturais da BSI, BSI-500, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.

Amostras	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Volume poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
BSI	45	0,084
BSI-500	30	0,089
5Co-BSI	23,050	0,087
10Co-BSI	29,624	0,070
20Co-BSI	27,436	0,097

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

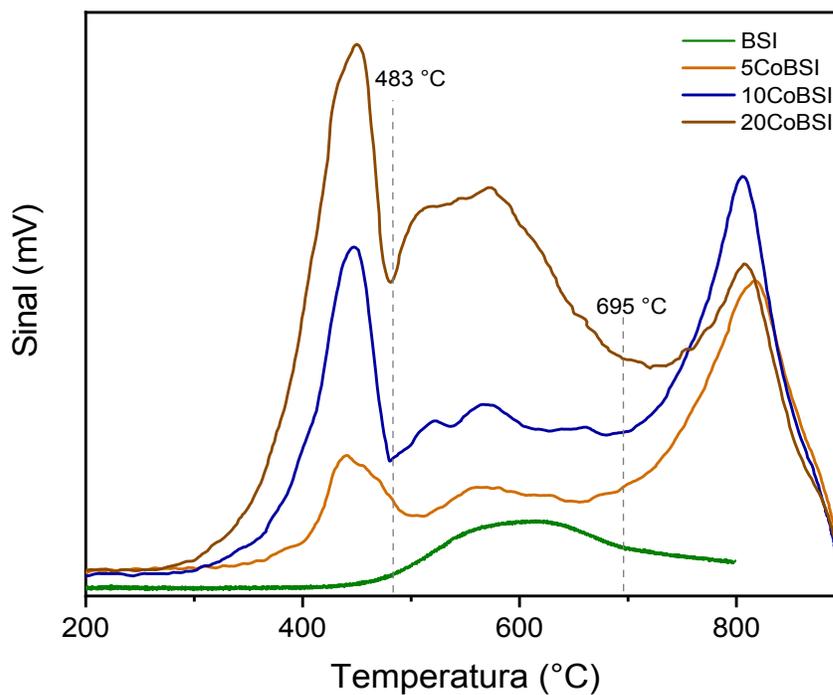
### 6.2.1 Estudo da redutibilidade dos catalisadores xCo-BSI

Os perfis das curvas de TPR-H<sub>2</sub> dos catalisadores xCo-BSI são mostrados na Figura 6-4. Os catalisadores xCo-BSI apresentaram temperatura de redução inicial em torno de 206 °C e se estendeu até 900 °C, com perfis de curvas e picos de consumo de hidrogênio semelhantes.

De acordo com a literatura, óxido de cobalto sólido possui duas reduções (FAKEEHA et al., 2015), que estão descritas nas equações 6-1 e 6-2.

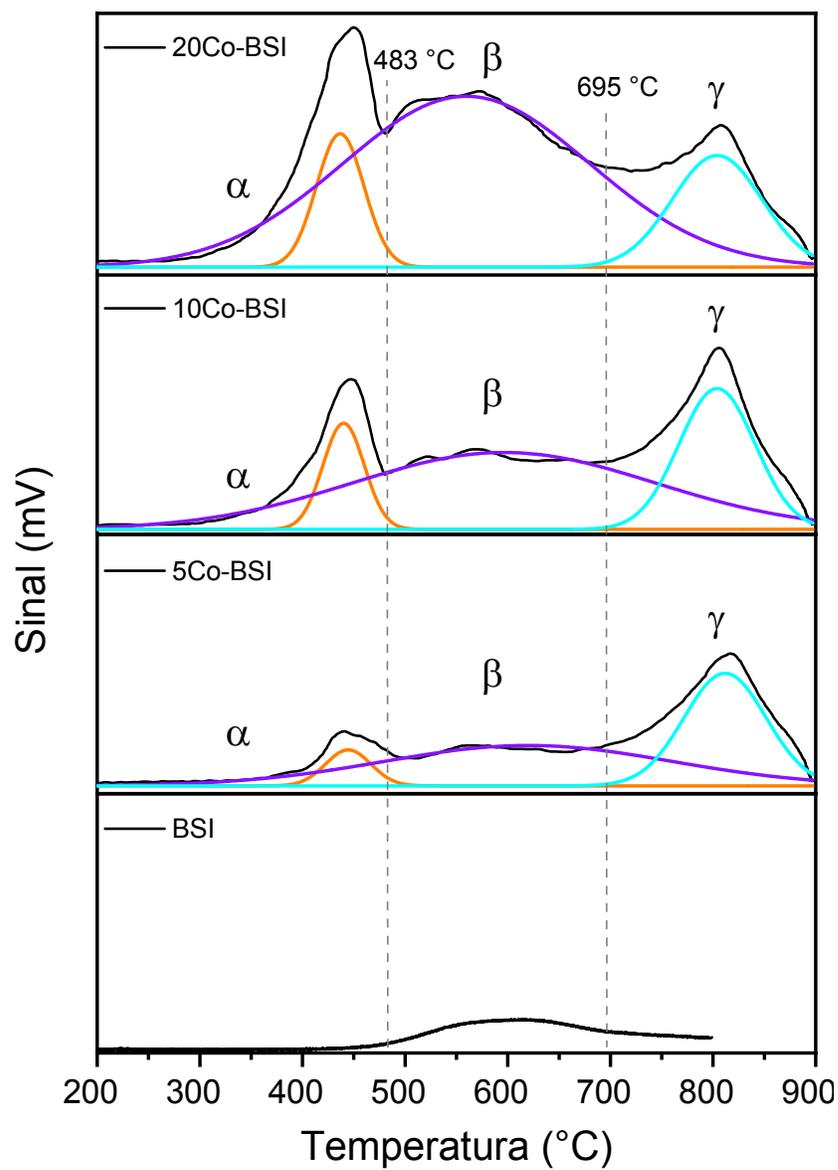


Figura 6-4 Curvas TPR-H<sub>2</sub> das amostras BSI, 5Co-SI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.



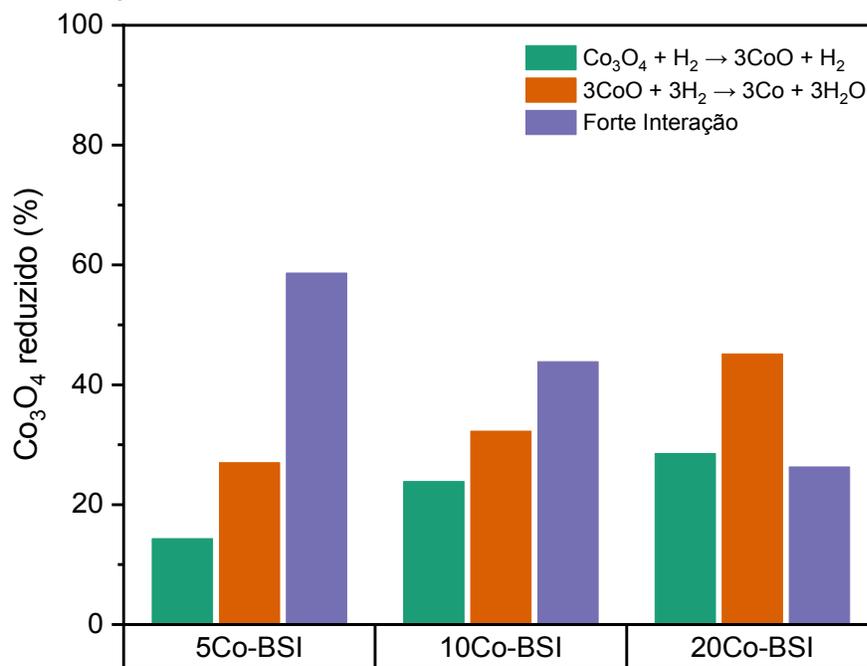
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Analisando as amostras com cobalto ancorado na amostra BSI, foram determinadas três regiões de redução, denominadas de  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e atribuídas à redução da fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para  $\text{CoO}$  (206 °C a 483 °C), redução do  $\text{CoO}$  para  $\text{Co}$  (483 °C a 695 °C) e forte interação (> 695 °C), respectivamente, Figura 6-5. As quantidades relativas de  $\text{H}_2$  consumidas para cada uma das três regiões foram determinadas por integração de área referente a cada tipo de redução entre metal e suporte e fez-se a associação destas áreas à área total sob as curvas, sendo a área total atribuída a 100 % do óxido de cobalto reduzido, os valores correspondentes são apresentados na Figura 6-6.

**Figura 6-5** Deconvolução das curvas de TPR-H<sub>2</sub> das amostras BSI, 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI

Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 6-6** Porcentagens de óxidos de cobalto reduzido nos catalisadores 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os catalisadores 5Co-BSI e 10Co-BSI apresentaram aumento gradual das porcentagens de redução do óxido de cobalto, mostrando que a forte interação prevaleceu nestes catalisadores. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado para o catalisador 20Co-BSI, indicando que menos partículas de Co estão interagindo fortemente com a amostra BSI.

Ao comparar os catalisadores xCo-BSI com xNi-BSI, foi notado que os catalisadores 10Co-BSI e 20Co-BSI apresentaram o mesmo comportamento de redução que os catalisadores 10Ni-BSI e 20Ni-BSI. Em 10Ni-BSI e 10Co-BSI foi observado a predominância de forte interação entre a partícula metálica e suporte, enquanto nos catalisadores com 20 % de metal (m/m) predominou uma segunda redução, que em 20Ni-BSI foi atribuída a média interação do Ni com a BSI, e em 20Co-BSI associada à redução do CoO para Co metálico.

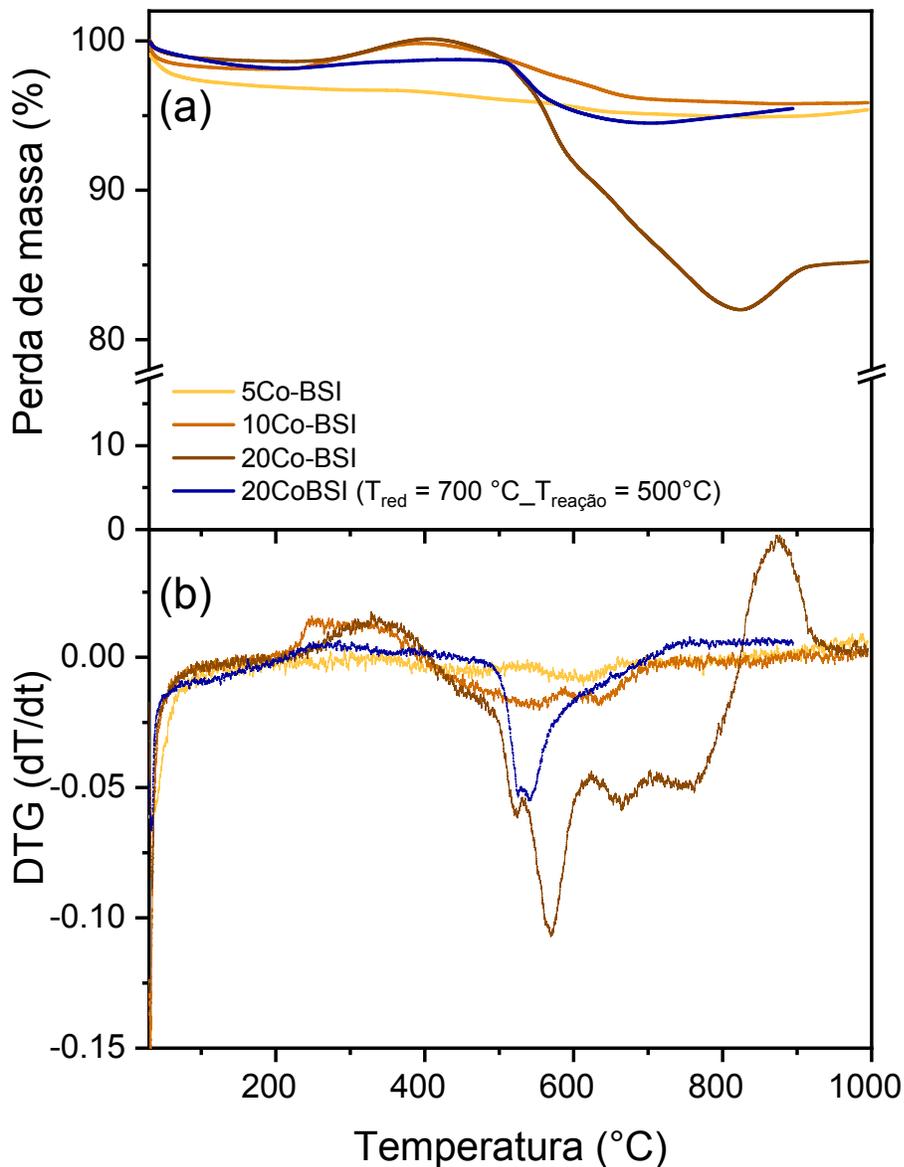
### 6.2.2 Performance catalítica

Os catalisadores foram testados na decomposição do metano a 500°C/30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura gasosa CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v). Após os testes catalíticos, os catalisadores foram submetidos a análise termogravimétrica, Figura 6-7, a fim de estimar o rendimento de material carbonáceo, Figura 6-8. A perda de massa observada a partir de 250 °C, determinada

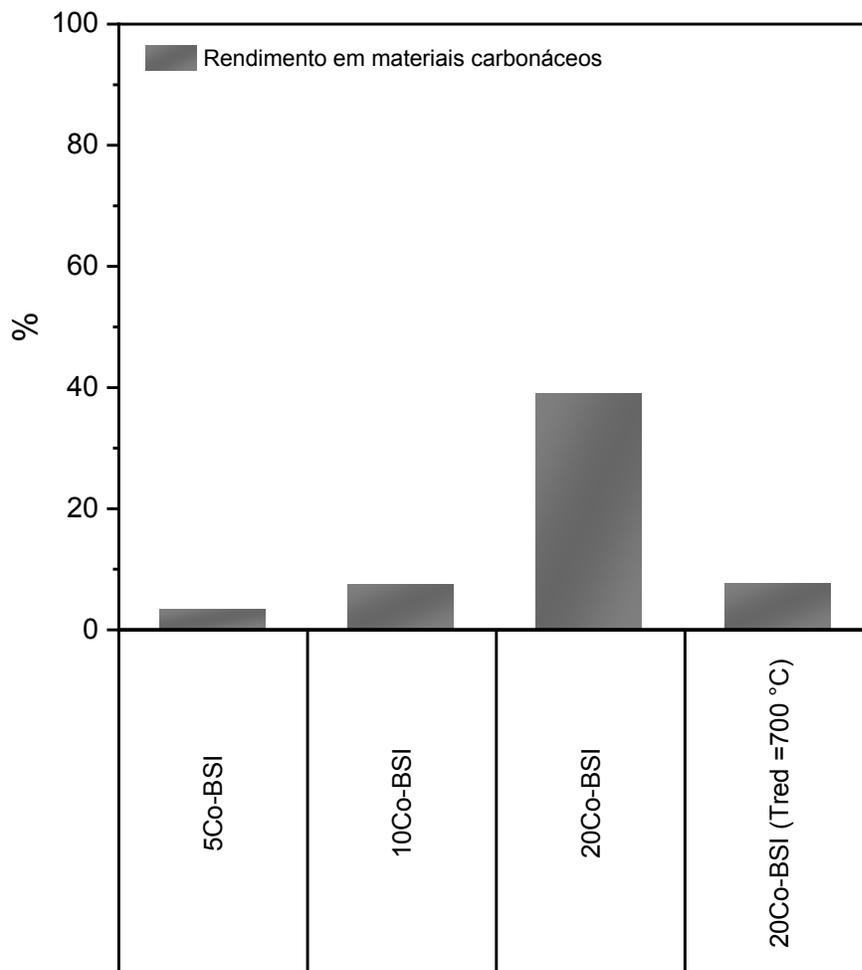
por TGA, foi atribuída ao carbono depositado na superfície do catalisador durante a DCM, da qual foi estimada sua produção, cujos cálculos estão apresentados no Anexo 1 deste trabalho.

**Figura 6-7** (a) TGA e (b) DTG dos catalisadores 5Co-BSI, 10Co-BSI e 20Co-BSI após a decomposição do metano a 500 °C/ 30 min. (Razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)).

Fonte: elaborada pela autora, 2022.



**Figura 6-8** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores xCo-BSI após a decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Os resultados de rendimento de material carbonáceo dos catalisadores xCo-BSI, Figura 6-8, mostraram que o aumento do teor de cobalto nos catalisadores permitiu maior produção de carbono. Em ordem decrescente de produção tem-se que 20Co-BSI (39 %) > 10Co-BSI (7 %) > 5Co-BSI (3 %).

Conforme foi mostrado na Figura 6-4 os catalisadores xCo-BSI não estão completamente reduzidos por hidrogênio a 500 °C, no entanto, foram ativos na reação de decomposição de metano, apresentando produção de carbono. As propriedades catalíticas dos catalisadores à base de Co na reação de decomposição do metano dependem do método de preparação, natureza do suporte e regimes de temperatura, assim, foi realizado novos testes catalíticos de DCM reduzindo os catalisadores xCo-BSI em duas temperaturas diferentes, 800 °C e 700 °C, e testados a 500 °C. Quando reduzidos a 800 °C, os catalisadores xCo-BSI não

foram ativos. Somente o catalisador 20Co-BSI quando reduzido a 700 °C apresentou atividade catalítica, Figura 6-9, com 7,0 % de produção de carbono, Figura 6-8. Assim, é proposto que em temperaturas elevadas de redução, 800 °C, a argila possa ter iniciado o processo de cristalização e as partículas de cobalto podem ter ficado aprisionadas pelas camadas de argila e/ou as partículas de cobalto podem ter sido sinterizadas.

### 6.2.3 Caracterização do material carbonáceo depositado sobre os catalisadores após os testes catalíticos

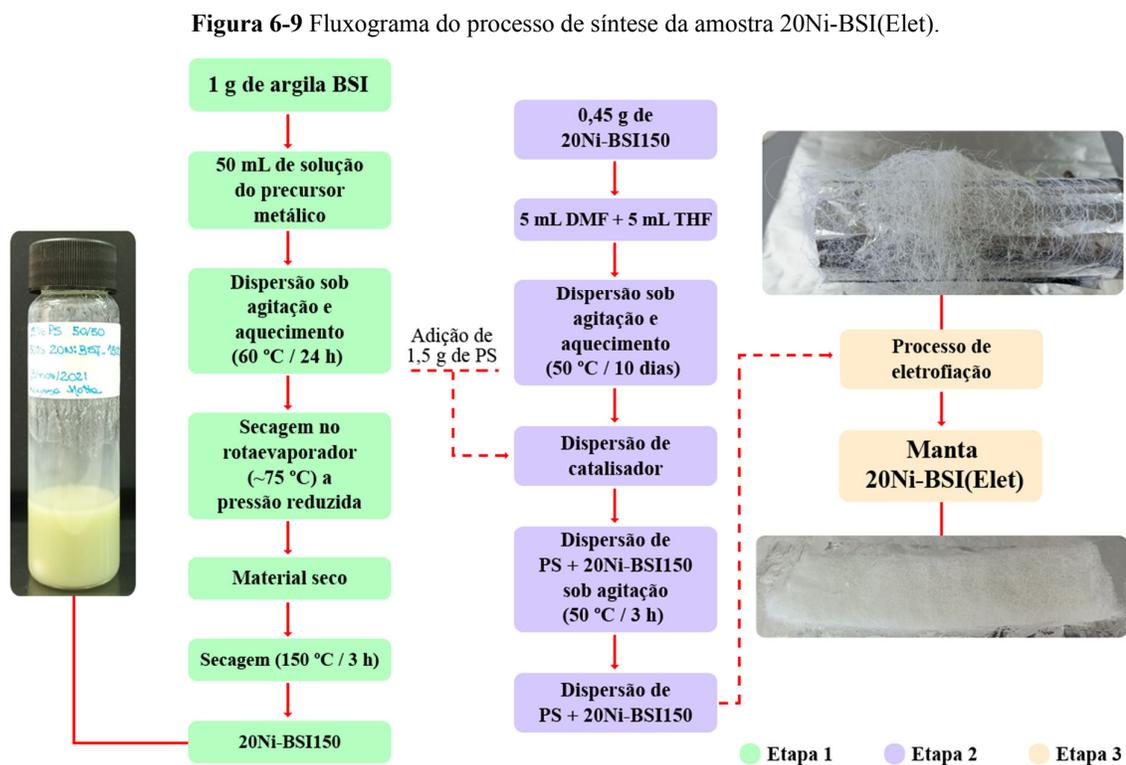
A partir do gráfico TGA apresentado na Figura 6-4 foi observado que os catalisadores xCo-BSI apresentaram comportamentos de oxidação diferentes. A perda de massa em temperatura menor que 110 °C, pode ser atribuída à perda de água adsorvida ou pela remoção de grupos hidroxila de superfície do catalisador. A ausência de perda de massa entre 300 °C e 400 °C sugeriu inexistência de carbono ou baixa quantidade de carbono amorfo nas amostras (ESMIZADEH et al., 2015). O catalisador 5Co-BSI apresentou uma perda de massa máxima em torno de 613 °C; 10Co-BSI mostrou duas perdas de massa, em 540 °C e 635 °C, enquanto 20Co-BSI apresentou quatro perdas de massa, onde a perda de massa máxima aconteceu em torno de 570 °C. Essas temperaturas em que ocorrem as perdas massa máxima são indicativos da decomposição térmica de diferentes tipos de carbono, podendo ser característico de nanotubos de parede simples, paredes múltiplas e de nanofibras de carbono com diferentes graus de grafitação. Fakeeha (2014) relatou que a presença de um ombro pouco antes do início da perda acentuada de peso foi devido à presença de nanofibras de carbono de paredes múltiplas (MWCNFs) (FAKEEHA et al., 2015).

## **PARTE II – ESTUDO DA AMOSTRA 20Ni-BSI(ELET) OBTIDO VIA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO**

### **6.3 Metodologia**

#### 6.3.1 Síntese da amostra 20Ni-BSI(Elet)

A metodologia de síntese da amostra 20Ni-BSI(Elet) seguiu o mesmo procedimento descrito no item 4.4, com exceção da Etapa 4, conforme é mostrado no fluxograma da Figura 7-1.



### 6.3.2 Caracterização

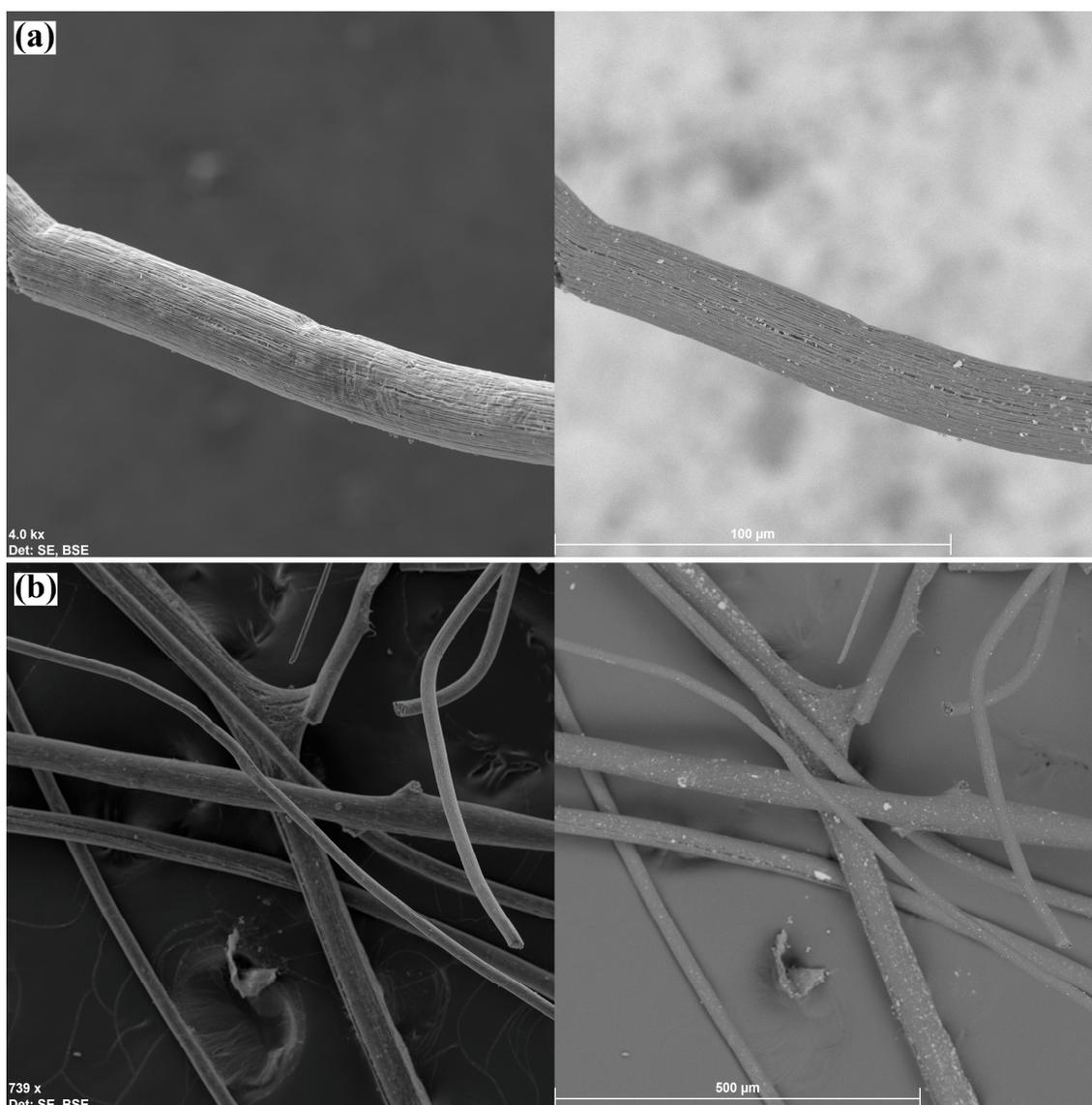
A morfologia e o diâmetro das fibras foram determinados usando um microscópio eletrônico de varredura TESCAN, modelo Mira3, operando a uma tensão de 5,0 kV. A distribuição do diâmetro externo das fibras foi determinada usando o software de análise de imagens, Image J.

## 6.4 Resultados e discussão

As Figuras 6-10 e 6-11 mostram imagens MEV da amostra 20Ni-BSI(Elet). Na Figura 6-10 foi possível observar que as fibras formadas são contínuas, com poucas rupturas, com diferentes diâmetros, cujo diâmetro externo médio foi de  $270,67 \pm 122,16 \mu\text{m}$ , Figura 6-12. Na Figura 6-11 observou-se que a fibra de diâmetro micrométrico é composta por várias fibras de

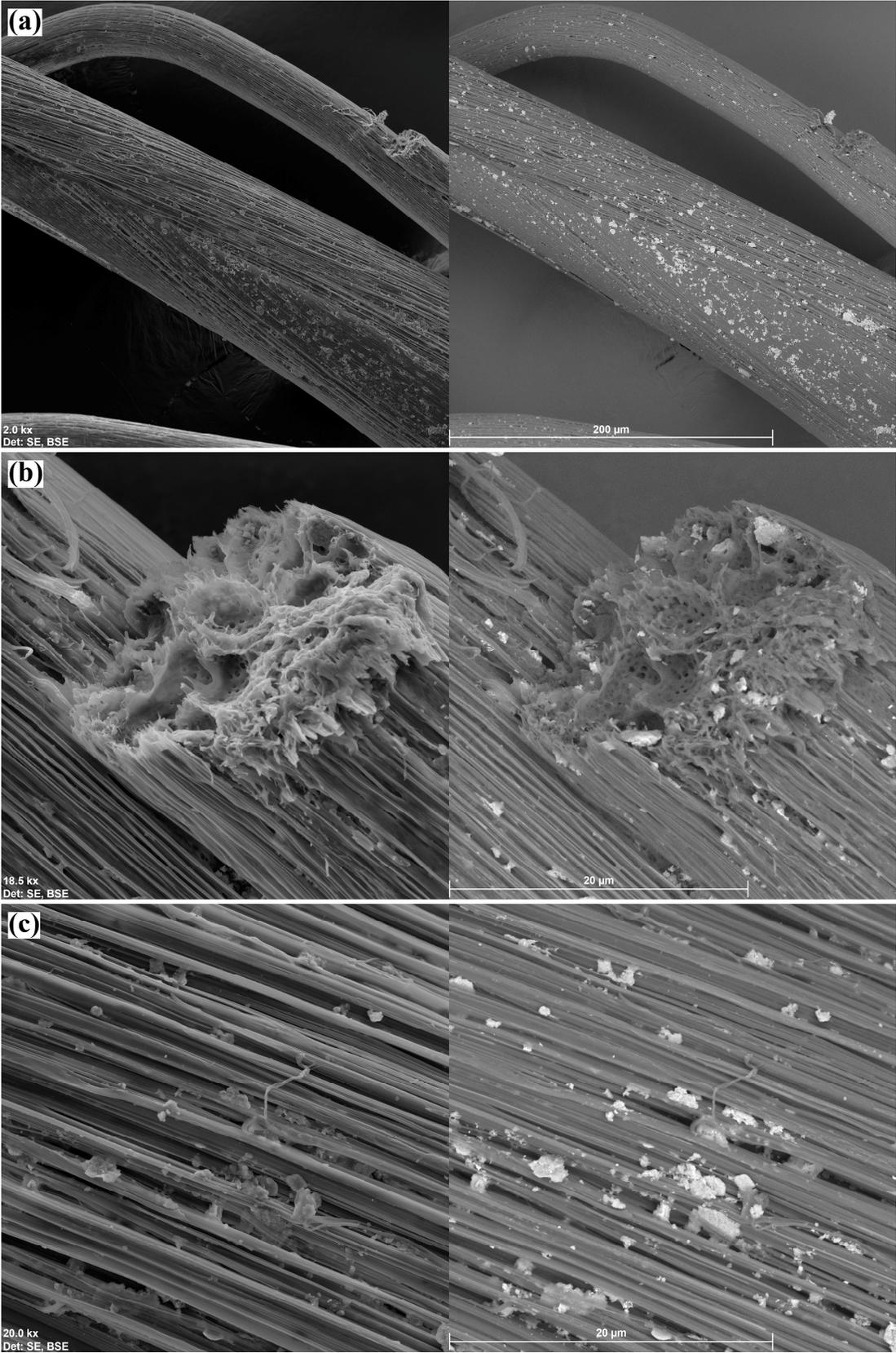
diâmetros menores. Na superfície da fibra houve a presença de aglomerados soltos, de diferentes tamanhos, com forma indefinida, mas que em alguns pontos sugere formato de placas (pontos mais claros visualizados à direita nas imagens MEV, obtidos a partir de elétrons retroespalhados - *BSE*) que possivelmente podem ser do precursor de níquel e argila. A Figura 6-11(a) mostra uma fibra rompida e uma magnificação maior neste ponto, Figura 6-11(b), mostra que canais foram formados, indicando que o material apresentou porosidade interna. No entanto, também foi visualizado que além dos aglomerados ocuparem a superfície da fibra micrométrica, Figura 6-11(c), eles também foram inseridos dentro das fibras, ficando presos por estas tanto na superfície quanto internamente.

**Figura 6-10** Imagens MEV da amostra 20Ni-BSI(Elet).



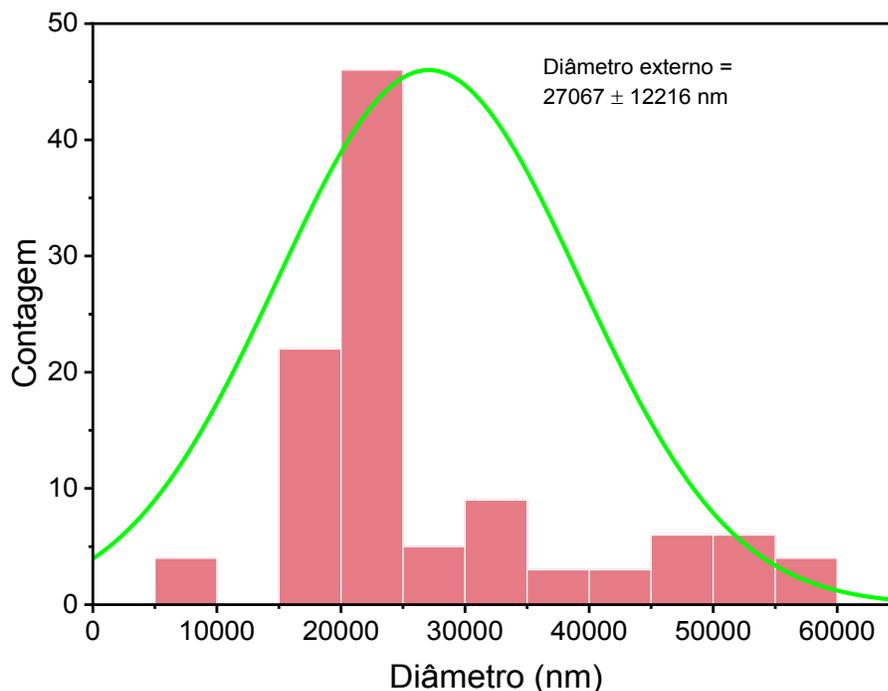
Fonte: elaborada pela autora, 2022.

Figura 6-11 Imagens MEV da amostra 20Ni-BSI(Elet) mostrando os defeitos e os aglomerados de Ni na fibra.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

**Figura 6-12** Distribuição de diâmetro externo da amostra 20Ni-BSI(Elet).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

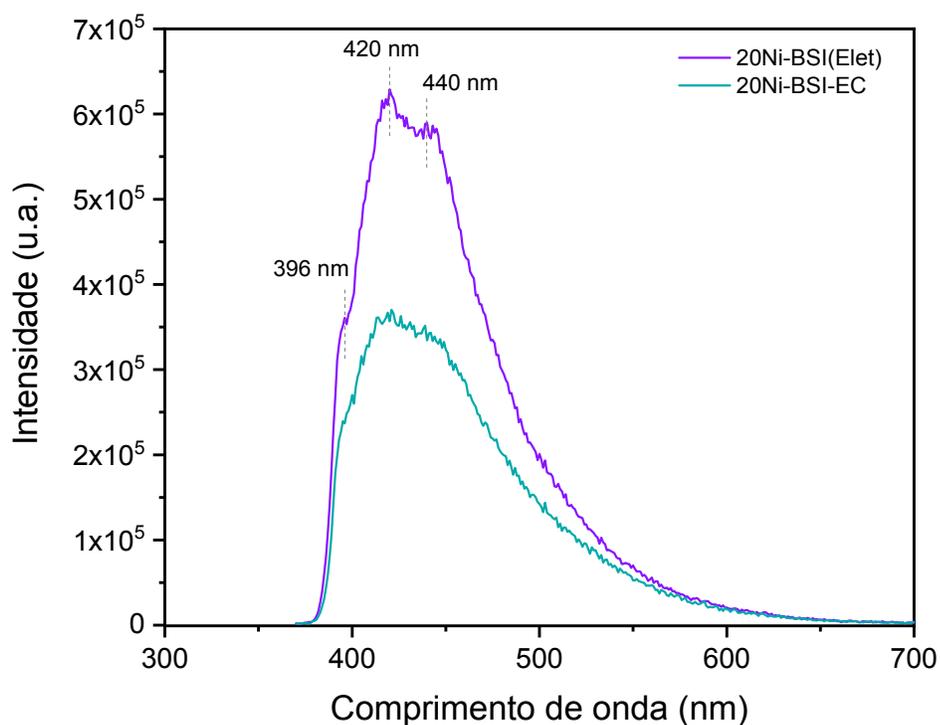
Após o processo de eletrofição, foi incidido luz ultravioleta sobre a amostra 20Ni-BSI(Elet), Figura 6-13a. Foi observado que a amostra absorveu comprimentos desta região do espectro eletromagnético e emitiu na faixa visível, caracterizando a fluorescência do material. A dispersão PS+20Ni-BSI150, na eletrofição, também apresentou as mesmas características luminescente da amostra 20Ni-BSI(Elet), Figura 6-13b. Um feixe de luz com comprimento de onda de 740 nm e 488 nm foi incidido sobre a amostra 20Ni-BSI(Elet) e foi verificado que a amostra não apresentou emissão. Espectros de fluorescência no intervalo espectral entre 300 nm a 700 nm com fonte de excitação de 360 nm foram obtidos em fluorímetro, Figura 6-14, bem como foram feitas medidas do tempo de decaimentos fluorescentes, Figura 6-15, da amostra 20Ni-BSI(Elet). Para saber se a amostra 20Ni-BSI(Elet) após calcinação apresentava propriedades luminescentes, os mesmos testes foram aplicados ao 20Ni-BSI-EC.

**Figura 6-13** Incidência de luz ultravioleta sobre a amostra 20Ni-BSI(Elet).



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

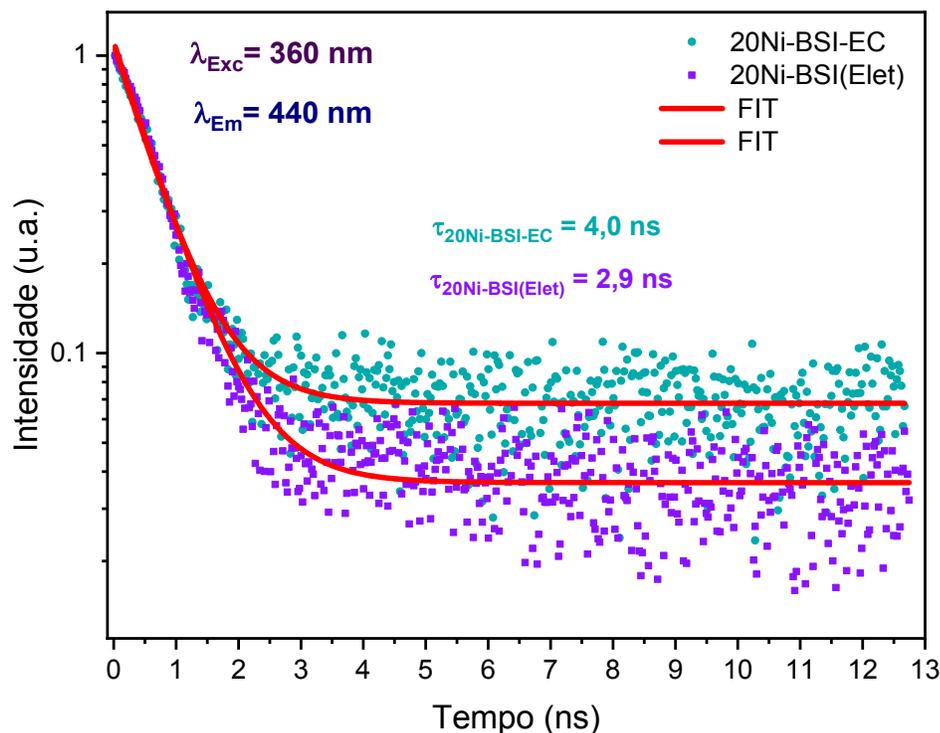
**Figura 6-14** Espectro de emissão da amostra 20Ni-BSI(Elet) e 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

O resultado de luminescência mostrou que a amostra 20Ni-BSI(Elet) apresentou uma banda intensa de emissão na região violeta do espectro visível da luz, 380 nm a 440 nm, enquanto a amostra 20Ni-BSI-EC apresentou uma banda menos intensa nesta mesma região. O tempo de decaimento de fluorescência das amostras 20Ni-BSI(Elet) e 20Ni-BSI-EC foi de 2,9 ns e 4,0 ns, respectivamente.

Figura 6-15 Tempo de decaimento de fluorescência das amostras 20Ni-BSI(Elet) e 20Ni-BSI-EC.



Fonte: elaborada pela autora, 2022.

## 6.5 Conclusões parciais – Estudos paralelos

Catalisadores à base de Co, sintetizados pelo método de impregnação úmida, suportados em argila bentonítica in natura, e a amostra 20Ni-BSI-Elet, sintetizado via técnica de eletrofiação, foram obtidos com sucesso.

Os difratogramas das amostras xCo-BSI mostraram a formação do óxido de cobalto. Independentemente do teor de Co suportado, foi observada modificação estrutural, delaminação total, das camadas de argila. Os resultados da análise termogravimétrica mostraram que os catalisadores apresentaram perdas de massa similares. A adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K mostrou que materiais porosos foram obtidos.

Os perfis das curvas de TPR mostraram que os catalisadores xCo-BSI apresentaram perfis de redução semelhantes, onde as partículas de óxido de cobalto apresentaram diferentes forças de interação com a amostra BSI.

Os catalisadores xCo-BSI testados na DCM a 500 °C durante 30 min (CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)) se mostraram ativos para produção de carbono ordenado e hidrogênio. Em termos de

rendimento de materiais carbonáceos, 20Co-BSI (39 %) se destaca como o melhor catalisador para produção de carbono, seguido dos catalisadores 10Co-BSI (7%) e 5Co-BSI (3%).

Os resultados de microscopia eletrônica de varredura mostraram que a técnica de eletrofiação empregada para síntese da amostra 20Ni-BSI(Elet) produziu fibras de tamanho micrométrico. A amostra 20Ni-BSI(Elet) apresentou características luminescentes, cujo decaimento de fluorescência foi na ordem de nanossegundos (2,9 s).

---

---

**CAPÍTULO 7**

**CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS**

---

---

## 7 CONCLUSÃO

Catalisadores à base de Ni, sintetizados pelo método de impregnação úmida, suportados em argila bentonítica, in natura e modificada termicamente, e em alumina, e o catalisador 20Ni-BSI-EC, sintetizado via técnica de eletrofiação, foram obtidos com sucesso e se mostraram ativos na produção de carbono ordenado e hidrogênio.

A composição química, determinada por EDX, e os difratogramas das amostras mostraram formação do óxido de níquel. Dependendo do teor de Ni no catalisador, a ancoragem do óxido de níquel na argila bentonítica in natura, BSI, promoveu alteração estrutural, delaminação parcial e/ou total, enquanto a ancoragem do NiO na amostra previamente delaminada, BSI500, manteve a estrutura do suporte. Os resultados da análise termogravimétrica, adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K e microscopias eletrônicas de transmissão (MET) e de varredura (MEV) confirmaram o processo de delaminação.

O tipo de delaminação, parcial ou total, sofrida pelas camadas de argila denotou íntima ligação com a dispersão e o tamanho que as partículas de NiO apresentaram, uma vez que pode ter direcionado a localização final destas partículas, influenciando o tipo de interação entre metal-suporte.

Nos catalisadores com argila foi encontrado os três tipos de interação (fraca, média e forte) da partícula metálica com a argila bentonítica. Para o catalisador 5Ni-BSI prevaleceu a fraca interação, enquanto a média interação prevaleceu na maior parte dos catalisadores estudados: 20Ni-BSI, 10Ni-BSI500, 20Ni-BSI500, 5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A forte interação foi majoritária nos catalisadores 10Ni-BSI, 5Ni-BSI500 e 20Ni-BSI-EC.

A argila bentonítica apresentou potencial para ser utilizada como suporte catalítico, pois, mesmo com a mudança em sua estrutura organizacional, não influenciou na atividade catalítica, visto que todos os catalisadores com argila se mostraram ativos na decomposição catalítica do metano para produção de carbono ordenado e hidrogênio.

Entre todos os catalisadores, 10Ni-BSI500 apresentou a maior conversão de metano, com 62 %, seguido dos catalisadores 20Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (54 %) e 10Ni-BSI (43 %) quando testados na DCM a 500 °C durante 180 min (razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v)). O catalisador 20Ni-BSI-EC mostrou ser o mais estável nestas condições reacionais.

Os catalisadores xNi-BSI não atingiram a estabilidade quando submetidos a reação de decomposição do metano a 500 °C durante 240 min (razão gás de alimentação: CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/1 (v/v)), apresentando conversões de metano crescentes com o aumento do tempo reacional. 20Ni-BSI apresentou 74 % de conversão de metano.

Para as reações de DCM conduzidas por 30 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)), tem-se que em termos de rendimento de materiais carbonáceos,  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  se destaca como o melhor catalisador para produção de carbono. Entre os catalisadores  $x\text{Ni-BSI}$  e  $x\text{Ni-BSI500}$ , os catalisadores  $20\text{Ni-BSI}$  e  $10\text{Ni-BSI500}$  foram os mais promissores, com 74 % e 70 % de rendimento, respectivamente.

Para as reações de DCM durante 180 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)), os catalisadores  $10\text{Ni-BSI}$ ,  $20\text{Ni-BSI}$ ,  $10\text{Ni-BSI500}$ ,  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $20\text{Ni-BSI-EC}$  e  $20\text{Ni-BSI500}$  apresentaram rendimentos em materiais carbonáceos similares, entre 29 e 32 %.

Entre os catalisadores  $x\text{Ni-BSI}$ , testados nas reações DCM por 240 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/1$  (v/v)), o catalisador  $20\text{Ni-BSI}$  apresentou 99 % de rendimento de material carbonáceo.

O catalisador com maior produção de material carbonáceo para as reações DCM com 180 min foi  $10\text{Ni-BSI}$ , produzindo 54 mg de nanocarbono, enquanto para as reações DCM com 30 min, se destacou o catalisador  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ , produzindo 27 mg.

O rendimento de hidrogênio (%) obtido foi igual ao rendimento de material carbonáceo (%), conseqüentemente, os catalisadores que obtiveram os melhores resultados para rendimento de material carbonáceo também apresentaram os melhores dados de produção de hidrogênio. O catalisador  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  produziu ~ 9 mg de hidrogênio nas reações de DCM conduzidas por 30 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)), enquanto os catalisadores  $20\text{Ni-BSI}$  e  $10\text{Ni-BSI500}$  apresentaram as maiores produções de hidrogênio nestas mesmas condições reacionais, gerando aproximadamente 7 mg e 6,50 mg do gás, respectivamente.

Nas reações de DCM durante 180 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)), os catalisadores  $10\text{Ni-BSI}$ ,  $20\text{Ni-BSI}$ ,  $10\text{Ni-BSI500}$ ,  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ ,  $20\text{Ni-BSI-EC}$  e  $20\text{Ni-BSI500}$  apresentaram produção de hidrogênio similares, entre 16 mg e 18,12 mg, enquanto,  $20\text{Ni-BSI}$ , entre os catalisadores  $x\text{Ni-BSI}$  testados na DCM por 240 min ( $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/1$  (v/v)), produziu 767 mg de hidrogênio.

Os resultados das análises termogravimétricas para os materiais carbonáceos depositados sobre os catalisadores apresentaram perda máxima de massa acima de 500 °C, característico da decomposição térmica de materiais mais estáveis como nanotubos de carbono de paredes múltiplas, independentemente das condições reacionais empregadas (tempo de reação e quantidade de metano fornecido ao sistema).

Todos os espectros Raman dos materiais carbonáceos obtidos apresentaram bandas em  $1350\text{ cm}^{-1}$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$ , característico de nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

Os nanocarbonos com a melhor grafitação, menor  $I_D/I_G$  (0,97), foram obtidos sobre  $20\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  quando testado na reação DCM a 500 °C durante 30 min (razão gás de alimentação:  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v)), em contraste com os nanocarbonos depositados sobre  $20\text{Ni-BSI-EC}$ , que

apresentaram carbonos mais defeituosos, maior razão  $I_D/I_G$  (2,10), quando testado na reação DCM a 500 °C durante 180 min ( $CH_4/N_2 = 1/6$  (v/v)).

No geral, o aumento do tempo de reação, mostrou que os nanotubos de carbono formados apresentaram menos defeitos em sua rede. Em 180 min foram observadas razões  $I_D/I_G$  menores que as calculadas para o tempo de 30 min. O efeito da maior concentração de metano e aumento do tempo mostrou nanocarbonos levemente menos defeituosos.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para os catalisadores xNi-BSI testados na DCM durante 30 min ( $CH_4/N_2 = 1/6$  (v/v)) confirmaram a presença de nanotubos de paredes múltiplas. Partículas de Ni foram observadas nas extremidades e incorporadas dentro dos nanotubos de carbono, indicando que a formação do carbono sobre a superfície dos catalisadores seguiu o mecanismo de crescimento pela ponta e pela base.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que os processos de formação dos nanotubos de carbono foram semelhantes, uma vez que os materiais carbonáceos apresentaram as mesmas características visuais. Os nanotubos estavam espalhados por toda a superfície dos catalisadores, e a maioria apresentaram partículas de Ni em sua extremidade.

Para os catalisadores xNi-BSI, independentemente da quantidade de metano fornecida e do tempo de reação, o diâmetro externo dos nanotubos de carbono aumentou conforme o aumento do teor metálico no catalisador.

## **PERSPECTIVAS**

Com base nas execuções laboratoriais e nos dados obtidos neste trabalho pode-se abrir diversas perspectivas para trabalhos futuros, entre elas:

- Sintetizar catalisadores à base de Ni com teores menores que 10 % de Ni teórico (m/m) para observar a influência da concentração do Ni e calcinação na delaminação;

- avaliar a influência de outras variáveis na atividade catalítica como temperatura de redução, temperatura de reação, tempo reacional e outras razões de gás de alimentação com o intuito de melhorar a estabilidade do catalisador e produção de carbono e hidrogênio;

## **PRODUÇÃO CIENTÍFICA**

### **Artigo aceito**

MOTTA, R. J. B.; DORNELAS, C. B.; ALMEIDA, R. M.. Nickel Nanoparticles Anchored on Bentonite Clay for Methane Decomposition with Ordered Carbon as a Product. JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY (ONLINE) **JCR**, 2022.

### **Resumos em congressos**

I Webinário do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

Título do trabalho: Argilas em Catálise

Tipo de apresentação: oral

Ano: 2020

XXVII Congreso Ibero-Americano de Catálisis.

Título do trabalho: Bentonite-based Co catalysts for direct methane decomposition

Tipo de apresentação: pôster

Ano: 2020

20º Congresso Brasileiro de Catálise.

Título do trabalho: Síntese e caracterização de catalisadores à base de Ni suportados em bentonita sódica - Decomposição do metano.

Tipo de apresentação: oral

Ano: 2019.

V Simpósio Nordestino de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia.

Título do trabalho: Obtenção de H<sub>2</sub> e carbono ordenado na decomposição catalítica do metano utilizando catalisador de Ni suportado em bentonita.

Tipo de apresentação: pôster

Ano: 2019.

## REFERÊNCIAS

- ABD EL-HAFIZ, Dalia R.; EL-TEMAMY, Seham A.; EBIAD, Mohamed A.; EL-SALAMONY, Radwa A.; GHONIEM, Salwa A.; EL NAGGAR, Ahmed M. A.; GENDY, Tahani S. Novel LaNi intercalated Egyptian bentonite clay for direct conversion of methane using CO<sub>2</sub> as soft oxidant. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 45, n. 16, p. 9783–9794, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.02.010.
- AID, Asma; ANDREI, Radu Dorin; AMOKRANE, Samira; CAMMARANO, Claudia; NIBOU, Djamel; HULEA, Vasile. Ni-exchanged cationic clays as novel heterogeneous catalysts for selective ethylene oligomerization. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 146, p. 432–438, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.06.034. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.06.034>.
- AKRI, Mohcin; ACHAK, Ouafae; GRANGER, Pascal; WANG, Sheng; BATIOT-DUPEYRAT, Catherine; CHAFIK, Tarik. Autothermal reforming of model purified biogas using an extruded honeycomb monolith: A new catalyst based on nickel incorporated illite clay promoted with MgO. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 171, p. 377–389, 2018. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.09.251.
- AL-FATESH, A. S.; FAKEEHA, A. H.; KHAN, W. U.; IBRAHIM, A. A.; HE, Songbo; SESHAN, K. Production of hydrogen by catalytic methane decomposition over alumina supported mono-, bi- and tri-metallic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 41, n. 48, p. 22932–22940, 2016. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.09.027. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.027>.
- ALABARSE, Frederico Gil; CONCEIÇÃO, Rommulo Vieira; BALZARETTI, Naira Maria; SCHENATO, Flávia; XAVIER, Ana Maria. In-situ FTIR analyses of bentonite under high-pressure. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 51, n. 1–2, p. 202–208, 2011. DOI: 10.1016/j.clay.2010.11.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.11.017>.
- ALVES, Luís; PEREIRA, Vítor; LAGARTEIRA, Tiago; MENDES, Adélio. Catalytic methane decomposition to boost the energy transition: Scientific and technological advancements. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 137, n. October 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110465.
- AMAYA, Jahaziel; SUAREZ, Natalia; MORENO, Andrés; MORENO, Sonia; MOLINA, Rafael. Mo or W Catalysts promoted with Ni or Co supported on modified bentonite for decane hydroconversion. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 44, n. 7, p. 2966–2979, 2020. DOI: 10.1039/c9nj04878b.
- AQEL, Ahmad; EL-NOUR, Kholoud M. M. Abo.; AMMAR, Reda A. A.; AL-WARTHAN, Abdulrahman. Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.08.022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>.
- ASHIK, U. P. M.; WAN DAUD, W. M. A.; HAYASHI, Jun ichiro. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 76, n. September 2016, p. 743–767, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.088.
- ASHOK, Jangam; SUBRAHMANYAM, Machiraju; VENUGOPAL, Akula. Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2704–2713, 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.028.
- AWAD, Abdelrahman M.; SHAIKH, Shifa M. R.; JALAB, Rem; GULIED, Mona H.; NASSER,

Mustafa S.; BENAMOR, Abdelbaki; ADHAM, Samer. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 228, n. June, p. 115719, 2019. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115719. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115719>.

AWADALLAH, Ahmed E.; ABOUL-ENEIN, Ateyya A.; ABOUL-GHEIT, Ahmed K. Effect of progressive Co loading on commercial Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for natural gas decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen production and carbon nanotubes. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 77, p. 143–151, 2014. DOI: 10.1016/j.enconman.2013.09.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.09.017>.

AWADALLAH, Ahmed E.; ABOUL-ENEIN, Ateyya A.; KANDIL, Usama F.; TAHA, Mahmoud Reda. Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 191, n. January, p. 75–85, 2017. a. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.007.

AWADALLAH, Ahmed E.; ABOUL-ENEIN, Ateyya A.; KANDIL, Usama F.; TAHA, Mahmoud Reda. Facile and large-scale synthesis of high quality few-layered graphene nano-platelets via methane decomposition over unsupported iron family catalysts. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 191, n. January, p. 75–85, 2017. b. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.01.007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.007>.

BAKER, R. T. K. Catalytic Growth. **Carbon**, [S. l.], v. 27, n. 3, p. 315–323, 1989.

BARAKA, S.; BOUEARAN, K.; CANER, L.; FONTAINE, C.; EPRON, F.; BRAHMI, R.; BION, N. Catalytic performances of natural Ni-bearing clay minerals for production of syngas from dry reforming of methane. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, [S. l.], v. 52, n. August, p. 101696, 2021. DOI: 10.1016/j.jcou.2021.101696. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101696>.

BAYAT, Nima; REZAEI, Mehran; MESHKANI, Fereshteh. Methane dissociation to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon nanofiber over. **Fuel**, [S. l.], v. 195, p. 88–96, 2017. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.01.039. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.039>.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. **Handbook of Clay Science**. First edit ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 2006. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-clay-science/bergaya/978-0-08-044183-2>.

BERGAYA, Faiza; LAGALY, Gerhard. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 19, n. 1–6, p. 1–3, 2001. DOI: 10.1016/s0169-1317(01)00063-1.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. STRUCTURES AND MINERALOGY OF CLAY MINERALS. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (org.). **Handbook of Clay Science**. First ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2006. p. 1224.

BUSCA, Guido. The surface of transitional aluminas: A critical review. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 226, p. 2–13, 2014. DOI: 10.1016/j.cattod.2013.08.003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.08.003>.

CASELL, Alan M.; RAYMAKERS, Jeffrey A.; KONG, Jing; DAI, Hongjie. Large Scale CVD Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, [S. l.], v. 103, n. 31, p. 6484–6492, 1999. DOI: 10.1021/jp990957s.

CHEN, De; CHRISTENSEN, Kjersti O.; OCHOA-FERNÁNDEZ, Ester; YU, Zhixin; TØT DAL, Bård; LATORRE, Nieves; MONZÓN, Antonio; HOLMEN, Anders. Synthesis of carbon nanofibers: Effects of Ni crystal size during methane decomposition. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 229, n. 1, p.

82–96, 2005. DOI: 10.1016/j.jcat.2004.10.017.

CHEN, Lei; WANG, Shuo; YU, Qianqian; TOPHAM, Paul D.; CHEN, Changzhong; WANG, Linge. A comprehensive review of electrospinning block copolymers. **Soft Matter**, [S. l.], v. 15, n. 12, p. 2490–2510, 2019. DOI: 10.1039/c8sm02484g.

CHEN, Ye et al. High catalytic performance of the Al-promoted Ni/Palygorskite catalysts for dry reforming of methane. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 188, n. February, 2020. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105498.

CHIN, Chee Lung; AHMAD, Zainal Arifin; SOW, Sew Seng. Relationship between the thermal behaviour of the clays and their mineralogical and chemical composition: Example of Ipoh, Kuala Rompin and Mersing (Malaysia). **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 143, p. 327–335, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.03.037. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.03.037>.

DAI, Hui; YU, Peixin; LIU, Hongsheng; XIONG, Siqi; XIAO, Xin; DENG, Jie; HUANG, Lihong. Ni-Based catalysts supported on natural clay of attapulgite applied in the dry reforming of methane reaction. **New Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 44, n. 37, p. 16101–16109, 2020. DOI: 10.1039/d0nj03069d.

DAROUGHEGI MOFRAD, Bahareh; HAYATI-ASHTIANI, Majid; REZAEI, Mehran. Preparation of pillared nanoporous bentonite and its application as catalyst support in dry reforming reaction. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 1–11, 2018. DOI: 10.1002/apj.2188. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/apj.2188>.

DAROUGHEGI MOFRAD, Bahareh; REZAEI, Mehran; HAYATI-ASHTIANI, Majid. Preparation and characterization of Ni catalysts supported on pillared nanoporous bentonite powders for dry reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 50, p. 27429–27444, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.194. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.194>.

DAZA, Carlos Enrique; GAMBA, Oscar A.; HERNÁNDEZ, Yesid; CENTENO, Miguel A.; MONDRAGÓN, Fanor; MORENO, Sonia; MOLINA, Rafael. High-Stable Mesoporous Ni-Ce/Clay Catalysts for Syngas Production. **Catalysis Letters**, [S. l.], v. 141, n. 7, p. 1037–1046, 2011. DOI: 10.1007/s10562-011-0579-1.

DAZA, Carlos Enrique; KIENNEMANN, Alain; MORENO, Sonia; MOLINA, Rafael. Dry reforming of methane using Ni-Ce catalysts supported on a modified mineral clay. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 364, n. 1–2, p. 65–74, 2009. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.05.029.

DEMIRCI, Umit B.; MIELE, Philippe. Overview of the relative greenness of the main hydrogen production processes. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 52, p. 1–10, 2013. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.03.025.

DIPU, Arnoldus Lambertus. Methane decomposition into CO<sub>x</sub>-free hydrogen over a Ni-based catalyst: An overview. **International Journal of Energy Research**, [S. l.], v. 45, n. 7, p. 9858–9877, 2021. DOI: 10.1002/er.6541.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Hidrogênio Turquesa: Produção a partir da pirólise do gás natural**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/>.

ERDOGAN, Berna; ARBAG, Huseyin; YASYERLI, Nail. SBA-15 supported mesoporous Ni and Co catalysts with high coke resistance for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 3, p. 1396–1405, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.11.127. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.127>.

ESMIZADEH, Elnaz; YOUSEFI, Ali Akbar; NADERI, Ghasem; MILONE, Candida. Drastic increase in catalyst productivity of nanoclay-supported CVD-grown carbon nanotubes by organo-modification. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 118, p. 248–257, 2015. DOI: 10.1016/j.clay.2015.06.022.

FAKEEHA, Anis Hamza; KHAN, Wasim Ullah; AL-FATESH, Ahmed Sadeq; ABASAEED, Ahmed Elhag; NAEEM, Muhammad Awais. Production of hydrogen and carbon nanofibers from methane over Ni-Co-Al catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 1774–1781, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.011>.

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

GAC, Wojciech; ZAWADZKI, Witold; SŁOWIK, Grzegorz; SIENKIEWICZ, Andrzej; KIERYS, Agnieszka. Nickel catalysts supported on silica microspheres for CO<sub>2</sub> methanation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 272, n. May, p. 79–91, 2018. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.06.022.

GAMBA, Oscar; MORENO, Sonia; MOLINA, Rafael. Catalytic performance of Ni-Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 2, p. 1540–1550, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.096.

GARCÍA-SANCHO, C.; GUIL-LÓPEZ, R.; SEBASTIÁN-LÓPEZ, A.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Hydrogen production by methane decomposition: A comparative study of supported and bulk ex-hydrotalcite mixed oxide catalysts with Ni, Mg and Al. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 43, n. 20, p. 9607–9621, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.04.021.

GOPAL MISHRA, Braja; RANGA RAO, G. Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 70, n. 1–3, p. 43–50, 2004. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.02.018.

GUBERNAT, Maciej; ZAMBRZYCKI, Marcel. Catalytic activity of K10 montmorillonite in the chemical vapor deposition of multi-wall carbon nanotubes from methane. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 211, p. 106178, 2021. DOI: 10.1016/j.clay.2021.106178. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106178>.

GUEVARA, J. C. et al. Ni/Ce-MCM-41 mesostructured catalysts for simultaneous production of hydrogen and nanocarbon via methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 8, p. 3509–3521, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.068.

GUGGENHEIM, Stephen et al. Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. **Clays and Clay Minerals**, [S. l.], v. 43, n. 2, p. 255–256, 1995. DOI: 10.1346/CCMN.1995.0430213.

GUO, Zhanglong; ZHENG, Jia'E E.; LIU, Yan; CHU, Wei. Insight into the role of metal/oxide interaction and Ni availabilities on NiAl mixed metal oxide catalysts for methane decomposition. **Applied Catalysis A: General**, [S. l.], v. 555, p. 1–11, 2018. DOI: 10.1016/j.apcata.2018.01.031. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.031>.

HAJIKHANI, Mehdi; LIN, Mengshi. A review on designing nanofibers with high porous and rough surface via electrospinning technology for rapid detection of food quality and safety attributes. **Trends in Food Science and Technology**, [S. l.], v. 128, n. July, p. 118–128, 2022. DOI: 10.1016/j.tifs.2022.08.003. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2022.08.003>.

HAMBALI, Hambali Umar; JALIL, Aishah Abdul; ABDULRASHEED, Abdulrahman A.; SIANG, Tan Ji; GAMBO, Yahya; UMAR, Ahmad Abulfathi. Zeolite and clay based catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], 2022. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.12.214. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.214>.

HELLER-KALLAI, L. Thermally Modified Clay Minerals. In: BERGAYA, F.; LAGALY, G. (org.). **Developments in Clay Science**. Second ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Ltd., 2013. v. 5. DOI: 10.1016/B978-0-08-098258-8.00014-6.

HENAO, W.; CAZAÑA, F.; TARIFA, P.; ROMEO, E.; LATORRE, N.; SEBASTIAN, V.; DELGADO, J. J.; MONZÓN, A. Selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane using Co-Cu/cellulose derived carbon catalysts: A comprehensive kinetic study. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 404, n. June 2020, 2021. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126103.

HOLMEN, Anders; OLSVIK, Ola; ROKSTAD, O. A. Pyrolysis of natural gas: chemistry and process concepts. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 42, n. 2–3, p. 249–267, 1995. DOI: 10.1016/0378-3820(94)00109-7.

I. M. AL-RISHEQ, Dana; SHAIKH, Shifa M. R.; NASSER, Mustafa S.; ALMOMANI, Fares; HUSSEIN, Ibelwaleed A.; HASSAN, Mohammad K. Influence of combined natural deep eutectic solvent and polyacrylamide on the flocculation and rheological behaviors of bentonite dispersion. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 293, n. April, p. 121109, 2022. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121109. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121109>.

JIANG, Yuexiu; HUANG, Tongxia; DONG, Lihui; QIN, Zuzeng; JI, Hongbing. Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO<sub>2</sub> methanation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 26, n. 11, p. 2361–2367, 2018. DOI: 10.1016/j.cjche.2018.03.029. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.03.029>.

JIANG, Yuexiu; LI, Xiliang; QIN, Zuzeng; JI, Hongbing. Preparation of Ni/bentonite catalyst and its applications in the catalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 24, n. 9, p. 1195–1200, 2016. DOI: 10.1016/j.cjche.2016.04.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.04.030>.

LAGALY, G. Colloid Clay Science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. (org.). **Handbook of Clay Science**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier Ltd, 2006. p. 141–245.

LANDI, Brian J.; GANTER, Matthew J.; CRESS, Cory D.; DILEO, Roberta A.; RAFFAELLE, Ryne P. Carbon nanotubes for lithium ion batteries. **Energy and Environmental Science**, [S. l.], v. 2, n. 6, p. 638–654, 2009. DOI: 10.1039/b904116h.

LI, Yongdan; LI, Douxing; WANG, Gaowei. Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 162, n. 1, p. 1–48, 2011. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.12.042. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.12.042>.

LIU, H.; DA COSTA, P.; HADJ TAIEF, H. Bel; BENZINA, M.; GÁLVEZ, M. E. Mg-promotion of Ni natural clay-supported catalysts for dry reforming of methane. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 35, p. 19627–19634, 2018. a. DOI: 10.1039/c8ra02615g.

LIU, Hongrui; DA COSTA, Patrick; HADJ TAIEF, Haithem Bel; BENZINA, Mourad; GÁLVEZ, Maria Elena. Ceria and zirconia modified natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 42, n. 37, p. 23508–23516, 2017. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.01.075.

LIU, Hongrui; HADJLTAIEF, Haithem Bel; BENZINA, Mourad; GÁLVEZ, Maria Elena; DA COSTA, Patrick. Natural clay based nickel catalysts for dry reforming of methane: On the effect of support promotion (La, Al, Mn). **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 1, p. 246–255, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.004.

LIU, Hongrui; YAO, Lu; HADJ TAIEF, Haithem Bel; BENZINA, Mourad; DA COSTA, Patrick; GÁLVEZ, Maria Elena. Natural clay-based Ni-catalysts for dry reforming of methane at moderate temperatures. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 306, p. 51–57, 2018. b. DOI: 10.1016/j.cattod.2016.12.017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.12.017>.

LOPES, Christian Witee; RIGOTI, Eduardo; ARAÚJO, Maria José G. De; PERGHER, Sibebe. **Carbonos Porosos: o que são e para que servem?** 1. ed. Natal, RN: Caule de Papiro/ EDUFRN, 2020.

LU, Xiaopeng et al. VOx promoted Ni catalysts supported on the modified bentonite for CO and CO<sub>2</sub> methanation. **Fuel Processing Technology**, [S. l.], v. 135, p. 34–46, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.10.009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.10.009>.

MAHAJAN, Amit; KINGON, Angus; KUKOVECZ, Ákos; KONYA, Zoltan; VILARINHO, Paula M. Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. **Materials Letters**, [S. l.], v. 90, p. 165–168, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.08.120.

MANAWI, Yehia M.; IHSANULLAH; SAMARA, Ayman; AL-ANSARI, Tareq; ATIEH, Muataz A. A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method. **Materials**, [S. l.], v. 11, n. 5, 2018. DOI: 10.3390/ma11050822.

MICHOT, L. J.; VILLIÉRAS, F. Surface Area and Porosity. In: **Handbook of Clay Science**. 1. ed. [s.l.]: Elsevier, 2006. p. 1248.

MNASRI-GHNIMI, S.; FRINI-SRASRA, N. Promoting effect of cerium on the characteristic and catalytic activity of Al, Zr, and Al-Zr pillared clay. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 88–89, p. 214–220, 2014. DOI: 10.1016/j.clay.2013.10.030. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.030>.

MUKHERJEE, Swapna; GHOSH, Bhaskar. **The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment**. Dordrecht, The Netherlands: Springer, 2013. DOI: 10.1007/978-94-007-6683-9.

MUÑOZ, Helir Joseph; BLANCO, Carolina; GIL, Antonio; VICENTE, Miguel ángel; GALEANO, Luis Alejandro. Preparation of Al/Fe-pillared clays: Effect of the starting mineral. **Materials**, [S. l.], v. 10, n. 12, p. 1–18, 2017. DOI: 10.3390/ma10121364.

MURRAY, H. H. **Applied Clay Mineralogy: Occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskite sepiolite, and common clays**. [s.l.]: Elsevier Science, 2006.

MUSAMALI, Ronald; ISA, Yusuf Makarfi. A novel catalyst system for methane decomposition. **International Journal of Energy Research**, [S. l.], v. 42, n. 14, p. 4372–4382, 2018. DOI: 10.1002/er.4175.

NEAMAN, Alexander; PELLETIER, Manuel; VILLIERAS, Frederic. The effects of exchanged cation, compression, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 153–168, 2003. DOI: 10.1016/S0169-1317(02)00146-1.

NEPPALLI, Ramesh; WANJALE, Santosh; BIRAJDAR, Mallinath; CAUSIN, Valerio. The effect of

clay and of electrospinning on the polymorphism, structure and morphology of poly(vinylidene fluoride). **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 49, n. 1, p. 90–99, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2012.09.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.09.023>.

NISHII, Haruki; MIYAMOTO, Dai; UMEDA, Yoshito; HAMAGUCHI, Hiroaki; SUZUKI, Masashi; TANIMOTO, Tsuyoshi; HARIGAI, Toru; TAKIKAWA, Hirofumi; SUDA, Yoshiyuki. Catalytic activity of several carbons with different structures for methane decomposition and by-produced carbons. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 473, n. May 2018, p. 291–297, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.12.073.

NITANAN, Todsapon; OPANASOPIT, Praneet; AKKARAMONGKOLPORN, Prasert; ROJANARATA, Theerasak; NGAWHIRUNPAT, Tanasait; SUPAPHOL, Pitt. Effects of processing parameters on morphology of electrospun polystyrene nanofibers. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 173–181, 2012. DOI: 10.1007/s11814-011-0167-5.

OSMAN, Ahmed I.; ABU-DAHRIEH, Jehad K.; ROONEY, David W.; HALAWY, Samih A.; MOHAMED, Mohamed A.; ABDELKADER, Adel. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S. l.], v. 127, p. 307–315, 2012. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.08.033. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.033>.

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

PERGHER, Sibebe B. C.; DETONI, Chaline; MIGNONI, Marcelo L. **Materiais Laminares Pilarizados: preparação, caracterização, propriedades e aplicações**. Erechim, RS: EDIFAPES, 2005.

PINILLA, J. L.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; PALACIOS, J. M. Parametric study of the decomposition of methane using a NiCu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 18, p. 9801–9809, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.10.008.

PUDUKUDY, Manoj; YAAKOB, Zahira. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO<sub>2</sub> microflakes. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 262, p. 1009–1021, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2014.10.077. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.077>.

QIAN, Jing Xia; CHEN, Tian Wen; ENAKONDA, Linga Reddy; LIU, Da Bin; MIGNANI, Gerard; BASSET, Jean Marie; ZHOU, Lu. Methane decomposition to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 45, n. 15, p. 7981–8001, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052>.

RAZA, Jehangeer et al. Methane decomposition for hydrogen production: A comprehensive review on catalyst selection and reactor systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 168, n. July, p. 112774, 2022. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112774. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112774>.

REDDY, P. Venkata Laxma; KIM, Ki Hyun; SONG, Hocheol. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH<sub>4</sub> to value added products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 24, p. 578–585, 2013. DOI: 10.1016/j.rser.2013.03.035.

REN, Shi Biao; ZHANG, Sheng; ZHAO, Rong; WANG, Zhi-Cai; LEI, Zhi-Ping; PAN, Chun-Xiu; KANG, Shi-Gang; SHUI, Heng-Fu. Nanosheets of Ni/Clay as high efficient catalysts for hydrogenation of aromatics. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, [S. l.], v. 46, n. 2, p. 171–178, 2018. DOI: 10.1016/s1872-5813(18)30009-4. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(18\)30009-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(18)30009-4).

RODRIGUES, Andréia O.; ANGÉLICA, Rômulo S.; PAZ, P. A. Diferenciação catiônica de bentonitas por infravermelho: um estudo dos efeitos da hidratação dos cátions trocáveis. **Química Nova**, [S. l.], v. 44, n. 3, p. 272–277, 2021.

RUIZ-CORNEJO, Juan C.; SEBASTIÁN, David; LÁZARO, Maria J. Synthesis and applications of carbon nanofibers: A review. **Reviews in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 1–27, 2018. DOI: 10.1515/revce-2018-0021.

SAHOO, B.; PANDA, P. K.; RAMAKRISHNA, S. Electrospinning of functional ceramic nanofibers. **Open Ceramics**, [S. l.], v. 11, n. June, p. 100291, 2022. DOI: 10.1016/j.oceram.2022.100291. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.oceram.2022.100291>.

SAID, S.; MIKHAIL, S.; RIAD, M. Recent progress in preparations and applications of meso-porous alumina. **Materials Science for Energy Technologies**, [S. l.], v. 2, n. 2, p. 288–297, 2019. DOI: 10.1016/j.mset.2019.02.005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.02.005>.

SALLES, Fabrice; DOUILLARD, Jean Marc; DENOYEL, Renaud; BILDSTEIN, Olivier; JULLIEN, Michel; BEURROIES, Isabelle; VAN DAMME, Henri. Hydration sequence of swelling clays: Evolutions of specific surface area and hydration energy. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 333, n. 2, p. 510–522, 2009. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.02.018.

SARASWAT, Sushil Kumar; PANT, K. K. Ni-Cu-Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 21, p. 13352–13360, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.07.102. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.102>.

SCHOONHEYDT, Robert A. Relections on the material science o clay minerals. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 131, p. 107–112, 2016. DOI: 10.1016/j.clay.2015.12.005.

SCHWANKE, Anderson; SANTOS, Adriana Dos; SANTOS, Anne Gabriella; BIESEKI, Lindiane; SOUZA, Luiz Di; CAMPOS, Paulo; PERGHER, Sibebe. **Materiais Mesoporos: um caminho acessível**. 1. ed. Natal, RN: EDUFRN, 2016.

SHAH, L. A.; VALENZUELA, M. G. S.; FAROOQ, M.; KHATTAK, S. A.; DÍAZ, F. R. V. Influence of preparation methods on textural properties of purified bentonite .pdf. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 162, p. 155–164, 2018. a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.06.001>.

SHAH, Liaqat Ali; FAROOQ, Muhammad; CARVALHO, Flavio M. S.; DA SILVA VALENZUELA, Maria das Graça; VALENZUELA DÍAZ, Francisco Rolando. Investigation of Mineralogy and Porosity of Two Pakistani Bentonites and Its Corresponding Purified Bentonites. **Arabian Journal for Science and Engineering**, [S. l.], v. 43, n. 1, p. 373–382, 2018. b. DOI: 10.1007/s13369-017-2604-1.

SHAIKH, Shifa M. R.; NASSER, Mustafa S.; HUSSEIN, Ibelwaleed; BENAMOR, Abdelbaki; ONAIZI, Sagheer A.; QIBLAWEY, Hazim. Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 187, p. 137–161, 2017. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.06.050. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.06.050>.

SHI, Zemin; WAN, Chunsheng; HUANG, Min; PAN, Jinhua; LUO, Ruizhi; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Characterization and catalytic behavior of hydrotalcite-derived Ni–Al catalysts for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 45, n. 35, p. 17299–17310, 2020. a. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.141. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.141>.

SHI, Zemin; WAN, Chunsheng; HUANG, Min; PAN, Jinhua; LUO, Ruizhi; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Characterization and catalytic behavior of hydrotalcite-derived Ni–Al catalysts for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 45, n. 35, p. 17299–17310, 2020. b. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.141. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319920315445>.

SIKANDER, Umair; SAMSUDIN, Mohamad Fakhrol; SUFIAN, Suriati; KUSHAARI, Ku Zilati; KAIT, Chong Fai; NAQVI, Salman Raza; CHEN, Wei Hsin. Tailored hydrotalcite-based Mg-Ni-Al catalyst for hydrogen production via methane decomposition: Effect of nickel concentration and spinel-like structures. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 44, n. 28, p. 14424–14433, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.224.

SING, K. S. W.; EVERET, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems — with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, [*S. l.*], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>.

STEUDEL, Annett. **Selection strategy and modification of layer silicates for technical applications**. [s.l: s.n.]. v. 36

TAKENAKA, Sakae; ISHIDA, Minoru; SERIZAWA, Michio; TANABE, Eishi; OTSUKA, Kiyoshi. Formation of carbon nanofibers and carbon nanotubes through methane decomposition over supported cobalt catalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, [*S. l.*], v. 108, n. 31, p. 11464–11472, 2004. DOI: 10.1021/jp048827t.

TAKENAKA, Sakae; KOBAYASHI, Shoji; OGIHARA, Hitoshi; OTSUKA, Kiyoshi. Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. **Journal of Catalysis**, [*S. l.*], v. 217, n. 1, p. 79–87, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00185-9.

TAKENAKA, Sakae; OGIHARA, Hitoshi; YAMANAKA, Ichiro; OTSUKA, Kiyoshi. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: Effects of the supports on the catalytic lifetime. **Applied Catalysis A: General**, [*S. l.*], v. 217, n. 1–2, p. 101–110, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00593-2.

TAN, Siew Mei; TEOH, Xin Yi; LE HWANG, Jia; KHONG, Zhao Peng; SEJARE, Rana; ALMASHHADANI, Abdulsalam Q.; ASSI, Reem Abou; CHAN, Siok Yee. Electrospinning and its potential in fabricating pharmaceutical dosage form. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, [*S. l.*], v. 76, p. 103761, 2022. DOI: 10.1016/j.oceram.2022.100291.

TORRES, D.; PINILLA, J. L.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; SUELVE, I. Hydrogen and multiwall carbon nanotubes production by catalytic decomposition of methane: Thermogravimetric analysis and scaling-up of Fe-Mo catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [*S. l.*], v. 39, n. 8, p. 3698–3709, 2014. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.12.127.

URDIANA, G.; VALDEZ, R.; LASTRA, G.; VALENZUELA, M.; OLIVAS, A. Production of hydrogen and carbon nanomaterials using transition metal catalysts through methane decomposition. **Materials Letters**, [*S. l.*], v. 217, p. 9–12, 2018. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.01.033. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.033>.

UYAR, Tamer; BESENBACHER, Flemming. Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. **Polymer**, *[S. l.]*, v. 49, n. 24, p. 5336–5343, 2008. DOI: 10.1016/j.polymer.2008.09.025. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.025>.

VELDE, B. **Introduction to Clay Minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance**. [s.l.] : Chapman & Hall, 1992. DOI: 10.1007/978-94-011-2368-6.

WAN, Chunsheng; SHI, Zemin; HUANG, Min; PAN, Jinhua; LUO, Ruizhi; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Influence of alloying on the catalytic performance of Ni–Al catalyst prepared from hydrotalcite-like compounds for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, *[S. l.]*, v. 46, n. 5, p. 3833–3846, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.186. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.186>.

WANG, Bingwen; ALBARRACÍN-SUAZO, Sandra; PAGÁN-TORRES, Yomaira; NIKOLLA, Eranda. Advances in methane conversion processes. **Catalysis Today**, *[S. l.]*, v. 285, p. 147–158, 2017. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.01.023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.023>.

WANG, Hong; REN, Fang; LIU, Changchang; SI, Rongmei; YU, Dingshan; PFEFFERLE, Lisa D.; HALLER, Gary L.; CHEN, Yuan. CoSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for selective synthesis of (9, 8) single-walled carbon nanotubes: Effect of catalyst calcination. **Journal of Catalysis**, *[S. l.]*, v. 300, p. 91–101, 2013. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.032>.

WEI, Yuexing; SONG, Min; YU, Lei; MENG, Fanyue; XIAO, Jun. Hydroxyl-promoter on hydrated Ni-(Mg, Si) attapulgite with high metal sintering resistance for biomass derived gas reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, *[S. l.]*, v. 44, n. 36, p. 20056–20067, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.049. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.049>.

XIE, Xianmei; LI, Zheng; LI, Baoru; WU, Xu; AN, Xia. Novel catalyst PTMA-PILC: structural properties and catalytic performance for the bioethanol dehydration to ethylene. **RSC Advances**, *[S. l.]*, v. 1, 2013.

XU, Leilei; SONG, Huanling; CHOU, Lingjun. Facile synthesis of nano-crystalline alpha-alumina at low temperature via an absolute ethanol sol-gel strategy. **Materials Chemistry and Physics**, *[S. l.]*, v. 132, n. 2–3, p. 1071–1076, 2012. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.12.069. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.12.069>.

YAHYAZADEH, Arash; KHOSHANDAM, Behnam. Carbon nanotube synthesis via the catalytic chemical vapor deposition of methane in the presence of iron, molybdenum, and iron–molybdenum alloy thin layer catalysts. **Results in Physics**, *[S. l.]*, v. 7, p. 3826–3837, 2017. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.10.001. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.10.001>.

YAN, Qiangu; KETELBOETER, Timothy; CAI, Zhiyong. Production of CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen and Few-Layer Graphene Nanoplatelets by Catalytic Decomposition of Methane over Ni-Lignin-Derived Nanoparticles. **Molecules**, *[S. l.]*, v. 27, n. 2, 2022. DOI: 10.3390/molecules27020503.

YAN, Yibo; MIAO, Jianwei; YANG, Zhihong; XIAO, Fang Xing; YANG, Hong Bin; LIU, Bin; YANG, Yanhui. Carbon nanotube catalysts: Recent advances in synthesis, characterization and applications. **Chemical Society Reviews**, *[S. l.]*, v. 44, n. 10, p. 3295–3346, 2015. DOI: 10.1039/c4cs00492b.

ZAVAGLIA, Raffaele; GUIGO, Nathanael; SBIRRAZZUOLI, Nicolas; MIJA, Alice; VINCENT, Luc. Complex kinetic pathway of furfuryl alcohol polymerization catalyzed by green montmorillonite clays. **Journal of Physical Chemistry B**, *[S. l.]*, v. 116, n. 28, p. 8259–8268, 2012. DOI:

10.1021/jp301439q.

ZHANG, Feng; HOU, Peng Xiang; LIU, Chang; CHENG, Hui Ming. Epitaxial growth of single-wall carbon nanotubes. **Carbon**, [*S. l.*], v. 102, p. 181–197, 2016. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.02.029. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.029>.

ZHANG, Rongbin; GUO, Guixin; GAO, Ying; WANG, Liang; ZHANG, Ning; CAI, Jianxin. Compared study on the bentonite supported nickel based catalysts materials. **Materials Letters**, [*S. l.*], v. 113, p. 146–148, 2013. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.09.019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2013.09.019>.

ZHANG, Wenjing; LI, Martin K. S.; WANG, Rujie; YUE, Po Lock; GAO, Ping. Preparation of Stable Exfoliated Pt-Clay Nanocatalyst. **Langmuir**, [*S. l.*], v. 25, n. 14, p. 8226–8234, 2009. DOI: 10.1021/la900416v.

ZHAO, Yan-Li; STODDART, J. Fraser. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, [*S. l.*], v. 42, n. 8, p. 1161–1171, 2009. DOI: 10.1002/9780470660188.ch1.

ZHU, Ting Ting; ZHOU, Chun Hui; KABWE, Freeman Bwalya; WU, Qi Qi; LI, Chun Sheng; ZHANG, Jun Rui. Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. **Applied Clay Science**, [*S. l.*], v. 169, n. January 2018, p. 48–66, 2019. DOI: 10.1016/j.clay.2018.12.006.

## ANEXO 1

Para realização dos cálculos foi necessário adotar algumas siglas para facilitar a escrita e a leitura. Segue abaixo as siglas com seus respectivos significados:

- AICat (mg)** - massa inicial de catalisador utilizada na reação;  
**Teor Ni<sup>0</sup>** - percentual de níquel reduzido após pré-tratamento do catalisador;  
**Ni<sup>0</sup> (mg)** - massa de níquel reduzido após pré-tratamento do catalisador;  
**Aliq. (mg)** - massa da amostra do conjunto (resíduo + carbono) utilizada na análise TGA;  
**MC (%)** - percentual de massa de carbono na amostra;  
**MC (mg)** - massa de carbono na amostra;  
**MRes (%)** - percentual de massa de resíduo na amostra após reação;  
**MRes (mg)** - massa de resíduo na amostra após reação;  
**MCReact (mg)** - massa de carbono fornecida na reação por meio do CH<sub>4</sub>;  
**Conj. (mg)** - massa do conjunto (resíduo + carbono) após a adsorção;  
**Z (mg)** - massa de oxigênio (presente) no NiO perdida na redução do Ni;  
**X (mg)** - massa de carbono adsorvido por 50 mg de catalisador;  
**Rendimento em materiais carbonáceos (%)** - razão entre C<sub>adsorvido</sub> e C<sub>fornecido</sub>  
**MHReact (mg)** - massa de hidrogênio fornecida na reação por meio do CH<sub>4</sub>;  
**Y (mg)** - massa de hidrogênio livre produzida;

i. Redução *in situ*:

Amostras	Teor Ni <sup>0</sup> (%)*	Ni <sup>0</sup> (mg)	Massa do catalisador após redução (mg)
BSI-500	-	-	50 - Z
5NiBSI	45,46	1,069	50 - Z
10NiBSI	32,45	1,439	50 - Z
20NiBSI	46,60	3,715	50 - Z
20Ni-BSI-EC	41,64	3,319	50 - Z
5Ni-BSI500	25,98	0,611	50 - Z
10Ni-BSI500	42,70	1,894	50 - Z
20Ni-BSI500	56,10	4,473	50 - Z
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74,20	1,744	50 - Z

10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90,00	3,992	50 - Z
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,60	7,621	50 - Z

\* Percentual obtido a partir da integração da área até temperatura de redução, 500 °C, em relação a área total sob as curvas, sendo a área total atribuída a 100% do óxido de níquel reduzido.

- Para o cálculo do teor de Ni<sup>0</sup> (mg) no catalisador:

$$\text{Ni}^0(\text{mg}) = \text{teor Ni}^0 \times \text{massa de Ni em AICat (mg)} \quad \text{Equação 0-1}$$

ii. Dados obtidos a partir da análise termogravimétrica:

Os dados da análise termogravimétrica forneceram os percentuais de perda de massa de carbono oxidado e a partir destes foi possível estimar a massa de carbono depositado no leito catalítico e a porcentagem de massa de resíduo na amostra. Em seguida, foi calculada rendimento em materiais carbonáceos (%).

Catalisadores	Aliq. (mg)	MC (%) *	MC (mg)	MRes (%)	MRes (mg)
BSI-500	5,360	2,10	0,113	97,90	5,247
5NiBSI	5,375	5,94	0,319	94,06	5,056
10NiBSI	5,189	23,86	1,238	76,14	3,951
20NiBSI	5,334	29,62	1,580	70,38	3,754
20Ni-BSI-EC	5,902	19,11	1,128	80,89	4,774
5Ni-BSI500	5,908	15,39	0,909	84,61%	4,999
10Ni-BSI500	5,628	28,12	1,583	71,88%	4,045
20Ni-BSI500	4,970	27,66	1,374	72,35	3,596
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,742	6,66	0,316	93,34	4,426
10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,919	27,17	1,337	72,83	3,582
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,813	35,76	1,363	64,24	2,450

\* Obtido a partir das curvas TGA, Figura 5-20.

- Para o cálculo da massa de carbono, MC (mg):

$$\text{MC (mg)} = \text{MC (\%)} \times \text{Aliq (mg)} \quad \text{Equação 0-2}$$

- Para o cálculo da porcentagem de massa de resíduo, MRes (%):

$$\text{MRes (\%)} = 100 \% - \text{MC (\%)} \quad \text{Equação 0-3}$$

- Para o cálculo da massa de resíduo, MRes (mg):

$$\text{MRes (mg)} = \text{MRes (\%)} \times \text{Aliq (mg)} \quad \text{Equação 0-4}$$

- iii. Cálculos para o rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores quando reduzidos a 500 °C e testados na decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).

Catalisadores	MReact (mg)*	Pós-reação - Conj. (mg)**	Z (mg)	X (mg)	Rendimento em materiais carbonáceos (%)
BSI-500	28,021	50 - Z + X	0,000	1,073	3,83
5NiBSI	28,021	50 - Z + X	0,291	3,139	11,20
10NiBSI	28,021	50 - Z + X	0,392	15,546	55,48
20NiBSI	28,021	50 - Z + X	1,013	20,617	73,58
20Ni-BSI-EC	28,021	50 - Z + X	0,905	11,600	41,40
5Ni-BSI500	28,021	50 - Z + X	0,166	9,064	32,35
10Ni-BSI500	28,021	50 - Z + X	0,516	19,358	69,09
20Ni-BSI500	28,021	50 - Z + X	1,219	18,647	66,55
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,021	50 - Z + X	0,475	3,533	12,61
10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,021	50 - Z + X	1,088	18,250	65,13
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,021	50 - Z + X	2,077	26,676	95,20

\* Massa de carbono fornecida a partir a passagem de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (6:1 v/v) por 0,5 h em contato com o catalisador.

\*\* O conjunto corresponde a massa de catalisador utilizada para fazer a reação, 50 mg, menos a massa de oxigênio (presente) no NiO perdida na redução do Ni (coluna Z), mais a massa de carbono adsorvido (coluna X) no catalisador.

Em que Z e X são calculados a partir das seguintes formulas, respectivamente:

$$Z = \frac{MM_{\text{O}} \times \text{Ni}^0 \text{ (mg)}}{MM_{\text{Ni}}} \quad \text{Equação 0-5}$$

$$X = \frac{(\text{AICat} - Z) \times \text{MC} \text{ (\%)}}{M_{\text{Res}} \text{ (\%)}} \quad \text{Equação 0-6}$$

em que:

$MM_{\text{O}}$  = massa molar do oxigênio (15,999 g.mol<sup>-1</sup>);

$MM_{\text{Ni}}$  = massa molar do níquel (58,6934 g.mol<sup>-1</sup>).

O rendimento em materiais carbonáceos foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Rendimento em materiais carbonáceos (\%)} = \frac{X}{M_{\text{CReact}} \text{ (mg)}} \quad \text{Equação 0-7}$$

Para obter a massa de carbono fornecida,  $M_{\text{CReact}}$ , considerou-se que o volume de metano utilizado durante a reação foi de 0,15 L L (0,005 L.min<sup>-1</sup> de CH<sub>4</sub> × 30 min), a pressão, P, igual a 0,9886923 atm, R, a constante dos gases, igual a 0,082057459 L.atm.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> e a temperatura de reação, T, igual a 773,15 K (500 °C). Em seguida esses dados foram aplicados na equação ideal dos gases, para obtenção do número de mols de metano (n), Equação 0-8, para logo após ser calculada a massa de metano ( $m_{\text{CH}_4}$ ) inserida na reação, Equação 0-9:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Equação 0-8}$$

$$m_{\text{CH}_4} = n \times MM_{\text{CH}_4} \quad \text{Equação 0-9}$$

onde  $MM_{\text{CH}_4}$  = massa molar do metano (16,0419 g.mol<sup>-1</sup>).

Finalmente, encontra-se a  $M_{\text{CReact}}$  por intermédio da equação:

$$M_{\text{CReact}} = \frac{m_{\text{CH}_4} \times MM_{\text{C}}}{MM_{\text{CH}_4}} \quad \text{Equação 0-10}$$

em que  $MM_{\text{C}}$  = massa molar do carbono (12,0107 g.mol<sup>-1</sup>).

Os cálculos de rendimento em materiais carbonáceos referentes às reações de decomposição de metano a 500 °C com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) por 180 min e da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/ (v/v) por 240 min sobre os catalisadores à base de Ni ancorados em argila bentonita e alumina foram calculados seguindo o mesmo procedimento para as reações de DCM por 30 min. Foi considerado que as massas de carbono fornecida por meio do metano durante 180 min e 240 min de reação catalítica foram de 168,1560 mg e de 784,7228 mg, respectivamente. Para os catalisadores à base de cobalto ancorado em argila bentonita testados na DCM por 30 min foram adotadas as mesmas fórmulas que as descritas acima para a estimativa do rendimento em materiais carbonáceos.

A partir dos dados de TGA e dos cálculos feitos para obtenção do rendimento de materiais carbonáceos, foi estimada a produção quantitativa do hidrogênio levando em consideração a estequiometria da reação de decomposição de metano. A produção de hidrogênio foi estimada a partir da Equação 2.

$$H_2(\text{mg}) = \frac{4 \times MM_H \times \text{massa de carbono adsorvido (mg)}}{MM_C} \quad \text{Equação 0-11}$$

em que  $MM_H$  = massa molar do hidrogênio (1,0078 g.mol<sup>-1</sup>) e  $MM_C$  = massa molar do carbono 12,0107 g.mol<sup>-1</sup>).

A massa de hidrogênio fornecida,  $MH_{\text{React}}$ , foi calculada da seguinte forma:

$$H_2(\text{mg}) = \frac{MC_{\text{React}}(\text{mg}) \times 4 \times MM_H}{MM_C} \quad \text{Equação 0-12}$$

O rendimento de hidrogênio foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Rendimento de } H_2 (\%) = \frac{Y}{MH_{\text{React}}(\text{mg})} \quad \text{Equação 0-13}$$

em que Y corresponde ao hidrogênio livre produzido.

- iv. Cálculos para produção e rendimento de hidrogênio dos catalisadores quando reduzidos a 500 °C e testados na decomposição do metano a 500 °C por 30 min com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v).

<b>Catalisadores</b>	<b>MHReact (mg)*</b>	<b>X (mg)</b>	<b>Produção de H<sub>2</sub> (mg)</b>	<b>Rendimento de H<sub>2</sub> (%)</b>
BSI-500	9,405	1,073	0,36	3,83
5NiBSI	9,405	3,139	1,05	11,20
10NiBSI	9,405	15,546	5,22	55,48
20NiBSI	9,405	20,617	6,92	73,58
20Ni-BSI-EC	9,405	11,600	3,89	41,40
5Ni-BSI500	9,405	9,064	3,04	32,35
10Ni-BSI500	9,405	19,358	6,50	69,09
20Ni-BSI500	9,405	18,647	6,26	66,55
5Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,405	3,533	1,19	12,61
10Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,405	18,250	6,13	65,13
20Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,405	26,676	8,95	95,20

\* Massa de hidrogênio fornecida a partir a passagem de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (6:1 v/v) por 0,5 h em contato com o catalisador.

Os rendimentos de hidrogênio referentes às reações de decomposição de metano a 500 °C com fluxo de 35 mL.min<sup>-1</sup> da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/6 (v/v) por 180 min e da mistura CH<sub>4</sub> /N<sub>2</sub> = 1/ (v/v) por 240 min sobre os catalisadores à base de Ni ancorados em argila bentonita e alumina foram calculados seguindo o mesmo procedimento para as reações de DCM por 30 min. As massas de hidrogênio fornecida por meio do metano durante 180 min e 240 min de reação catalítica foram de 56,4411 mg e de 263,3902 mg, respectivamente.