



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - PPGQB



FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA

Catalisadores a base de Ni e Fe ancorados em alumina e CeO₂ para decomposição do metano: Produção de hidrogênio e nanotubos de carbono

Maceió

2015

FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA

Catalisadores a base de Ni e Fe ancorados em alumina e CeO₂ para decomposição do metano: Produção de hidrogênio e nanotubos de carbono

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 Doutor em Ciências na área de Química Inorgânica e subárea de concentração em Química de Materiais.

Orientador(a): Prof^a. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida

Maceió,

2015

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S729c Souza, Felipe Thiago Caldeira de.
Catalisadores a base de Ni e Fe ancorados em alumina e CeO₂ para decomposição do metano: Produção de hidrogênio e nanotubos de carbono / Felipe Thiago Caldeira de Souza. – 2015.
154. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Rusiene Monteiro de Almeida.
Tese (doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-Graduação Em química e Biotecnologia. Maceió, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Decomposição catalítica - Metano. 2. Níquel. 3. Ferro. 4. Nanotubos de carbono. 5. Catalizadores metálicos. I. Título.

CDU: 542.927



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




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


FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando **Felipe Thiago Caldeira de Souza** intitulada: *“Catalisadores à base de Ni e Fe ancorados em alumina e CeO₂ para decomposição do metano: Produção de hidrogênio e nanotubos de carbono”*, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 21 de dezembro de 2015, às 14h, na Sala de Reuniões do IQB, na Universidade Federal de Alagoas.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a. Dr.^a. Ruziene Monteiro de Almeida
Orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)


Prof. Dr. Wander Gustavo Botero
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
(PPGQB/IQB/UFAL)


Prof.^a. Dr.^a. Camila Braga Dornelas
(PPGCF/ESENFAR/UFAL)


Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Fonseca
(IFAL)

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A Prof^a. Rusi, pela confiança na orientação, aprendizado e apoio demonstrado ao longo do mestrado e doutorado.

A Prof^a Simoni Meneghetti pela oportunidade de fazer parte do grupo de catálise e reatividade química e os ensinamentos aprendidos na disciplina catálise homogênea onde me despertou o interesse nessa área.

Ao prof. Mario Meneghetti pelas discussões sobre a catálise e sugestões nos andamentos no trabalho

A todos os colegas do grupo GCAR, especialmente Nereu Victor, Andreza Barros, Nilson, Marcos Antônio, que contribuíram na elaboração deste trabalho.

Ao colega Eid Cavalcante e Luis Carlos.

Ao Bruno e professor Osimar pela colaboração nas análises termogravimétricas.

Aos membros da banca pelas sugestões na elaboração deste trabalho.

Aos órgãos de fomento CNPQ e CAPES pelo suporte financeiro.

A Messias Caldeira e Maria José, que me ensinou a viver a vida com dignidade, iluminando nos caminhos obscuros com afeto e dedicação para que trilhasse sem medo e cheio de esperanças, se doando por inteiro e renunciando aos seus sonhos, para que, muitas vezes, pudéssemos realizar os nossos.

Jamais esquecerei a dedicação e os esforços para me proporcionar uma educação de qualidade!

A Luzia Dalila uma esposa maravilhosa, que sempre fala que tem muito orgulho e admiração por mim, porém, anjo eu que lhe admiro, pois você me ensinou....

“Viver e não ter a vergonha de ser feliz,
Cantar,
A beleza de ser um eterno aprendiz
Eu sei
Que a vida devia ser bem melhor e será,
Mas isso não impede que eu repita:
É bonita, é bonita e é bonita!”

A princesinha Maria Clara que com seu olhar, gestos e poucas palavras proporciona alegria e amor em nossas vidas.

Ao tio Rosevaldo Caldeira que contribui para que pudesse cursa o ensino médio em uma escola de qualidade.

“Todos caem, mas apenas os fracos continuam no chão”.

Bob Marley

RESUMO

A decomposição catalítica do metano (DCM) pode ser reconhecida com uma reação promissora para a produção de hidrogênio livre de CO_x . Paralelamente à produção de hidrogênio, ocorre a formação de materiais carbonáceos estruturados, os nanotubos de carbono (NTC), que possuem características intrínsecas, tais como, flexibilidade, elevada condutividade térmica e elétrica, alta estabilidade química e mecânica. Este trabalho teve como objetivo a síntese de materiais catalíticos para a reação de DCM envolvendo duas rotas de síntese distintas, complexação metal-quitosana para preparação do suporte (Al_2O_3) seguido da ancoragem (CeO_2) e posteriormente as fases ativas Ni ou Fe, e o método da réplica para a síntese do suporte (Al_2O_3) seguido da ancoragem de Ni ou Fe. A atividade catalítica dos catalisadores sintetizados foi estudada variando a temperatura de redução e reacional, verificando o efeito da conversão em materiais carbonáceos nanoestruturados, bem como avaliando a qualidade dos NTC formados. Os resultados mostraram que as espécies contendo níquel obtiveram maiores conversões do metano quando comparados com os catalisadores de ferro. A variação das condições reacionais proporcionou diferentes teores em carbono (1,83 a 13,71%), sendo mais favorável em baixas temperaturas. A presença de CeO_2 nos catalisadores de níquel inibiu a formação de carbono sobre a partícula metálica devido às propriedades redox do cério, tornando-se promissores para produção de hidrogênio. A atividade catalítica dos catalisadores sintetizados pelo método da réplica apresentou tendência similar aos catalisadores sintetizados via complexação metal – quitosana, no qual o catalisador de níquel apresentou resultados satisfatórios com teores de carbono na faixa de 0 a 31%.

PALAVRAS CHAVES: Decomposição catalítica. Níquel. Ferro. Nanotubos de carbono.

ABSTRACT

The catalytic decomposition of the methane (DCM) can be recognized as a promising reaction for the production of CO_x-free hydrogen. At the same time the production of hydrogen formation occurs structured carbonaceous material, carbon nanotubes (NTC), which have intrinsic characteristics, such as flexibility, high thermal and electrical conductivity, high chemical and mechanical stability. This study aimed to the synthesis of catalytic materials for DCM reaction involving two distinct synthesis routes, metal-chitosan complexation preparation support (Al₂O₃) followed by anchoring (CeO₂) and subsequently the active phase Ni or Fe, and replica method for the synthesis support (Al₂O₃) followed by the docking Ni or Fe. The catalytic activity of the catalysts synthesized were studied varying the temperature of reduction and reaction by checking the effect of conversion into nanostructured carbonaceous material as well as assessing the quality the NTC formed. The results showed that the nickel-containing species had higher methane conversions when compared with the iron catalysts. The variation of reaction conditions yielded different levels of carbon (1.83 to 13.71%), and more favorable at lower temperatures. The presence of nickel catalysts CeO₂ inhibit carbon formation on the metal particle due to the redox properties of cerium become promising for hydrogen production. The catalytic activity of the catalysts synthesized by the replica method showed a similar tendency to catalysts synthesized by metal complexation - chitosan, wherein the nickel catalyst results presented satisfatórios with carbon contents in the range from 0 to 31%.

KEY WORDS: Catalytic decomposition. Nickel. Iron. Carbon nanotube.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição geográfica das estimativas de recursos de gás natural no mundo	24
Figura 2. Localização da Bacia Alagoas –Sergipe	24
Figura 3. Produtos químicos de interesse industrial obtido a partir do gás natural	25
Figura 4. Conversão de metano a diferentes pressões e temperatura	37
Figura 5. Conversão do metano com diferentes tipos de suporte	40
Figura 6. Vários tipos de carbono nanoestruturado formados na reação DCM: (A,B) nanotubos de carbono, (C,D,E) nanofibras de carbono, (H) nano-onions, (F) forma polvo, (G) forma bambu	43
Figura 7. Formação de nanotubo de carbono (esquerda) e nanofibras de Carbono (direita)	43
Figura 8. Nanotubos de parede múltiplas e simples, respectivamente	44
Figura 9. Mecanismo de crescimento de NTCs: A) modelo crescimento pelo topo B) modelo crescimento pela base	46
Figura 10. Formas de deposição de carbono sobre a superfície metálica e poros do suporte	48
Figura 11. Análise termogravimétrica dos sistemas catalíticos após a reação	49
Figura 12. Sinterização do metal e suporte	50
Figura 13. Modelos de crescimento do metal pela sinterização (A) migração atômica e (B) migração cristalina	50
Figura 14. Sinterização do suporte catalítico relacionado ao aumento da temperatura	51
Figura 15. Transições de fases e área superficial em função da temperatura	52
Figura 16. Estrutura cristalina típica de fluorita. Círculos vazios=oxigênio; círculos cheios= Ce^{4+} ; e quadrado vazio= vacâncias de oxigênio	53
Figura 17. Mecanismo reacional para a formação de H_2 e CO durante a reação do CH_4 com CeO_2	55
Figura 18. Morfologia das esferas de quitosana a) esfera a temperatura ambiente, b) superfície externa da esfera calcinada a $500^\circ C$, c) superfície interna da esfera calcinada a $500^\circ C$, d) superfície interna da esfera calcinada a $900^\circ C$	56
Figura 19. Morfologia do filtro de cigarro usado	57
Figura 20. Lei de Bragg	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 21. Tipos de isotermas de adsorção	60
Figura 22. Tipos de histereses	62
Figura 23. Curva TG(tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa	66
Figura 24. Espalhamento de luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes)	67
Figura 25. Espectro Raman de um nanotubo de carbono	68
Figura 26. Representação esquemática do MET	69
Figura 27. Representação esquemática do MEV	70
Figura 28. Metodologia empregada para síntese dos catalisadores	84
Figura 29. Metodologia empregada para complexação metal – quitosana	84
Figura 30. Metodologia empregada para impregnação úmida	85
Figura 31. Metodologia empregada para o método da réplica	86
Figura 32. Metodologia empregada para impregnação úmida	87
Figura 33. Linha reacional de decomposição catalítica do metano	89
Figura 34. Difratoograma de raios-X do suporte $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ padrão JCPDS para Al_2O_3 e CeO_2	95
Figura 35. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição de poros (B) dos suportes sintetizados	96
Figura 36. Temperatura programada de hidrogênio – TPR- H_2 para o suporte Catalítico	97
Figura 37. Difratoograma de Raios-X dos catalisadores contendo níquel	94
Figura 38. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição de poros (B) dos catalisadores de níquel	95
Figura 39. Perfil da curva de TPR – H_2 para os catalisadores de níquel	97
Figura 40. Curvas termogravimétricas do catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	102
Figura 41. Curvas termogravimétricas do catalisador $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	103
Figura 42. Diminuição da exposição da partícula com o metano	104
Figura 43. Efeito do CeO_2 na atividade catalítica	105
Figura 44. Curvas da primeira derivada dos termogramas $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduzido a 600°C	107

LISTA DE FIGURAS

Figura 45. Curvas da primeira derivada dos termogramas Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ reduzido a 900°C	107
Figura 46. Espectro Raman do Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 600 °C – catalisador reduzido a 600 °C	108
Figura 47. Espectro Raman Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 700 °C – catalisador reduzido a 600 °C	108
Figura 48. Espectro Raman Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 600°C	109
Figura 49. Espectro Raman Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 600 °C – catalisador reduzido a 900°C	109
Figura 50. Espectro Raman Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 700 °C – catalisador reduzido a 900°C	110
Figura 51. Espectro Raman Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 900°C	110
Figura 52. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e reação 600°C	113
Figura 53. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e Reação 700°C	114
Figura 54. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e Reação 600°C	115
Figura 55. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 900°C e Reação 700°C	116
Figura 56. Difratoograma de raios X dos catalisadores contendo ferro	118
Figura 57. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição de poros (B) dos catalisadores de ferro	119
Figura 58. Perfil da curva de TPR – H ₂ para os sistemas catalíticos de ferro	120
Figura 59. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/Al ₂ O ₃	121
Figura 60. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	122
Figura 61. Curvas da primeira derivada dos termogramas dos catalisadores Fe/Al ₂ O ₃ e (A) Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (B) após os testes catalíticos conduzidos a 600 °C, 700 °C e 800 °C – catalisador reduzido a 600 °C	124

LISTA DE FIGURAS

Figura 62. Curvas da primeira derivada dos termogramas Fe/Al ₂ O ₃ (A) e Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ (B) após os testes catalíticos conduzidos a 600 °C, 700 °C e 800 °C – catalisador reduzido a 900 °C	125
Figura 63. Espectro Raman Fe/Al ₂ O ₃ e Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 600 °C	125
Figura 64. Espectro Raman Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 900 °C	126
Figura 65. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Fe/Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 600 °C e reação 800 °C	128
Figura 66. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ pós testes catalíticos: Redução 900 °C e Reação 800 °C	128
Figura 67. Curva termogravimétrica e derivada primeira do filtro de cigarro	130
Figura 68. Curva termogravimétrica e derivada primeira do filtro de cigarro com suspensão de Al ₂ O ₃	131
Figura 69. Micrografias de MEV do suporte catalítico Al ₂ O ₃ com zoom de 40x (a) e 160x (b)	131
Figura 70. Catalisador Ni/Al ₂ O ₃ : a) suporte catalítico e b) após impregnação de níquel	132
Figura 71. Perfil da curva de TPR – H ₂ para o catalisador Ni/Al ₂ O ₃	133
Figura 72. Curvas termogravimétricas do catalisador Ni/Al ₂ O ₃	134
Figura 73. Curvas da primeira derivada do catalisador Ni/Al ₂ O ₃	135
Figura 74. Microscopia eletrônica de varredura do Ni/Al ₂ O ₃ pós-testes catalíticos a 600°C	136
Figura 75. Microscopia eletrônica de transmissão do Ni/Al ₂ O ₃ pós-testes catalíticos a 600 °C.	138
Figura 76. Catalisador Fe/Al ₂ O ₃ : a) suporte catalítico e b) após impregnação de ferro	140
Figura 77. Perfil da curva de TPR – H ₂ para o catalisador de ferro	141
Figura 78. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/Al ₂ O ₃	142
Figura 79. Curvas da primeira derivada do catalisador Fe/Al ₂ O ₃	143
Figura 80. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Fe/Al ₂ O ₃ pós-testes catalíticos com temperatura de reação de 500 e 600 °C	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação da porosidade	69
Tabela 2: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza	79
Tabela 3. Condições reacionais adotadas para os catalisadores sintetizados pelo método complexação metal-quitosana	86
Tabela 4. Condições reacionais adotadas para os catalisadores sintetizados pelo método da réplica	86
Tabela 5. Materiais sintetizados	89
Tabela 6. Propriedades texturais para os suportes sintetizados	92
Tabela 7. Propriedade texturais dos catalisadores de níquel	96
Tabela 8. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica	99
Tabela 9. Relação da razão entre bandas D e G (I_D/I_G) para os catalisadores de níquel após os testes catalíticos	107
Tabela 10. Propriedade texturais dos catalisadores de ferro	112
Tabela 11. Quantidade de carbono formado sobre a superfície catalítica de ferro	114
Tabela 12. Relação da razão entre bandas D e G (I_D/I_G) de ferro	119
Tabela 13. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica	126
Tabela 14. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica de ferro	133

LISTA DE ABREVIACOES

AIE	Agência Internacional de Energia
Al ₂ O ₃	xido de alumínio
BDDT	Brunauer, -Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyer e Halenda
CeO ₂	xido de cério
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
Co	Cobalto
Cu	Cobre
DME	Dimetil ter
DMFC	Células de combustível de metanol
DRX	Difraco de raios-X
DTG	Derivada primeira
DTA	Análise térmica diferencial
DCM	Decomposio Catalítica do Metano
Fe	Ferro
H ₂ S	cido sulfídrico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
La	Lantânio
MgAl ₂ O ₄	Espinélio de magnésio
MgO	xido de magnésio
MEV	Microscpia eletrônica de varredura
Mt	Milhões de toneladas
MSI	Interao metal-suporte
MTBE	ter metil terc-butílico
MWNTCs	Nanotubos de paredes múltiplas
N	Nitrogênio
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
Ni	Níquel

NiAl ₂ O ₄	Espinelio de níquel
NiO	Óxido de níquel
OPM	Oxidação parcial do metano
Pr	Praseodímio
RCMDC	Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono
RMV	Reforma a vapor do metano
SiO ₂	Óxido de silício
SOFC	Células a combustível tipo óxido sólido
Sn	Estanho
SWNTCs	Nanotubos de parede simples
TGA	Análise termogravimétrica
TiO ₂	Óxido de titânio
TPR	Redução termoprogramada
α	Alfa
γ	Gama
δ	Sigma
η	Eta
θ	Theta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	22
1.1 Introdução	23
1.2 Objetivo	28
1.2.1 Objetivos Gerais	28
1.2.2 Objetivos Específicos	28
Referências	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	32
2.1 Hidrogênio	33
2.2 Rotas de obtenção de hidrogênio	33
2.2.1 Reforma Catalítica do Metano com Vapor de Água	34
2.2.2 Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono	34
2.2.3 Oxidação Catalítica Parcial do Metano	35
2.2.4 Reforma Autotérmica	35
2.2.5 Decomposição catalítica do metano	36
2.2.5.1 Mecanismo reacional da reação de decomposição catalítica do metano	38
2.2.5.2 Decomposição catalítica do metano: Efeito da temperatura reacional	39
2.2.5.3 Decomposição catalítica do metano: Efeito do suporte	39
2.2.5.4 Decomposição catalítica do metano: Calcinação dos catalisadores	40
2.2.5.5 Decomposição catalítica do metano: Temperatura de redução	41
2.2.5.6 Decomposição catalítica do metano: Carga de alimentação	42
2.3 Nanotubos de carbono	42
2.3.1 Nanotubos de parede simples e múltiplas	44
2.4 Desativação de catalisadores	47
2.4.1 Formação de coque	47
2.4.2 Sinterização	49
2.4.2.1 Sinterização do metal	50
2.4.2.2 Sinterização do suporte	51
2.4.2.3 Efeitos da Desativação no Processo Industrial	51
2.5 Óxido de alumina	52
2.6 Óxido de cério	53
2.7 Preparação de catalisadores	55
2.7.1 Método complexação metal-quitosana	56

2.7.2 Método da replica	56
2.8 Caracterização dos catalisadores	58
2.8.1 Difração de Raios X	58
2.8.2 Método de adsorção de nitrogênio	59
2.8.2.1 Isotermas de adsorção	59
2.8.2.2 Área superficial BET	63
2.8.2.3 Distribuição do tamanho de poros	64
2.8.3 Redução termoprogramada – TPR	65
2.8.4 Análise térmica	66
2.8.4.1 Análise Termogravimétrica – TGA	66
2.8.5 Espectroscopia Raman	67
2.8.6 Microscopia eletrônica de transmissão	69
2.8.7 Microscopia eletrônica de varredura	70
Referências	71
3 MATÉRIAS E MÉTODOS	82
3.1 Materiais e Métodos	83
3.2 Reagentes	83
3.3 Síntese dos Catalisadores	84
3.3.1 Síntese dos sistemas catalíticos via complexação metal – quitosana	84
3.3.2 Síntese dos sistemas catalíticos via método da réplica	86
3.4 Caracterização dos Catalisadores	87
3.4.1 Difração de raios-X	87
3.4.2. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K	88
3.4.3 Análises termogravimétricas	88
3.4.4 Temperatura programada de redução de H ₂	88
3.4.5 Espectroscopia Raman	88
3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão	89
3.4.7 Microscopia eletrônica de varredura	89
3.5 Testes Catalíticos	89
Referências	91
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	92
4.1 Resultados e discussões – Caracterização dos catalisadores	93

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana:	
Caracterização do suporte catalítico	94
4.1.1 Suporte Catalítico – Al ₂ O ₃ e CeO ₂ /Al ₂ O ₃	94
4.1.1.1 Difração de raios X	94
4.1.1.2 Análises textural – BET e BJH	95
4.1.1.3 Redução termoprogramada – TPR	97
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana:	
Caracterização dos catalisadores contendo níquel	98
4.1.2 Sistema catalítico – Ni/Al ₂ O ₃ e Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	98
4.1.2.1 Difração de raios X	98
4.1.2.2 Análises textural – BET e BJH	99
4.1.2.3 Redução termoprogramada – TPR	101
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana:	
Caracterização dos materiais carbonáceos	102
4.1.2.4 Atividade catalítica – Efeito da temperatura de redução e reacional	102
4.1.2.5 Atividade catalítica – Efeito da adição do cério	105
4.1.2.6 Caracterização dos materiais carbonáceos – Análise termogravimétrica	106
4.1.2.7 Caracterização dos materiais carbonáceos – Espectroscopia Raman	107
4.1.2.8 Caracterização dos materiais carbonáceos – Microscopia de transmissão	112
Conclusões parciais	117
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana:	
Caracterização dos catalisadores contendo ferro	118
4.1.3 Sistema catalítico – Fe/Al ₂ O ₃ e Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	118
4.1.3.1 Difração de Raios X	118
4.1.3.2 Análises textural – BET e BJH	119
4.1.3.3 Redução termoprogramada –TPR	120
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana:	
Caracterização dos materiais carbonáceos depositados no leito catalítico dos catalisadores de ferro	121
4.1.3.4 Atividade catalítica – Efeito da temperatura de redução e reacional	121
4.1.3.5 Atividade catalítica – Efeito da adição do cério	124
4.1.3.6 Caracterização dos materiais carbonáceos – Análises termogravimétricas	124
4.1.3.7 Caracterização dos materiais carbonáceos – Espectroscopia Raman	125

4.1.3.8 Caracterização dos materiais carbonáceos – Microscopia de transmissão	127
Conclusões parciais	129
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica:	
Caracterização do suporte catalítico	130
4.1.4 Suporte catalítico Al ₂ O ₃	130
4.1.4.1 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA	130
4.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	131
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica:	
Caracterização do catalisador contendo níquel	132
4.1.5. Sistema catalítico Ni/Al ₂ O ₃	132
4.1.5.1 Redução termoprogramada – TPR	132
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica: Caracterização dos materiais carbonáceos no catalisador de níquel	134
4.1.5.2 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA	134
4.1.5.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	136
4.1.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão – MET	138
Conclusões parciais	139
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica: Caracterização do catalisador contendo ferro	140
4.1.6. Sistema catalítico Fe/Al ₂ O ₃	140
4.1.6.1 Redução termoprogramada – TPR	140
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica: Caracterização dos materiais carbonáceos no catalisador de ferro	142
4.1.6.2 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA	142
4.1.6.3 Microscopia eletrônica de varredura – MEV	144
Conclusões parciais	145
5 CONCLUSÃO	146
Referências	148
6 PERSPECTIVAS	153

Introdução e Objetivos

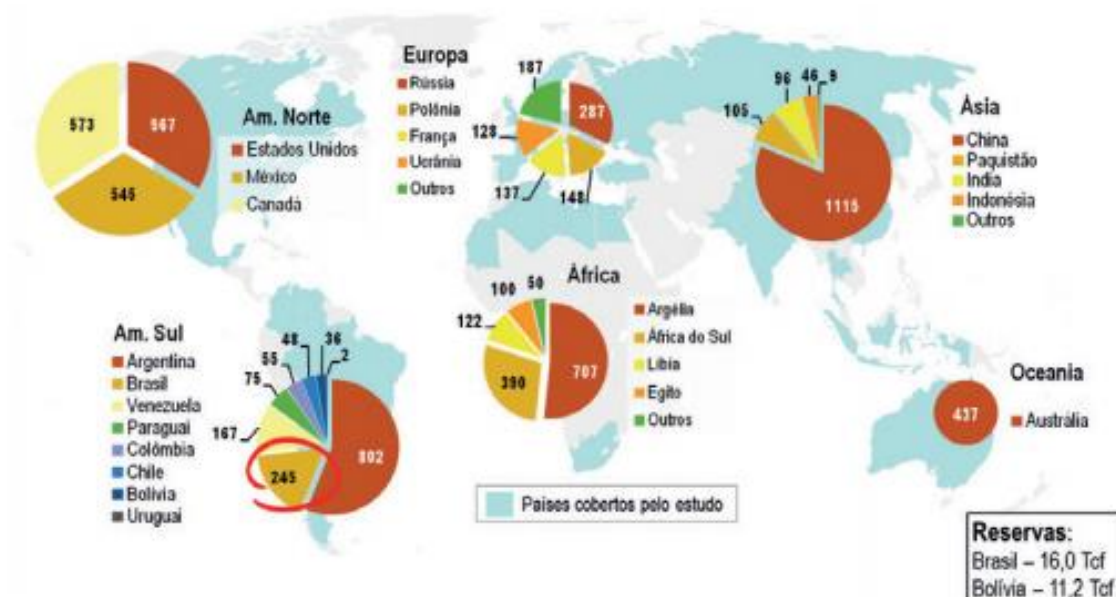
1.1 Introdução

Com o aumento contínuo da demanda mundial de energia a importância do desenvolvimento em energias renováveis é importante principalmente no desenvolvimento sustentável. Todavia, as mudanças de rotas energéticas requerem tempo, tornando os combustíveis fósseis ainda necessários como fonte de energia. Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), o gás natural deverá desempenhar papel importante nas necessidades energéticas das próximas décadas (TAKABANE et al., 2012). O gás natural é definido como um gás combustível oriundo de rochas porosas da crosta terrestre, contendo 70 – 80 % de metano, um máximo de 16% de hidrocarbonetos superiores, 15 % de diluentes (N e CO), dependendo da região de extração, e em algumas reservas, ocorre a presença de grandes quantidades de enxofre, particularmente o H₂S (ROSS et al., 1996).

Considerando o período entre 1992 e 2012, o ranking da quantidade de reservas provadas de gás natural não se alterou entre as regiões produtoras. O Oriente Médio manteve o posto de liderança, com o aumento de cerca de 80 % na sua carteira de ativos comprovados nesses últimos 20 anos. Na América do Sul, o Brasil destacou-se entre seus vizinhos ao manter uma trajetória de crescimento das suas reservas provadas, ultrapassando Argentina e Bolívia nesse quesito possuindo o 6º maior potencial de recursos de gás natural a ser explorado segundo a Agência Internacional de Energia (EIA). Contando com dados da BP Statistical Review of World Energy e da (EIA), a Figura 1, elaborada pela Petrobras, indica a distribuição geográfica dessas reservas (CNI, 2014).

Em 2012 as reservas provadas de gás natural em território brasileiro somaram 450 bilhões de m³. Todavia esse volume pode sofrer um incremento bastante acentuado pelas descobertas de gás natural no campo Libra, na região do Pré-Sal localizado na Bacia de Campos onde são estimados entre 314 a 470 bilhões de m³ podendo tornar-se um dos maiores produtores do mundo.

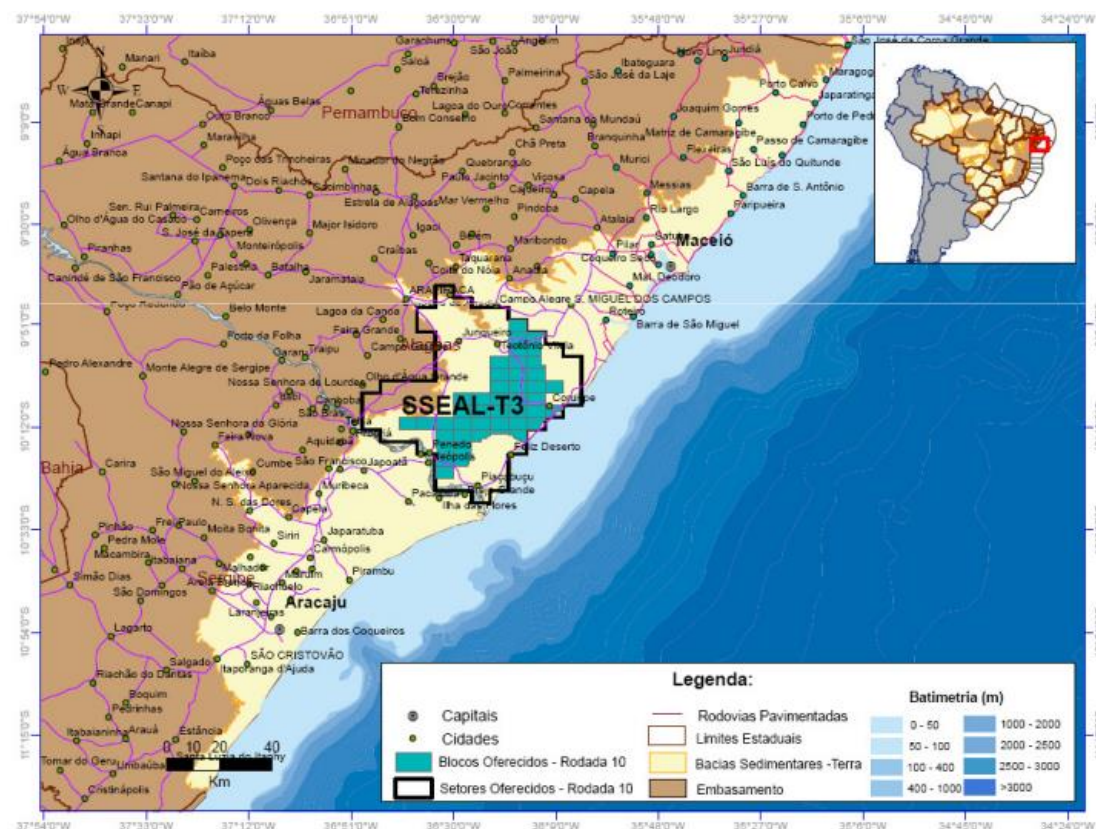
Figura 1. Distribuição geográfica das estimativas de recursos de gás natural no mundo.



Fonte: CNI, 2014.

Durante todo o ano de 2012 foram produzidos no Brasil aproximadamente 17,4 bilhões de metros cúbicos de gás natural. No contexto regional, a Bacia Alagoas-Sergipe, Figura 2, foi responsável por 9,2 % da produção nacional (ANP, 2013).

Figura 2. Localização da Bacia Alagoas –Sergipe.

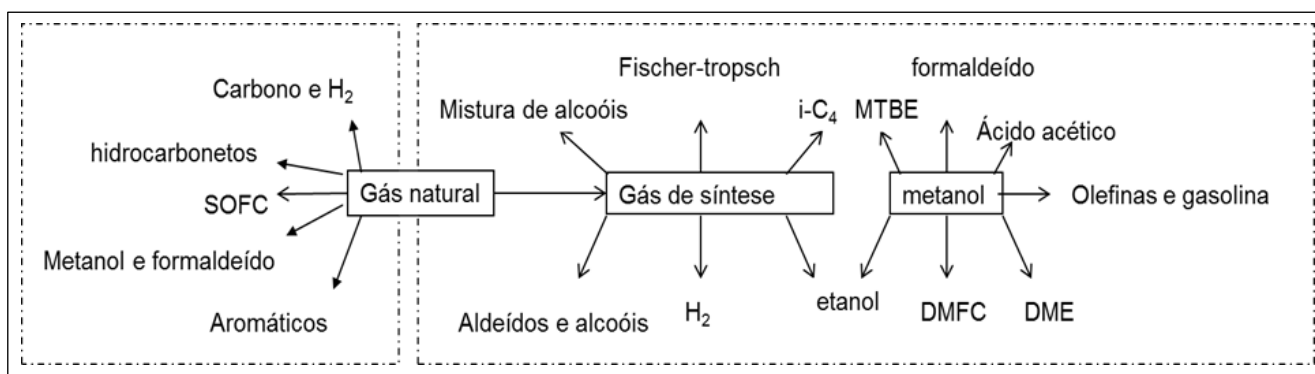


Fonte: Agência Nacional de Petróleo, 2013.

O metano, principal componente das reservas de gás natural, vem sendo utilizado para diversos fins, como, por exemplo, aquecimento industrial e residencial, bem como a geração de energia elétrica. Porém, o metano é um recurso pouco empregado para síntese de produtos químicos e combustíveis líquidos (LUNSFORD et al., 2000).

A conversão de metano a partir de reações catalíticas geram diversos produtos de grande interesse no setor industrial, como pode ser visto na Figura 3 (TAKABANE et al., 2012; LOPEZ et al., 2011). Dentre esses produtos, o hidrogênio destaca-se como a energia do futuro, possuindo benefícios ambientais (não ser tóxico e poluente), maior eficiência de queima, e flexibilidade de ser obtido a partir de diferentes matérias-primas como, combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), fontes renováveis (biomassa) e eletricidade (eletrólise da água). Destes, o gás natural é o combustível mais utilizado como fonte, devido à ampla disponibilidade, fácil manipulação, e elevada relação hidrogênio/carbono (LUNSFORD et al., 2000; SOUZA, 2009). De acordo com o departamento de energia dos Estados Unidos, o hidrogênio contribuirá com cerca de 8-10 % do mercado total de energia já em 2025 e essa participação deve atingir 35 % em 2050 (ZILOUEI et al., 2015; DOE, 2008).

Figura 3. Produtos químicos de interesse industrial obtido a partir do gás natural.



Fonte: Takanabe, 2012; Lopez, 2011.

As reações de reforma catalítica do metano com vapor de água, reforma catalítica do metano com dióxido de carbono e a oxidação parcial catalítica com oxigênio são rotas tecnológicas mais utilizadas para a síntese de hidrogênio. Entretanto, a produção de hidrogênio é acompanhada pela formação de dióxido de carbono (CO₂) produto indesejado quando pensamos na sua utilização em células de combustíveis (GALLEGO et al., 2011).

A reação de decomposição catalítica do metano (DCM) vem atraindo interesse no meio acadêmico, uma vez que apresenta estequiometria extremamente favorável, fácil separação dos produtos, é levemente endotérmico e atraente na produção de hidrogênio puro com reduzidas emissões de CO e CO₂, o que eliminaria necessidade de etapas subsequentes de remoção destes gases (estágio requerido pelo processo convencional industrial de produção de H₂) ocasionando diminuição dos custos operacionais (FRUSTERI et al., 2011).

Além da formação de H₂, a reação de DCM proporciona a formação de materiais carbonáceos no leito catalítico na forma de nanotubos de carbono (NTC) ou nanofibras de carbono (NFC), materiais com propriedades físicas e químicas extraordinárias. Estes nanomateriais têm sido explorados numa ampla variedade de aplicações, tais como adsorventes de gases, dispositivos microeletrônicos, carreadores de fármacos, suporte catalítico, armazenamento de hidrogênio, entre outras aplicações (MEZALIRA et al., 2011; RASHIDI et al., 2011).

Em geral, os catalisadores de Ni, Co e Fe mostram-se ativos frente a esta reação na faixa de temperatura de 600 – 900°C. Essa característica consiste nos orbitais *3d* não preenchidos desses metais que facilitam a dissociação das moléculas do metano. No entanto esses sistemas catalíticos apresentam rápida desativação devido aos depósitos de carbono formado na superfície da partícula metálica e dificuldades com a separação metal-carbono. Portanto, o desenvolvimento de catalisadores ativos e resistentes à desativação torna-se necessário para minimizar esses problemas (LI et al., 2011; ABBAS et al., 2010).

O desempenho catalítico pode ser muitas vezes modificado com a adição de promotores que quando impregnados na espécie ativa melhoram a atividade, estabilidade e seletividade na reação desejada. O uso do óxido de cério (CeO₂) tem sido reportado recentemente na literatura devido as suas propriedades redox e capacidade de estocagem de oxigênio, promovendo maior resistência do sistema catalítico a deposição de coque, maior dispersão metálica e melhor estabilidade do suporte (FOO et al., 2011; TANG et al., 2011; HUANG et al., 2009).

Grande parte dos materiais catalíticos empregados na decomposição do metano são sintetizados por impregnação úmida, utilizando uma solução do sal contendo o componente ativo em suportes comerciais ou por co-precipitação de sais do componente ativo e um promotor textural (COUTTENYE et al., 2005; NUERNBERG et al., 2008).

Desta forma, novas rotas de síntese vêm sendo propostas e exploradas na preparação de catalisadores heterogêneos para aplicação em uma grande variedade de reações, haja vista que as propriedades texturais do catalisador, tais como, área superficial, tamanho, volume e distribuição dos poros estão diretamente relacionadas com a estabilidade, seletividade e atividade do sistema catalítico (FIGUEIREDO et al., 2007).

Neste contexto, propõe-se neste trabalho a síntese de materiais catalíticos a base de níquel e ferro consolidando estudos envolvendo o tema produção de hidrogênio e nanotubos de carbono via decomposição direta do gás natural, verificando a influência dos metais e síntese de preparo na atividade, seletividade e estabilidade dos sistemas catalíticos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

Síntese de sistemas catalíticos a base de Ni e Fe suportados em cério e alumina para síntese de nanotubos de carbono.

1.2.2 Objetivos específicos

- ❖ Sintetizar catalisadores metal suportados via complexação metal – quitosana e método da réplica utilizando filtro de cigarro descartado, seguido da impregnação úmida da fase ativa;
- ❖ Caracterizar as propriedades físicas e químicas dos catalisadores;
- ❖ Avaliar a atividade e seletividade dos sistemas catalíticos na decomposição direta do metano;
- ❖ Analisar a temperatura reacional e temperatura de redução na atividade catalítica;
- ❖ Investigar o óxido de cério na deposição de carbono;
- ❖ Caracterizar do carbono formado pós-reação.

REFERÊNCIAS

ABBAS, H.; DAUD, W. M. A. W. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of hydrogen Energy**, 35, p. 1160 – 1190, 2010.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Agência Nacional e Biocombustíveis** – ANP, Rio de Janeiro 2013.

Confederação Nacional de Indústria. Gás natural: uma alternativa para uma indústria mais competitiva. **Mapa Estratégico da Indústria 2013-2022** – Brasília, 2014.

COUTTENYE, R. A.; DE VILA, M. H.; SUIB S. L.; Decomposition of methane with an autocatalytically reduced nickel catalyst. **Journal Catalysis**, 233, p. 317 – 326, 2005.

Department of Energy – USA (DOE). Effects of a Transition to a Hydrogen Economy on Employment in the United States Report to Congress. **Office of Energy Efficiency & Renewable Energy**, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. M.; **Catálise Heterogênea**. 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. A. Evaluation of Lanthanide-Group Promoters on Co–Ni/Al₂O₃ Catalysts for CH₄ Dry Reforming. **Journal Molecular Catalysis A: Chemical**, 344, p. 28 – 36, 2011.

FRUSTERI, F.; ITALIANO, G.; ESPRO, G.; ARENA, F. CH₄ Decomposition on Ni and Co thin Layer Catalysts to Produce H₂ for Fuel Cell. **Catalysis Today**, 171, p.60 – 66, 2011.

GALLEGO, G. S.; BARRAULT, J.; MONDRAGON, F.; DUPEYRAT, C.B. Production of Hydrogen and MWCNTs by Methane Decomposition over Catalysts Originated from LaNiO₃ Perovskite. **Catalysis Today**, 149, p. 365 – 371, 2011.

HUANG, L.; XIE, J.; CHEN, R.; CHU, D.; HSU, A. T. Fe Promoted Ni–Ce/Al₂O₃ in Auto-Thermal Reforming of Ethanol for Hydrogen Production. **Catalysts Letters**, 439, p. 432 – 439, 2009.

LI, Y.; LI, D.; WANG, G. Methane Decomposition to CO_x-Free Hydrogen and Nano-Carbon Material on Group 8–10 Base Metal Catalysts: A Review. **Catalysis Today**, 162, p. 1 – 48, 2011.

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

LUNSFORD, J.H.; Catalytic Conversion of Methane to More Useful Chemicals and Fuels: a Challenge for the 21st Century. **Catalysis Today**, 63, p. 165 – 174, 2000.

MEZALIRA, D. Z.; PROBST, L. D.; PRONIER, S.; BATONNEAU, Y.; DUPEYRAT, C.B. Decomposition of Ethanol over Ni/Al₂O₃ Catalysts to Produce Hydrogen and Carbon Nanostructured Materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 340, p.15 – 23, 2011.

NUERNBERG, G. B.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; CASARIN, T. J.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; Preparation and evaluation of Co/Al₂O₃ catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: Influence of operating conditions on catalyst performance. **Fuel**, 87, p. 1698–1704, 2008.

RASHIDI, A.; LOTFI, R.; FAKHRMOSAVI, E.; ZARE, M.; Production of single-walled carbon nanotubes from methane over Co-Mo/MgO nanocatalyst: A comparative study of fixed and fluidized bed reactors. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 20, p. 372 – 376, 2011.

ROSS, J.H.R.; KEULEN, A.N.J.; SESHAN, K.; HEGARTY, M.E.S. The Catalytic Conversion of Natural Gas to Useful Products. **Catalysis Today**, 30, 193 – 199, 1996.

SOUZA, M.M.V.M.; **Tecnologia do Hidrogênio**. Rio de Janeiro: Synerga: FAPERJ, 2009.

TAKABANE, K. Catalytic Conversion of Methane: Carbon Dioxide Reforming and Oxidative Coupling. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, 55, p. 1-12 , 2012.

TANG, L.; YAMAGUCHI, D.; BURKE, N.; TRIMM, D.; CHIANG, K.; Methane Decomposition Over Ceria Modified Iron Catalysts. **Catalysis Communications**, 11, p. 1215 – 1219, 2010.

ZILOUEI, H.; TAHERDANAK, M; Biohydrogen from Lignocellulosic Wastes. **Biofuel and Biorefinery Technologies**, cap. 7, 2015.

Revisão Bibliográfica

2.1 Hidrogênio

Atualmente, uma variedade de soluções possíveis para os problemas ambientais associados a emissões de poluentes evoluíram. O hidrogênio surge como uma solução eficaz, desempenhando papel significativo no desenvolvimento sustentável. Atualmente, o hidrogênio representa um mercado em torno de 5 bilhões de dólares e uma produção anual de 40Mt (DINCER et al., 2012).

O hidrogênio vem sendo utilizado na indústria química para os processos de refinação de petróleo, tais como hidrotratamento e hidrocrackeamento, produção de metanol, amônia e hidrocarbonetos sintéticos (Fischer-Tropsch). Além disso, recentemente, a demanda de hidrogênio tem vindo a crescer uma vez que tornar-se uma carga poluidora menor, podendo ser utilizado em células a combustível e em motores de combustão interna, proporcionando melhorias da qualidade do ar, saúde humana e clima (LOPES et al., 2012).

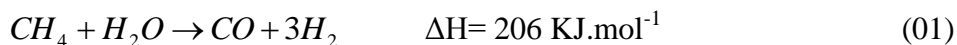
O hidrogênio é considerado um dos vetores energéticos mais promissores dos últimos anos, pois é considerado ambientalmente favorável, haja vista que a água é o único produto emitido durante a combustão. A quantidade de energia produzida durante a combustão do hidrogênio é superior a qualquer outra fonte energética possuindo 2,4, 2,8 ou 4 vezes maior do que a gasolina, metano, ou carvão, respectivamente. Todavia, o custo operacional para produção de hidrogênio e a modificação da frota atual de automóveis encarece o seu preço atualmente (ABBAS et al., 2011).

2.2 Rotas de obtenção de hidrogênio

O hidrogênio pode ser produzido a partir das seguintes tecnologias: processo fotocatalítico da água, eletrólise, gasificação direta da biomassa, gasificação do carvão, processos de reforma do gás natural, tecnologias mais estudadas no meio industrial e acadêmico e recentemente a decomposição catalítica do gás natural (ABBAS et al., 2011; MEZALIRA et al., 2011).

2.2.1 Reforma catalítica do metano com vapor de água

A reforma catalítica com vapor (RMV) é uma equação bastante estabelecida para conversão de hidrocarbonetos em gás de síntese ($H_2 + CO$), conforme a reação 1:

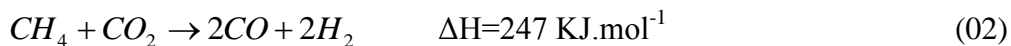


O processo de RMV é altamente endotérmico, requerendo que a água seja aquecida à temperatura de reação, em torno de 800 °C, tornando-se um processo caro, chegando a alguns casos, a representar cerca de 80% do custo final do produto a ser obtido (KIM et al., 2011; SILVA, 2008).

A RMV é a via mais importante para o processamento em grande escala de gás de síntese, utilizado para a síntese da amônia, metanol, produtos petroquímicos e hidrogênio para refinarias. Em geral as reações são catalisadas por metais dos grupos 8-10. O processo de reforma é dividido em duas etapas: uma seção em alta temperatura e pressão (800 – 1000 °C e 30 – 40 bar), seguido por uma seção de deslocamento adicional a uma temperatura inferior (200 – 400 °C) (LIU, 2006).

2.2.2 Reforma catalítica do metano com dióxido de carbono

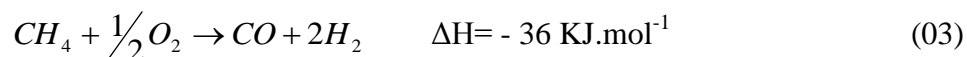
A produção de gás de síntese via reforma a seco com CO_2 , reação 2, tem atraído grande atenção na última década (FOO et al., 2011). Além da obtenção de produtos com maior valor agregado, este processo é interessante, também, por consumir gases que provocam o efeito estufa.



Esse possui algumas vantagens que tornam atrativas: i) produção gás de síntese com baixa razão H_2/CO , desejáveis para muitos processos de síntese industrial, como hidroformilação, síntese de ácido acético e éter dimetílico; ii) custo operacional e de investimento inferiores ao do processo com vapor; iii) redução de gases que contribuem para o efeito estufa (VALENTINI et al., 2006; RAMOS et al., 2011). A principal desvantagem da reforma com CO_2 é o maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido ao maior conteúdo carbonáceo na carga de alimentação (RAMOS et al., 2011; YANG et al., 2011).

2.2.3 Oxidação catalítica parcial do metano

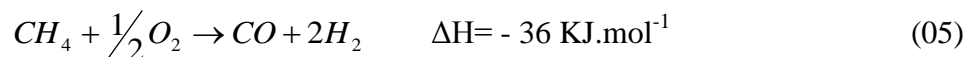
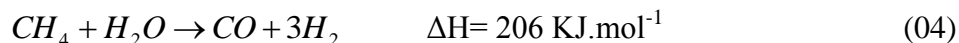
A oxidação parcial do metano (OPM), reação 3, é uma reação também utilizada para produção de gás de síntese. Esta reação utiliza temperaturas em torno de 900 – 1500°C e pressões elevadas de 20 a 60 bar (HOGNON et al., 2012). Essa reação é ligeiramente endotérmica e a proporção H₂/CO₂ é excelente para síntese do metanol e síntese de Fischer-Tropsch (KNIIEP, et al., 2011).



A OPM pode ser realizada através de dois mecanismos: i) indireto que consiste na combustão seguida da reforma do metano com CO₂ e/ou vapor d'água; ii) direto no qual o metano reage diretamente com o oxigênio, gerando produtos da oxidação (JUNIOR, 2008).

2.2.4 Reforma autotérmica

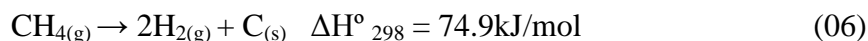
A reforma autotérmica do metano para produção de gás de síntese tem recebido bastante atenção, pois possui maior eficiência energética em comparação RMV e RCMDC (ANDERSON et al., 2011). As principais dificuldades apresentadas pelos processos anteriores são a demanda energética das reações e a tendência à formação de coque no sistema. Visando a redução da demanda energética, é recomendável combinar a reação de reforma com vapor de água ou CO₂ à oxidação do metano, conforme as reações 4 e 5.



A combinação das reações de oxidação parcial e reformas com vapor d'água ou CO₂ são de grande interesse industrial pela possibilidade de poder se desenvolver um processo favorável energeticamente, uma vez que as reações de reforma são endotérmicas e a oxidação é exotérmica. A energia liberada pela oxidação é aproveitada na reação de reforma, sendo por isso, o processo chamado de autotérmica (RAMOS et al., 2011).

2.2.5 Decomposição catalítica do metano

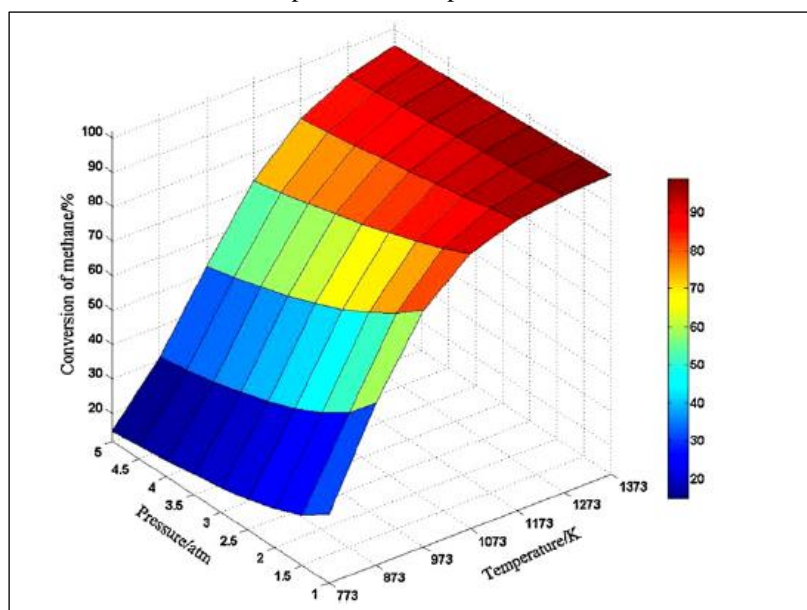
A decomposição catalítica do metano (DCM) vem sendo objeto de estudo nos últimos anos, pois apresenta uma via alternativa-econômica para produção de hidrogênio livres de CO_x e ser moderadamente endotérmica conforme a reação 6 (SERRANO et al., 2011; ALMDEIA et al., 2006).



Ao contrário de outros processos convencionais para produção de H₂, tais como reforma a vapor do metano e oxidação parcial do metano, que produzem uma mistura de hidrogênio e CO/CO₂, na reação de DMC apresenta apenas traços de CO_x, consequente dos grupos oxigenados na superfície do catalisador, nos primeiros minutos da reação, simplificando significativamente o processo de separação tornando-se atraente para aplicações em células a combustíveis (GALLEGO et al., 2011; ALMDEIA et al., 2006).

A Figura 4 apresenta a conversão de metano na reação de DMC em função da temperatura e pressão. Pode-se observar que o aumento da temperatura reacional proporciona maiores conversões, ao contrário da pressão, que mantém uma conversão constante apesar do seu aumento (LI et al., 2011).

Figura 4. Conversão de metano a diferentes pressões e temperatura.



Fonte: Li, 2011.

Na reação de DMC, o metano é decomposto em H_2 e átomos de carbono, eliminando etapas de separação no processo. Os materiais carbonados formados na superfície catalítica possuem propriedades únicas, como a alta resistência a ácidos e bases, condutividade elétrica elevada, área superficial elevada, e alta resistência mecânica. Estas propriedades resultam em potenciais aplicações, tais como suporte catalítico, agentes seletivos de adsorção, armazenamento de hidrogênio, compósitos, nano-eletrônica, nano-dispositivos mecânicos e dispositivos de emissão (GALLEGO et al., 2006).

Os sistemas catalíticos baseados em Ni, Fe e Co são os catalisadores usualmente utilizados na reação de DMC. Essa particularidade deve-se aos orbitais $3d$ parcialmente preenchidos que facilitam a dissociação das moléculas do metano através da acepção de elétrons. Esta interação ente o orbital vazio do metal e a molécula de metano altera a estrutura eletrônica da molécula adsorvida, de modo que a dissociação da molécula ocorra (WANG et al., 2011).

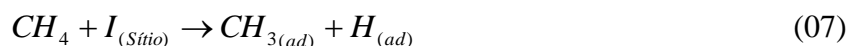
Os metais do grupo do ferro são conhecidos por ter a maior atividade para o craqueamento de hidrocarbonetos. No caso do metano, que possui maior estabilidade em comparação a outros hidrocarbonetos, o níquel tem sido descrito como o catalisador mais ativo para o craqueamento do metano entre os metais do grupo do ferro. O cobalto tem grande potencialidade frente a essa reação, mas é menos ativo, tem problemas de toxicidade e custo mais elevado em relação ao níquel. Já o ferro vem sendo estudado na

reação de DMC, porém apresentou menor atividade em comparação ao níquel. Em geral, catalisadores baseados em Ni e Co são suficientemente ativos na reação de DMC em temperaturas no intervalo de 450 a 750°C, enquanto para os sistemas de Fe ativos acima de 700°C. Desta forma, a tendência de atividade catalítica frente à reação de DCM é: Ni>Co>Fe (AMIN et al., 2010; ERMAKOVA et al., 2000; AVDEEVA et al., 2002).

2.2.5.1 Mecanismo reacional da reação de decomposição catalítica do metano

Em 1965, Grabke estudou o craqueamento catalítico utilizando catalisador de ferro a 800 – 1040°C, propondo que a reação ocorre em múltiplas etapas. GRABKE, (1965); WANG et al., (2011); ERMAKOVA et al., (2000) sugere que o metano adsorva sobre a superfície metálica, sofre uma série de reações de desidrogenação, até que finalize a dissolução do carbono, sendo a formação do grupo metilo a etapa determinante da reação).

O mecanismo de formação de nanotubos de carbono (NTCs) durante a reação de DMC tem sido intensamente estudado tendo como proposta: i) o metano é decomposto na superfície das partículas metálicas, seguido da dissolução dos átomos de carbono; ii) os átomos de carbono dissolvido difundem-se através das partículas metálicas e iii) os átomos de carbono dissolvidos precipitam-se sob a forma de grafite ou nas fronteiras entre o metal e o suporte. Desta maneira, as partículas metálicas são deslocadas da superfície do suporte para a extremidade do tubo em crescimento, enquanto que a superfície ativa permanece disponível para a reação; outra possibilidade é o encapsulamento da partícula metálica, o que promove a não acessibilidade do sítio ativo da reação, conforme as reações abaixo (MANEERUNG et al., 2011; CROISSET, 2011).



2.2.5.2 Decomposição catalítica do metano: Efeito da temperatura reacional

Na reação de DMC o aumento da temperatura reacional favorece produção de H₂. Entretanto, produz uma desativação mais rápida do catalisador e, conseqüentemente, redução na taxa de formação de H₂ (CHAI et al., 2011).

Zang e colaboradores (ZANG et al., 2011) sintetizaram o sistema NiO e avaliaram a produção de hidrogênio em diferentes temperaturas (450 – 650 °C). Foi observado que à medida que elevava-se a temperatura ocorria um acentuado aumento na taxa de H₂. Entretanto houve um decréscimo relevante em 650 °C. Quando a DCM é realizada em altas temperaturas, as moléculas de metano poderiam ativar-se mais facilmente na superfície metálica, tornando a atividade maior em temperaturas elevadas. Porém, em altas temperaturas poderá haver um aumento do tamanho da partícula e, segundo a literatura, apenas as partículas pequenas de metal podem catalisar essa reação, justificando o declive da atividade com a elevação da temperatura.

Segundo VILLACAMPA et. al., (2003) a elevação da temperatura favorece a formação de filamentos de carbono e encapsulamento da partícula metálica. Em reações com temperaturas elevadas, à desativação do catalisador é mais acentuada do que a nucleação e crescimento de novos filamentos, justificando a diminuição de carbono em altas temperaturas.

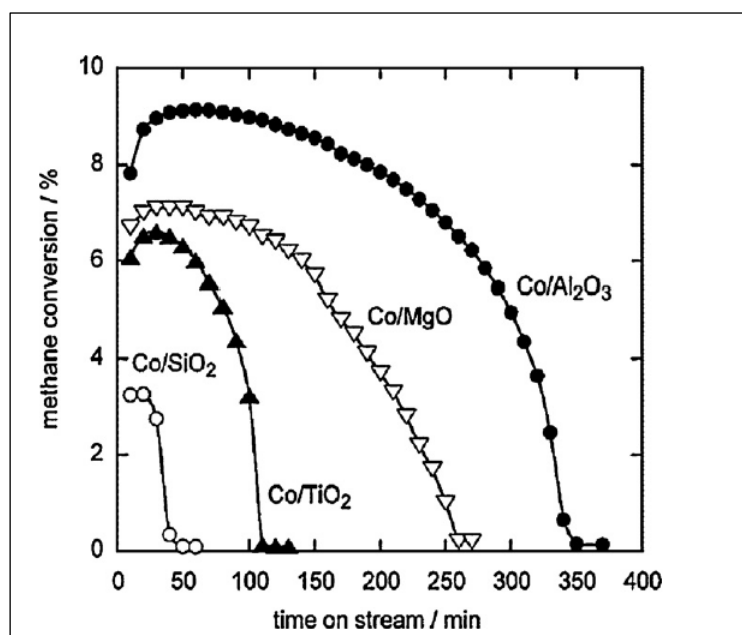
2.2.5.3 Decomposição catalítica do metano: Efeito do suporte

O suporte catalítico desempenha papel fundamental na conversão do metano. Estudos mostram que um suporte desejável fornece boa distribuição da fase ativa, possui baixa interação com a espécie metálica e minimiza a sinterização (CONSTATINOU et al., 2011).

Quando as espécies metálicas são impregnadas em diferentes suportes, a atividade catalítica dependerá do tipo de suporte utilizado. Essa característica é atribuída à mudança da estrutura ou estado eletrônico do metal devido à interação com o suporte, como também das propriedades texturais do catalisador (área superficial, diâmetro e volume de poros (TAKENAKA et al., 2001)).

A Figura 5 apresenta a conversão do metano em diferentes suportes durante a reação de DMC a 500 °C utilizando com espécie metálica o cobalto. Pode-se visualizar que a ordem de estabilidade foi Al₂O₃ > MgO > TiO₂ > SiO₂ (WANG et al., 2011).

Figura 5. Conversão do metano com diferentes tipos de suporte.



Fonte: Li, 2011.

2.2.5.4 Decomposição catalítica do metano: calcinação dos catalisadores

A temperatura de calcinação pode proporcionar mudanças significativas nas propriedades físicas dos sistemas catalíticos, tais como, área superficial, volume e diâmetro de poros, mudanças de fases, tamanho do cristalito, superfície e dispersão da partícula metálica.

Segundo YUNFEI et al., (2009) entre todas as propriedades físicas, o tamanho da partícula é dos fatores mais importantes para a síntese de NTCs, pois o crescimento e a difusão dos átomos de carbono sobre a partícula metálica depende do tamanho do cristal. Os autores mostraram que quando calcinado a 550 °C foram obtidos cristalitos com cerca de 56nm promovendo maior tempo de vida e maiores rendimentos correspondentes a CNFs em torno de 6,0g/g de catalisador.

TANG et al., (2011) sintetizaram sistemas de Fe/CeO₂ com diferentes proporções mássicas, avaliando a área da superfície do metal na conversão em hidrogênio. Foi comprovado que os catalisadores de ferro apresentaram uma correlação clara entre a área do cristalito e a conversão do metano. A maior conversão, 75%, foi alcançada com a proporção Fe40/Ce60 apresentando um cristalito de 4m²/g de área superficial. À medida que alterou-se a proporção de ferro ou cério foi observada uma diminuição da área e conseqüentemente da atividade.

ALMEIDA et al., (2006) sintetizaram o catalisador Ni/Al₂O₃ e avaliaram o desempenho catalítico com diferentes temperaturas de calcinação, 550 e 700 °C. Pôde-se observar que a conversão do metano apresentou melhores rendimentos quando calcinados a 550 °C, podendo estar associado às fases presentes no catalisador. As análises de DRX mostraram que o catalisador calcinado a 550 °C apresentou picos mais intensos nos planos Ni (111), (200) e (222), em contrapartida quando calcinado a 700 °C ficou evidenciada a formação da fase espinélia NiAl₂O₄, indicando forte interação entre o metal e suporte.

2.2.5.5 Decomposição catalítica do metano: Temperatura de redução

A temperatura de redução visa a redução dos óxidos presentes a forma metálica, a fim de torna-los ativos frente à reação de DMC. Porém, além da geração dos sítios ativos, pode ocorrer em paralelo o fenômeno da sinterização. Ambos os efeitos são mais pronunciados quando trabalhamos com temperaturas elevadas, proporcionando menores conversões e diminuição dos filamentos de carbono (VILLACAMPA et. al., 2003).

VILLACAMPA et. al., (2003) avaliaram a atividade catalítica do Ni/Al₂O₃ estudando a taxa de produção de hidrogênio, a taxa de formação de carbono e conteúdo de carbono. Os autores verificaram que o aumento da temperatura de redução conduz a um aumento na taxa inicial de hidrogênio. No entanto, uma rápida desativação é visualizada e uma redução na taxa de hidrogênio é verificada. Pode-se ainda visualizar um aumento na taxa inicial de formação de carbono, porém é acompanhado por uma diminuição na quantidade de carbono com a elevação da temperatura de redução.

Nuernberg et al., (2012) sintetizou o catalisador Ni/MgAl₂O₄ investigando a conversão em diferentes temperaturas de redução e o tempo de redução. Pode-se observar que a maior atividade, 37%, foi atribuída a 700 °C durante 1 hora de reação em comparação ao catalisador submetido a 550 °C/1h e 550 °C/3h. A temperatura maior de redução pode ter favorecido a redução das espécies redutíveis da fase ativa mais disponíveis para a atividade catalítica. O catalisador reduzido a 700 °C/3h mostrou uma rápida diminuição da atividade, possuindo valores de conversão de 11% em um espaço de tempo menor que os demais catalisadores. Esse fato pode estar relacionado ao processo de sinterização, devido à alta temperatura e ao longo tempo de ativação.

2.2.5.6 Decomposição catalítica do metano: Carga de alimentação

Nuernberg et al., (2012) investigaram o catalisador Ni/MgAl₂O₃ com diferentes proporções na carga de alimentação do reator. Foi observado um acréscimo na conversão de metano à medida que aumentou a proporção N₂:CH₄, ao passo que a diminuição da razão proporcionou menores rendimentos. Esse comportamento pode estar relacionado à baixa quantidade de sítios ativos no material catalítico não ser suficiente para converter as moléculas reativas do metano, inibindo a interação efetiva com a superfície, causando valores mais baixos de conversão.

FAJARDO et al., (2008) avaliaram o comportamento do sistema catalítico Co/Al₂O₃ com diferentes razões de N₂:CH₄. Os resultados mostraram um aumento na conversão quando o metano foi mais diluído em relação ao metano mais concentrado. A proporção 9:1 (N₂:CH₄) apresentou o maior rendimento 60%, porém ocorreu uma rápida desativação da espécie catalítica devido ao favorecimento da formação de materiais carbonáceos proporcionando bloqueio dos sítios ativos.

2.3 Nanotubos de Carbono

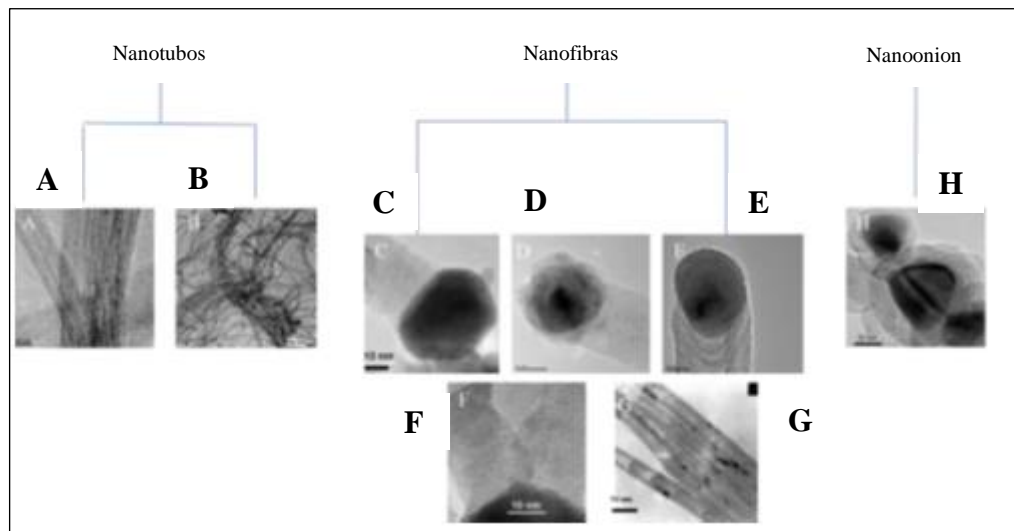
Os nanotubos de carbono (NTCs) são atualmente o foco de intensa pesquisa em nanotecnologia, devido à potencialidade de suas propriedades físicas e químicas com potencial aplicação tecnológica (RATKOVIC et al., 2011). Os NTCs podem ser sintetizados a partir de quatro tecnologias: ablação por laser, deposição química por vapor, descarga por arco e decomposição catalítica. As limitações das técnicas por ablação ou por descarga para produção em grande escala tornam a DCM uma reação atrativa, pois proporciona alta eficiência energética e melhor controle nos parâmetros reacionais (ABBAS et al., 2011).

Sistemas catalíticos contendo metais de transição do grupo VIII suportados em diferentes óxidos promovem a formação de carbono nano-estruturado (nanofibras de carbono e/ou nanotubos de carbono) com diferentes propriedades texturais e estruturais (PINILLA et al., 2011).

Várias estruturas de carbono, tais como, nanotubos, nanofibras, nano-onions são obtidas a partir da reação de DMC, como visualizada na Figura 6 (YONGDAN et al., 2011). Verificou-se que a formação de determinadas estruturas, texturas e morfologia dependiam das condições reacionais, tais como, tipo da fase ativa e sua dispersão, a natureza e o tamanho dos poros do suporte, temperatura, pressão, composição da fase

gás e padrões de fluxo num leito fluidizado (RATKOVIC et al., 2011; YONGDAN et al., 2011):

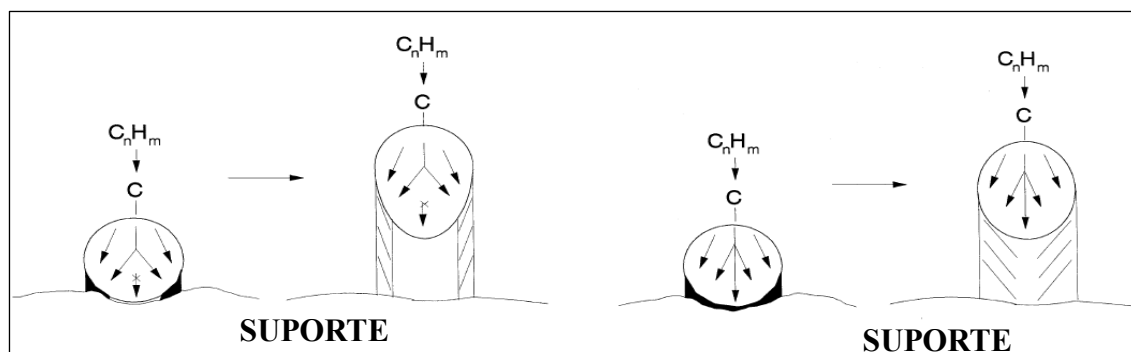
Figura 6. Vários tipos de carbono nanoestruturado formados na reação DCM: (A,B) nanotubos de carbono, (C,D,E) nanofibras de carbono, (H) nanoonions, (F) forma polvo, (G) forma bambu.



Fonte: Yongdan, 2011.

A nucleação de carbono filamentosso sobre a superfície do metal requer uma supersaturação seguida da reconstrução e lapidação da partícula e precipitação das camadas de grafite. A baixa temperatura, a taxa de nucleação é baixa em relação à taxa de difusão, sendo a nucleação uniforme ao longo da interface metal-suporte, formando nanofibras de carbono. Em altas temperaturas, a nucleação é instantânea, tornando-se intrinsecamente muito mais rápida que a taxa de difusão, resultando na formação de nanotubos de carbono. A Figura 7 representa o esquema da formação de carbono nanoestruturado (YONGDAN et al., 2011; KUMAR et al., 2010):

Figura 7. Formação de nanotubo de carbono (esquerda) e nanofibras de carbono (direita).

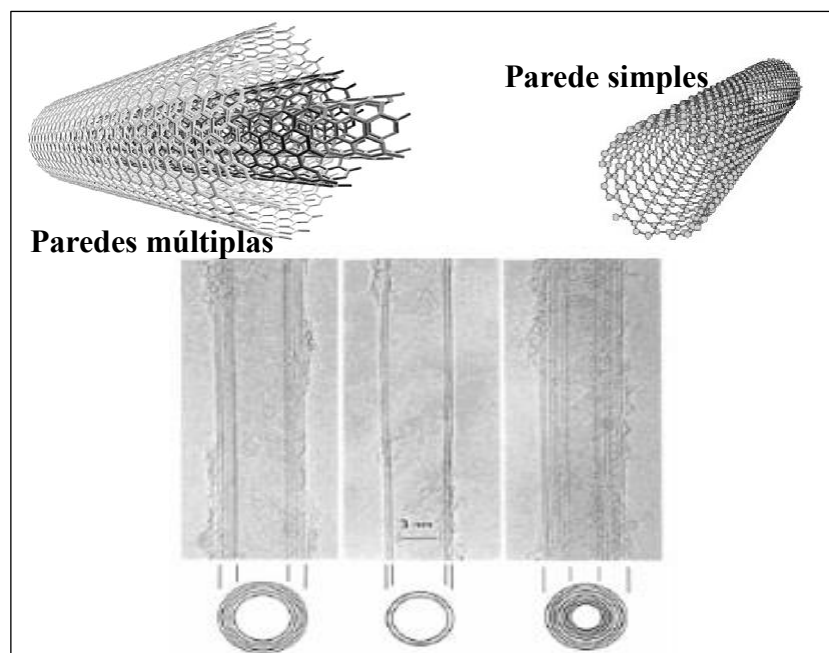


Fonte: Snoeck, 1997.

2.3.1 Nanotubos de paredes simples e múltiplas

Os Nanotubos de carbono podem ser classificados em paredes simples (SWNTCs) que podem ser considerados como formados por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e múltiplas (MWNTCs) que são constituídos por um conjunto de nanotubos concêntricos, Figura 8, de diferentes propriedades e morfologia tem sido sintetizado via reação de DCM, empregando catalisadores de Ni, Fe e Co, devido à boa solubilidade do carbono sobre a superfície metálica formando carbetos (YONGDAN et al., 2011).

Figura 8. Nanotubos de parede múltiplas e simples, respectivamente.



Fonte: Snoeck, 1997.

Os mecanismos de crescimento dos NTCs tem sido discutível desde sua descoberta. Com base nas condições de reação e pós-deposição, vários grupos de pesquisa propuseram várias possibilidades, sendo a grande maioria contraditória. No entanto, o mecanismo amplamente aceito pode ser descrito como:

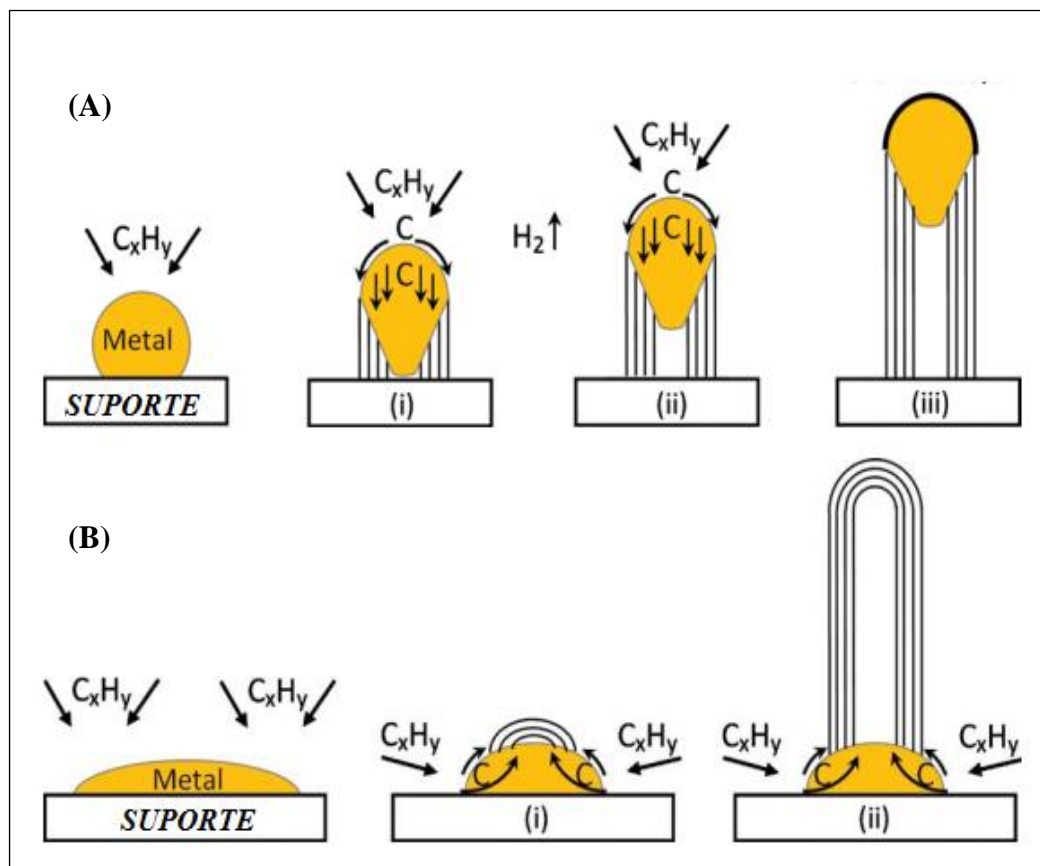
- ❖ O vapor do hidrocarboneto quando entra em contato com o metal “quente”, decompõe-se em espécies de carbono e hidrogênio;
- ❖ O hidrogênio segrega da partícula e o carbono dissolve-se no metal;
- ❖ Ao atingir o limite de solubilidade do carbono sobre o metal o carbono dissolvido precipita e se cristaliza sob a forma de um cilindro, energeticamente estável;

- ❖ A decomposição de hidrocarbonetos (sendo um processo exotérmico) libera pouco calor para a zona exposta do metal, enquanto que a cristalização de carbono (sendo exotérmica) absorve o calor proveniente da precipitação na zona metálica.

O tipo ou força de interação da espécie ativa e do suporte catalítico ditará o mecanismo de formação dos NTCs. A interação metal-suporte (MSI) é conhecida como um fator que influencia a redução de precursores dos óxidos metálicos e a dispersão do metal em catalisadores suportados. Uma MSI forte aumenta a dificuldade de redução do óxido necessitando de temperaturas de reduções elevadas proporcionando sinterização das espécies catalíticas. Além disso, diminui a mobilidade das partículas metálicas sobre a superfície do suporte, de modo que a dispersão do metal é aumentada. Outro fato é a modificação da cristalografia e do estado eletrônico das partículas metálicas, que, conseqüentemente afetam a atividade e estabilidade dos catalisadores empregados na reação de DCM (WANG et al., 2011).

Em termos gerais, existem dois tipos de mecanismos aceitos. O modelo de crescimento *tip-growth*, Figura 9 (A), ocorre quando a interação entre a espécie ativa e o suporte catalítico é fraca, os hidrocarbonetos decompõem-se sobre a superfície do topo do metal de maneira que o carbono difunde-se na parte inferior do metal, precipitando o NTC, e removendo a partícula metálica do suporte como descrito no passo (I). Havendo disponibilidade na superfície da partícula metálica, o gradiente de difusão do carbono ocorre e a formação de NTCs, continua a crescer mais e mais, conforme passo (II). Tendo a superfície totalmente recoberta com o excesso de carbono, a atividade catalítica cessa como descrita no passo (III). Enquanto a Figura 9 (B) apresenta o modelo de crescimento *base-growth* que ocorre quando a interação entre a fase ativa e o suporte catalítico é forte (o metal forma um ângulo obtuso com o suporte), desta forma, a decomposição inicial do hidrocarboneto e a difusão de carbono decompõem-se sobre a superfície metálica e a precipitação do NTCs emerge-se no ápice da fase ativa, tendo a mínima interação com o suporte conforme passo (I). A deposição subsequente cresce com a partícula enraizada ao suporte visto no passo (II) (KUMAR et al., 2010).

Figura 9. Mecanismo de crescimento de NTCs: A) modelo crescimento pelo topo B) modelo crescimento pela base



Fonte: Kamur, 2010.

Catalisadores de ferro suportados em alumina com diferentes proporções de metal foram utilizados para examinar a morfologia dos materiais carbonáceos na reação de DMC. Os resultados mostraram que houve formação de MWNTCs de bom comprimento e de diâmetro estreito, nos catalisadores com baixo teor de Fe, enquanto que em proporções maiores de Fe foi observada uma tendência na formação de nanofibras (NFCs) de carbono em vez de NTC (YONGDAN ET al., 2011; ZARABADI ET al., 2010).

Catalisadores de cobalto tem sido objeto de estudo na reação de DCM. Em temperatura superior a $600^{\circ}C$, esse catalisador tem promovido à formação de SWNTCs. Apesar de o cobalto aparentar menor atividade em relação ao níquel, os sistemas catalíticos a base de Co resultam ser mais interessante a partir do ponto de vista econômico, uma vez que eles permitem obter SWNTs como um valioso subproduto (ITALIANO et al., 2010; ZHONG et al., 2000).

GUEVARA et.al., (2010) sintetizaram o sistema catalítico Ni/CeO₂/ MCM-41 na reação de DMC a 580°C. O espectro Raman confirmou a formação de MWNTCs com estrutura cristalina grafítica. As imagens de transmissão (MET) confirmaram a presença de NFCs como de NTCs, possuindo diferentes morfologias.

2.4 Desativação de catalisadores

Um dos principais problemas da catálise heterogênea é a diminuição da atividade e seletividade catalítica em função do tempo e temperatura reacional. Estes problemas podem ser de natureza química, mecânica e térmica, ocorrendo simultaneamente com a reação. A desativação é inevitável para a maioria dos processos, porém alguma de suas consequências imediatas e drásticas podem ser retardadas, prevenidas, ou mesmo invertidas (FORZATTI et al., 1999; BARTHOLOMEW et al., 2001).

A desativação catalítica pode ocorrer por diferentes mecanismos, sejam de natureza química ou física. Os tipos de desativação encontrados nos sistemas catalíticos são divididos em: envenenamento de catalisadores por impurezas presentes na mistura reacional, formação de coque, sinterização do suporte ou metal e transformação de fase (PETROV et al., 2006). Outros mecanismos de desativação são encontrados como a perda da fase ativa através da erosão, volatilização, e atrito. Abaixo decorreremos a respeito dos principais tipos de desativação que ocorrem na reação de decomposição catalítica do metano.

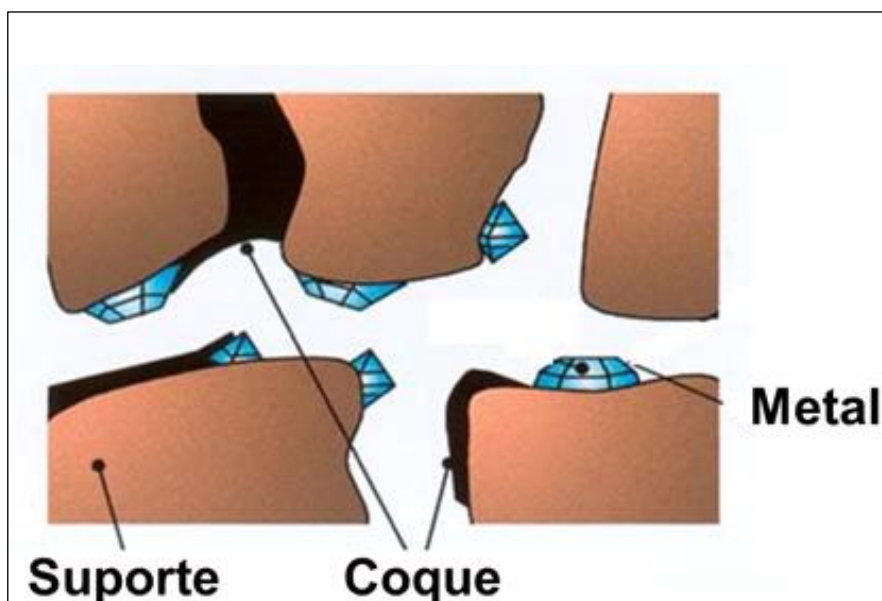
2.4.1 Formação de coque

A formação de coque é o problema mais comum na desativação do catalisador (PETROV et al., 2006). Esse fenômeno é causado pela deposição de espécies de carbono sobre a superfície do catalisador, resultando na perda da atividade, devido ao bloqueio dos sítios ativos ou poros do catalisador. Em estágios mais elevados podem resultar na desintegração das partículas do catalisador e problemas de entupimento no leito catalítico (FORZATTI et al., 1999).

Na Figura 10 pode ser vista a deposição de carbono sobre as partículas metálicas e suporte. O carbono depositar-se das seguintes formas: i) fortemente quimisorvida como uma monocamada ou adsorvido fisicamente em multicamadas e, em ambos, dificultam o acesso dos reagentes aos sítios ativos; ii) encapsulamento total da partícula metálica e,

assim, desativar completamente; iii) no interior dos poros inibindo o acesso dos reagentes aos sítios (BARTHOLOMEW et al., 2001).

Figura 10. Formas de deposição de carbono sobre a superfície metálica e poros do suporte.



Fonte: Bartholomew , 2001.

A formação de coque na superfície catalítica ocorre durante a decomposição do metano ou pelo desproporcionamento de CO (reação de Boudouard), sendo denominada de acordo com sua estrutura cristalina ou amorfa (YONGDAN et al., 2011).

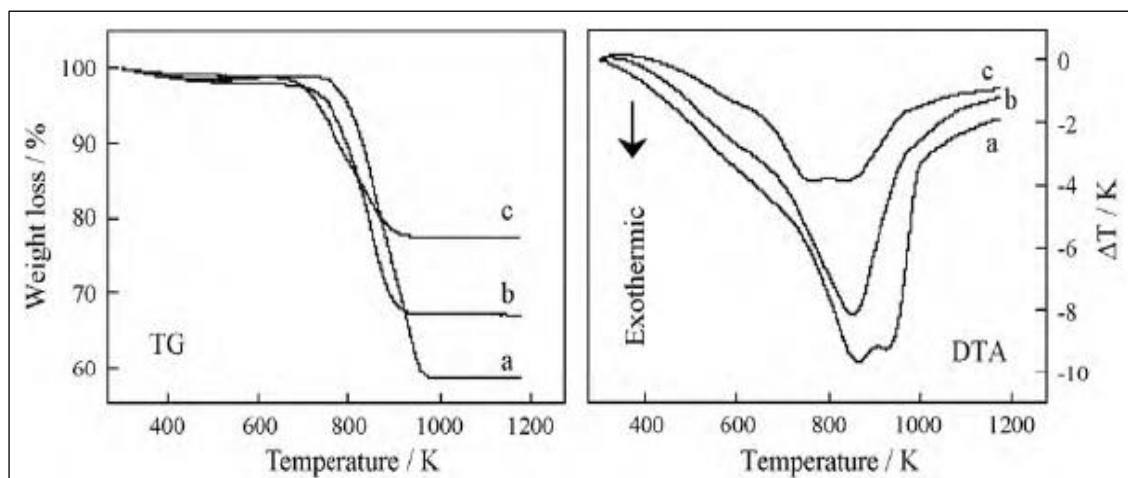
O mecanismo de formação de carbono durante a reação de decomposição tem sido intensivamente estudado, tendo como proposta: i) decomposição do metano sobre a superfície do metal seguido da dissolução de átomos de carbono; ii) o carbono dissolvido difunde-se através das partículas do metal; iii) os átomos de carbono dissolvidos precipitam-se na forma de grafite (MANEERUNG et al., 2011).

A propriedade morfológica e química dos depósitos de carbono dependerá da espécie ativa (tipo, tamanho do cristalito e promotor), do suporte, das condições operacionais (pressão, temperatura, tempo e carga de alimentação) e da fonte de carbono empregado (FORZATTI et al., 1999; GALETI et al., 2011).

O emprego de dopantes (Ce, La, Sn, Cu, Pr) e a modificação do suporte têm sido utilizados como estratégias para aumentar a resistência a desativação, promovendo alterações na taxa de deposição de carbono e nas propriedades catalíticas (GALETI et al., 2011).

Yang et.al., (2010) sintetizaram os sistemas níquel, cério e lantânio investigando a deposição de carbono na reação de reforma do metano com dióxido de carbono. As análises termogravimétricas mostraram as perdas de 40%, 31% e 21% nos catalisadores Ni/Al₂O₃, Ni/La₂O₃-Al₂O₃ e Ni/CeO₂-La₂O₃-Al₂O₃, respectivamente, indicando uma significativa diminuição na deposição de carbono, conforme a Figura 11 (YANG et al., 2011).

Figura 11. Análise termogravimétrica dos sistemas catalíticos após a reação: a) Ni/Al₂O₃, b) Ni/La₂O₃- Al₂O₃ e c) Ni/CeO₂- La₂O₃- Al₂O₃.

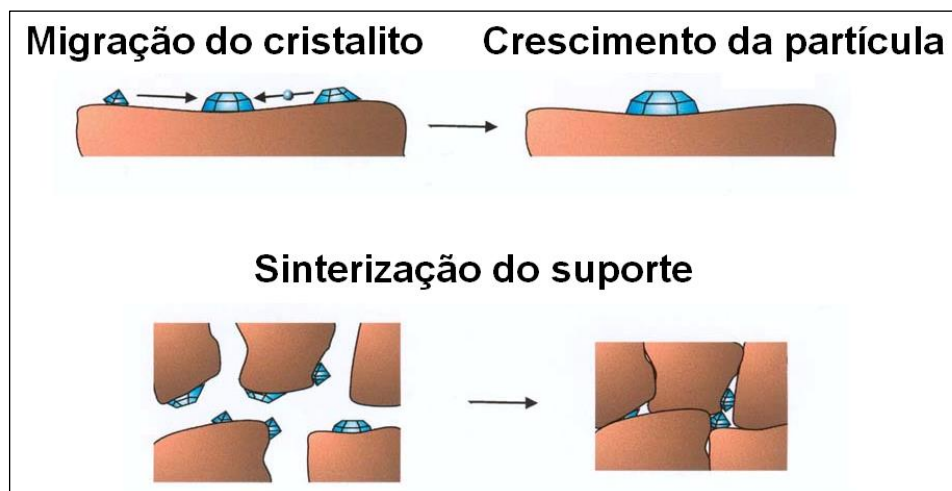


Fonte: Yang, 2010

2.4.2 Sinterização

A sinterização é uma das principais razões pela diminuição da atividade catalítica em diversos processos industriais, principalmente nas reações de reforma. A sinterização de catalisadores heterogêneos é definida como a perda de área superficial, devido à formação de partículas grandes proporcionado pela agregação das partículas pequenas ou decorrentes do colapso dos poros do suporte conforme a Figura 12. A sinterização é complexa sendo influenciada por vários parâmetros, tais como, tempo e temperatura reacional, composição do catalisador, suporte, promotores e atmosfera, ocorrendo tanto nas partículas metálicas ou no suporte catalítico ou combinação dos dois processos (SEHESTED et al., 2004).

Figura 12. Sinterização do metal e suporte.

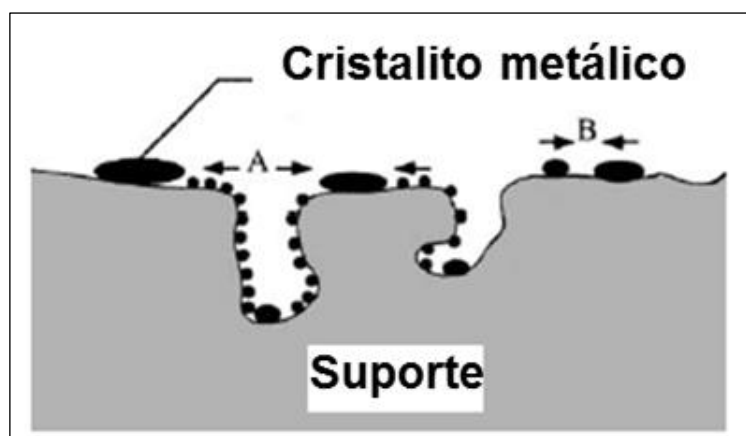


Fonte: Bartholomew , 2001.

2.4.2.1 Sinterização do metal

A sinterização da partícula metálica reduz a área do metal, promovendo diminuição da atividade catalítica, devido à diminuição da exposição dos sítios ativos aos reagentes. Os mecanismos propostos para o processo de sinterização da partícula metálica, Figura 13, são: i) migração das partículas, onde a migração dos cristalitos ocorre ao longo do suporte seguido por coalescência; ii) ripening Ostwald (migração atômica), onde ocorre o desprendimento dos átomos do metal a partir dos cristalitos, migração destes átomos sobre a superfície do suporte e, a captura por cristalitos de maiores dimensões; iii) transporte a vapor entre as partículas, onde ocorre à migração via fase gasosa, favorecido em altas temperaturas (FORZATTI et al., 1999; SEHESTED et al., 2004; HANSEN, 2006; CONTRERAS et al., 2012).

Figura 13. Modelos de crescimento do metal pela sinterização (A) migração atômica e (B) migração cristalina



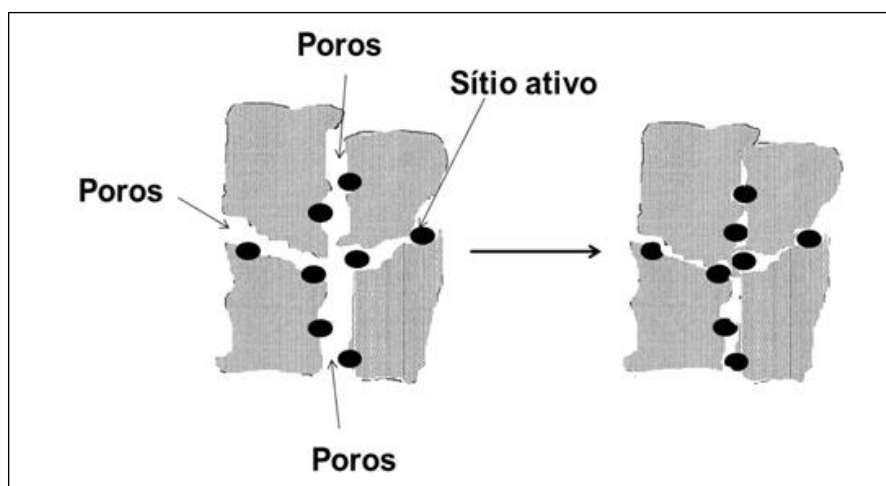
Fonte: Bartholomew , 2001.

2.4.2.2 Sinterização do suporte

Pode-se descrever a sinterização do suporte como um processo em que os pós-cristalinos ou não, que são tratados termicamente em uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão, promovem uma mudança na microestrutura desse material.

O suporte apresenta poros com diferentes diâmetros que permitem o acesso aos sítios ativos e saída livre para os produtos. Porém, em altas temperaturas, há o colapso destes poros obstruindo os sítios ativos no interior destes, impossibilitando o acesso dos reagentes, como mostrado na Figura 14. Além disso, pode provocar alteração na propriedade superficial do suporte, acidez, alteração na resistência mecânica e ocorrência de transições de fase.

Figura 14. Sinterização do suporte catalítico relacionado ao aumento da temperatura.



Fonte: Bartholomew, 2001.

2.4.2.3 Efeitos da desativação no processo industrial

As várias formas de desativação descritas nas seções precedentes tornam necessária a regeneração ou até mesmo a substituição dos sistemas catalíticos. Os tipos de desativação citados podem provocar (FIGUEIREDO, 2007):

- Diminuição da seletividade;
- Aumento da queda de pressão em reatores de leito fixo e má estabilidade das condições de fluidização nos reatores;
- Diminuição da conversão devido à perda da atividade e/ou número de sítios ativos;
- Má distribuição dos leitos fixos e perda de materiais nos leitos fluidizados.

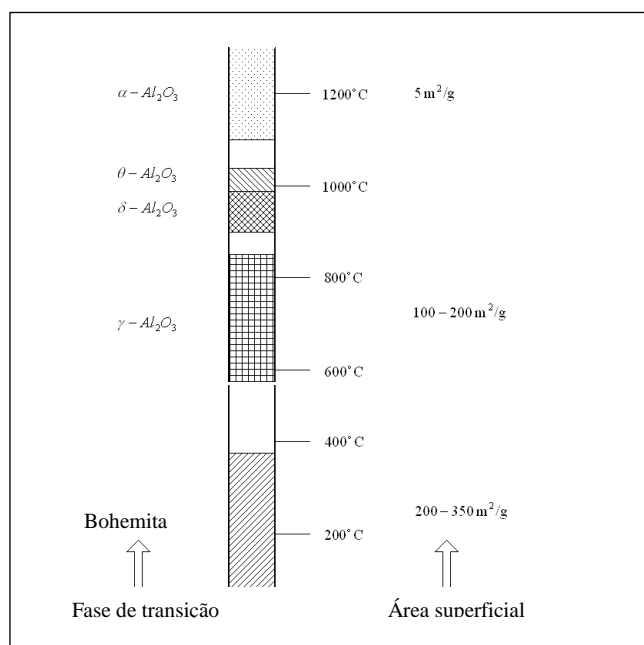
A vida útil dos catalisadores é limitada por estas situações que ocasionam regeneração ou substituição. Daí a grande importância econômica que tem a escolha correta dos catalisadores (composição, tamanho dos poros, dispersão e área das espécies ativas, resistência mecânica, estabilidade, custo), tipo e tamanho dos reatores industriais e matérias-primas (FIGUEIREDO, 2007).

2.5 Óxido de alumina

Alumina ocorre de forma abundante na natureza, principalmente na forma de hidróxidos, principais constituintes das bauxitas e lateritas. É uma cerâmica de bastante interesse industrial, com ampla aplicabilidade industrial, destacando-se sua aplicação como suportes catalíticos em processos industriais. Esse material apresenta algumas propriedades especiais tais como: alta dureza, alta força mecânica, resistência a choques térmicos e corrosão, características importante para um suporte catalítico (FREITAS, 2005; FERREIRA, 2008).

Alumina pode ser dividida de acordo com a transição de fases (α -, γ , δ , η e θ). Essas transições podem ser vistas como uma forma extrema de sinterização ocorrendo a temperaturas elevadas, conduzindo a transformação de uma fase cristalina em outra, como pode ser vista na Figura 15. Os métodos de obtenção da alumina incluem processo sol-gel, calcinação direta dos precursores de alumina e precipitação obtendo materiais com alta área superficial (TRUEBA et al., 2003; MARTINS et al., 2007).

Figura 15. Transições de fases e área superficial em função da temperatura.



Fonte. Trueba, 2005.

Entre as aluminas de diferentes fases de transição a γ - Al_2O_3 é a mais importante para aplicação em catálise. Sua grande utilização industrial deve-se a uma combinação favorável de suas propriedades texturais, como área superficial, volume e distribuição de poros e suas características ácido/base (TRUEBA et al., 2003).

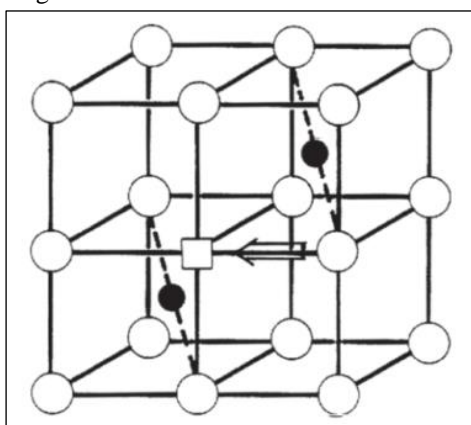
2.6 Óxido de cério

O cério, elemento químico de número atômico 58, é um dos 15 elementos classificados como lantanídeos (La ao Lu), que juntamente com Sc e Y formam a família das Terras Raras. Sua abundância na crosta terrestre é da ordem de 60 ppm, o que o torna o 26º elemento em frequência de ocorrência, sendo quase tão abundante quanto cobre e níquel (MARTINS et al., 2006). Dentre os compostos de Ce^{4+} , o dióxido de cério (CeO_2), também chamado de céria é o mais estável em virtude de sua estrutura cúbica tipo fluorita, Figura 16 (MUCCILLO, 2008).

O óxido de cério é um material que tem recebido destaque nos últimos anos devido a sua ampla utilização em diversas áreas, tais como, cerâmicas, tecnologia de células a combustíveis, sensores a gás, materiais cromatográficos, cosméticos, eletrolito sólido e principalmente em catálise (REDDY et al., 2005).

O óxido de cério é um dos mais interessantes óxidos aplicados industrialmente, devido a sua facilidade de mudar facilmente seu estado de oxidação (Ce^{3+} Ce^{4+}) promovendo a capacidade de estocar e liberar oxigênio. A capacidade redox, ácido-base e catalítica do CeO_2 consequente da alta mobilidade do O^{2-} , depende de vários fatores como o tamanho da partícula, modificação da fase, defeitos estruturais ou distorção da rede (SHEN et al., 2006).

Figura 16. Estrutura cristalina típica de fluorita. Círculos vazios=oxigênio; círculos cheios= Ce^{4+} ; e quadrado vazio= vacâncias de oxigênio.



Fonte. Mucillo, 2008.

A utilização de cério como suporte catalítico vem sendo aplicada nas reações de reforma do metano com CO_2 , reforma a vapor do glicerol, gasificação e pirolise de resíduos de pneus, oxidação seletiva do metano, oxidação parcial do metano, reações shift water-gas e reforma a vapor do etanol e combustão do óleo diesel. É relatada na literatura que o CeO_2 desempenha papel importante como transportador de espécies ativas de oxigênio que oxidam o coque sobre a superfície catalítica aumentando a resistência à deposição de coque, maior estabilidade térmica do suporte, melhora a dispersão da fase ativa e proporcionam um aumento na interação metal-suporte (MSI) (YANG et al., 2010; IRIONDO et al., 2010; ELBABA et al., 2011; KONGZHAI et al., 2008).

Recentemente, o cério vem sendo utilizados na reação de DMC, afim de proporcionar melhor estabilidade ao sistema catalítico. TANG et al., (2011) sintetizaram catalisadores de Fe/CeO_2 com diferentes razões mássicas avaliando suas propriedades catalíticas. Foi observado que a presença de altas quantidades de CeO_2 aumentou a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador, atribuído a uma maior dispersão das espécies de Fe e ao aumento da área superficial do catalisador.

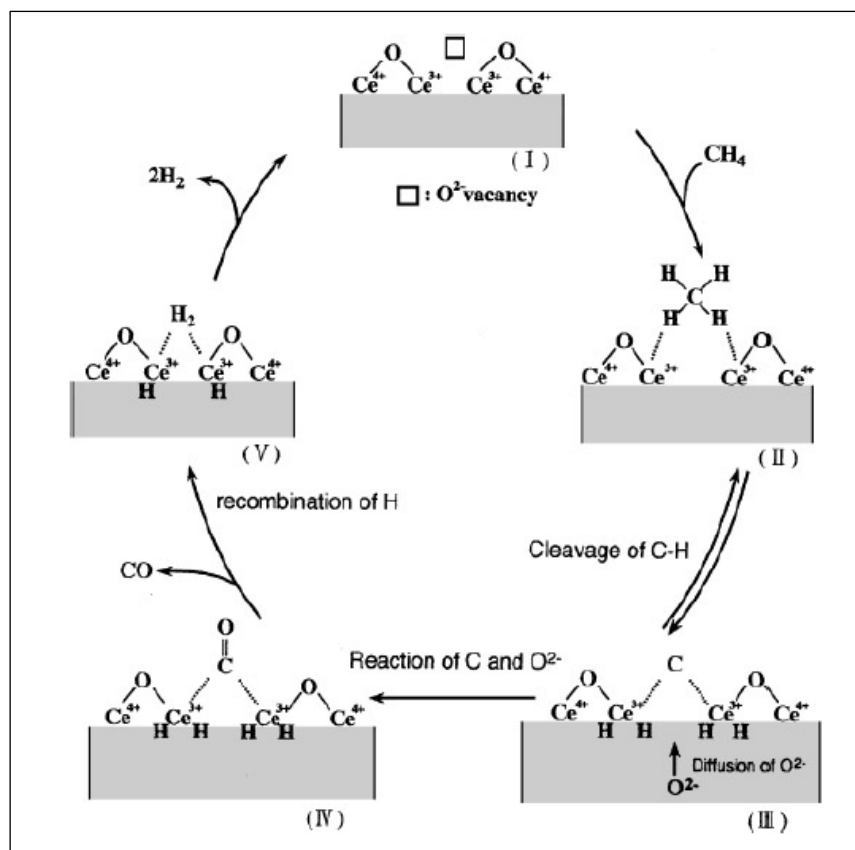
YANG et al., (2010) investigaram a adição de CeO_2 no sistema $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Os resultados mostram que a conversão de metano aumenta com o aumento da temperatura. No entanto, a conversão para o sistema $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ tem um decréscimo significativo a 850°C diferentemente do catalisador contendo CeO_2 . Esse decréscimo deve-se à facilidade de agregamento das partículas de Ni em partículas maiores, favorecida em altas temperaturas, proporcionando redução dos sítios ativos. A adição de CeO_2 tem um efeito inibidor da agregação dos cristalitos de Ni aumentando a estabilidade do catalisador.

SHEN et al., (2006) investigaram o comportamento catalítico do Ni/CeO_2 preparados por diferentes métodos para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Os resultados mostram que a rota de síntese do catalisador influenciou fortemente a atividade catalítica, associado a forte interação entre o níquel e o cério.

Durante a reação de DMC a interação entre o carbono depositado e o CeO_2 é observada pela formação de pequenas quantidades de monóxido de carbono. Essa formação é originada pelos oxigênios disponíveis do CeO_2 que reagem com o carbono depositado na superfície catalítica originando espécies CO. OTSUKA et. al., (1998) mostraram o mecanismo de formação de H_2 e CO catalisada por CeO_2 . O mecanismo

sugere que os sítios da superfície reduzida, isto é, Ce^{3+} e a vacância de oxigênio, podem ser responsáveis pela produção de CO, conforme Figura 17.

Figura 17. Mecanismo reacional para a formação de H_2 e CO durante a reação do CH_4 com CeO_2 .



Fonte: Otsuka, 1998.

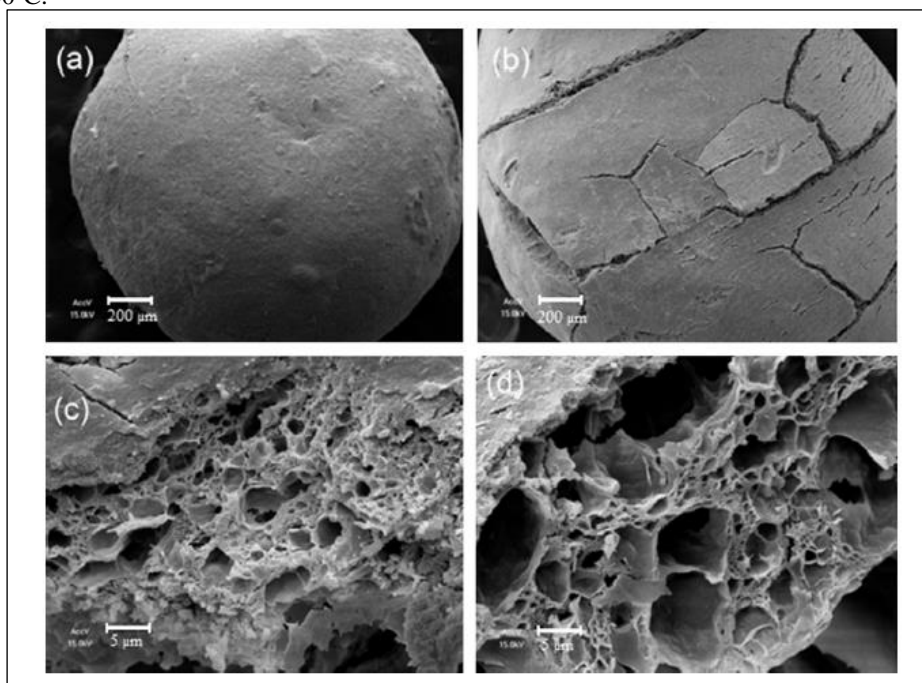
2.7 Preparação de catalisadores

A síntese de catalisadores para a reação DCM são preparados por diferentes métodos, tais como, deposição-precipitação, impregnação, impregnação reversa, sol-gel, co-precipitação, ativação mecano-química e técnicas de fusão apresentando característica físico-química distintas (área superficial, do volume e diâmetro de poros, tamanho de partícula, interação MSI, distribuição da fase ativa, etc.) e, por conseguinte, também exibem diferentes desempenho catalíticos (WANG et al., 2011). Sendo assim, os critérios para a escolha do método de síntese são aqueles que direcionam para um melhor controle da área superficial, tamanho das partículas, baixo grau de aglomeração, estabilidade, interação com o metal, resistência à sinterização, dentre outros.

2.7.1 Método complexação metal-quitosana

Um novo método de síntese de catalisadores foi desenvolvido com o propósito de obtenção de materiais sólidos com uma estrutura porosa e alta área superficial, chamado método de complexação metal-quitosana. Esse método consiste na obtenção de partículas híbridas de uma mistura composta por precursores do metal desejado e o biopolímero quitosana. Através da eliminação deste biopolímero, por tratamento térmico, uma partícula porosa é obtida, como pode ser visualizado na Figura 18 (STRINGHINI et al., 2014).

Figura 18. Morfologia das esferas de quitosana a) esfera a temperatura ambiente, b) superfície externa da esfera calcinada a 500°C, c) superfície interna da esfera calcinada a 500°C, d) superfície interna da esfera calcinada a 900°C.



Fonte. Stringhini, 2014

2.7.2 Método da réplica

O método réplica, também chamado de método da espuma polimérica, consiste na impregnação das espumas poliméricas ou naturais pela suspensão cerâmica seguida de tratamento térmico, que permite a queima da parte orgânica e a sinterização do material cerâmico, resultando na réplica da espuma original (SILVEIRA et al., 2007).

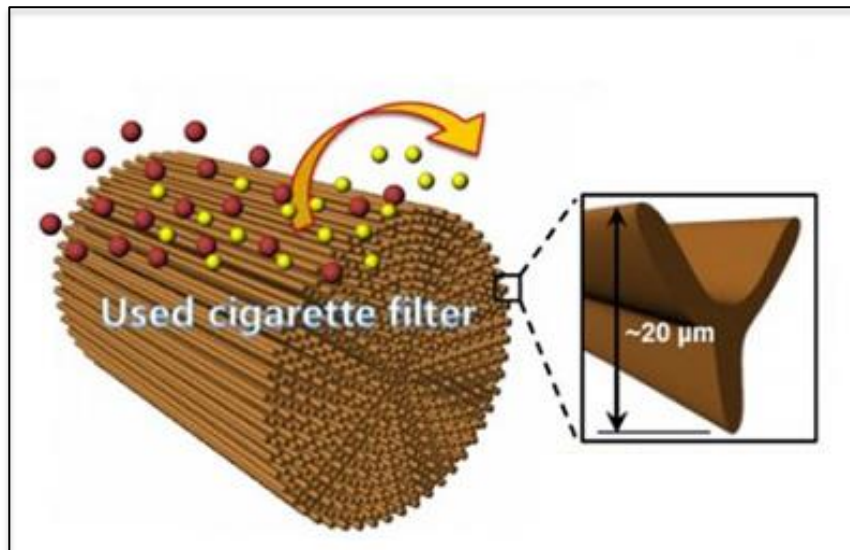
A otimização das etapas do processo (escolha da espuma polimérica, preparação da suspensão cerâmica, impregnação, secagem e tratamento térmico) permite o desenvolvimento de materiais com características desejáveis para aplicações específicas.

A busca por novos materiais na última década vem resultando numa intensa inovação tecnológica fruto do desenvolvimento da ciência e da tecnologia dos materiais. Em destaque, o reaproveitamento de resíduos que possuem potencial poluidor utilizado como matéria-prima para a síntese de novos materiais, impulsionando inovação tecnológica.

Anualmente cerca de 4,5 trilhões de unidades de filtro de cigarro são descartados ao meio ambiente. Considerando que a degradação do filtro pode levar de 5-10 anos, os efeitos causados ao meio ambiente podem ter enormes consequências (Zhao et al., 2010).

A utilização de filtros de cigarros descartados no ambiente como molde pode ser promissor para síntese de suportes catalíticos com dimensões e morfologia semelhantes à estrutura do filtro. Desta forma os catalisadores em formato de pallets torna-se interesse, haja vista, que a purificação e consequentemente a reusibilidade são facilitadas. A Figura 19 apresenta a morfologia porosa dos filtros de cigarros tornando-se materiais promissores na elaboração de catalisadores heterogêneos.

Figure 19. Morfologia do filtro de cigarro usado.



Fonte. Lee, 2014

2.8 Caracterização de catalisadores

Os catalisadores são materiais altamente complexos, desta forma, a caracterização da estrutura física ou química oferece ferramentas importantes, capazes de correlacionar o comportamento catalítico de um material com suas características, que sofrem influência de vários aspectos, como por exemplo, o método de síntese empregado.

As propriedades físicas como volume de poros, distribuição de poros e área superficial específica, são rotineiramente monitoradas na produção e durante os processos industriais. Em contrapartida, a caracterização química e investigações microestruturais, especialmente na superfície do catalisador, são trabalhosas e por isso são raramente investigadas na indústria (HAGEN et al., 2006).

As técnicas de difração de raios-X, isotermas de adsorção-dessorção de N_2 , temperatura termoprogramada, análise termogravimétrica espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e transmissão foram empregadas para caracterização dos materiais catalíticos.

2.8.1 Difração de raios X

O conhecimento de como os átomos estão organizados em microestruturas de materiais cristalinos torna-se fundamental sobre a compreensão da síntese, estrutura e propriedades dos sistemas catalíticos (ALBERS et al., 2002).

A análise de DRX auxiliou na determinação das principais fases cristalinas dos suportes catalíticos e catalisadores, comparando os difratogramas experimentais com os dados padrões JPCDS. Com essa técnica pode-se prever o surgimento das fases da alumina, identificar as alterações estruturais entre Al_2O_3 e CeO_2 no suporte CeO_2/Al_2O_3 e quais as fases cristalinas predominantes encontra-se os metais ativos M_xO_x ou Ma_2O_4 , estruturas com baixa e alta estabilidade respectivamente.

A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, Figura 20 e equação 13, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina). De acordo com esta Lei, a difração ocorrerá quando a diferença dos caminhos percorridos por dois feixes distintos for um múltiplo do comprimento de onda, d (FULTZ et al., 2013).

$$N\lambda = 2d \sin \theta \quad (13)$$

Onde,

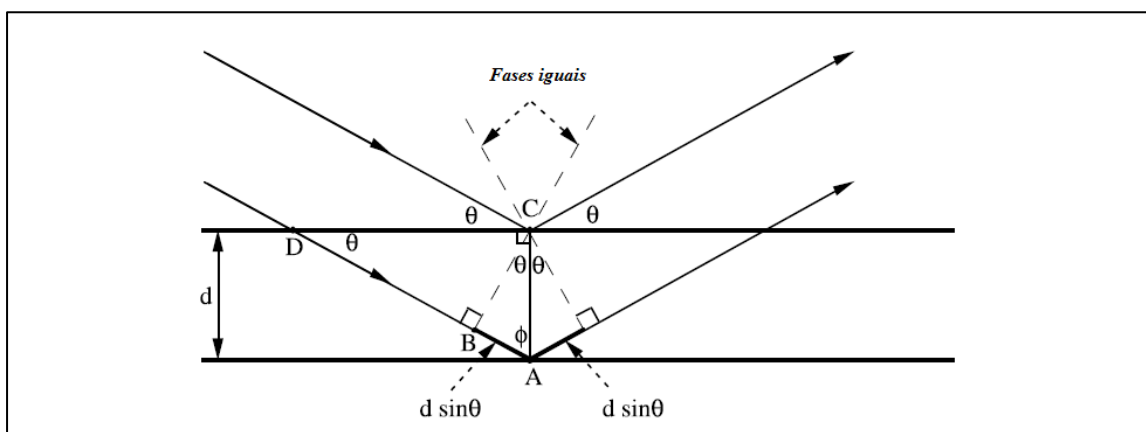
n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Figura 20. Lei de Bragg.



Fonte: Fultz, 2013.

2.8.2 Método de adsorção de nitrogênio

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

Através do método de adsorção de nitrogênio a 77K obtém-se isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais pode-se obter a área específica, diâmetro de poros, volume de poros e distribuição do tamanho de poros.

2.8.2.1 Isotermas de adsorção

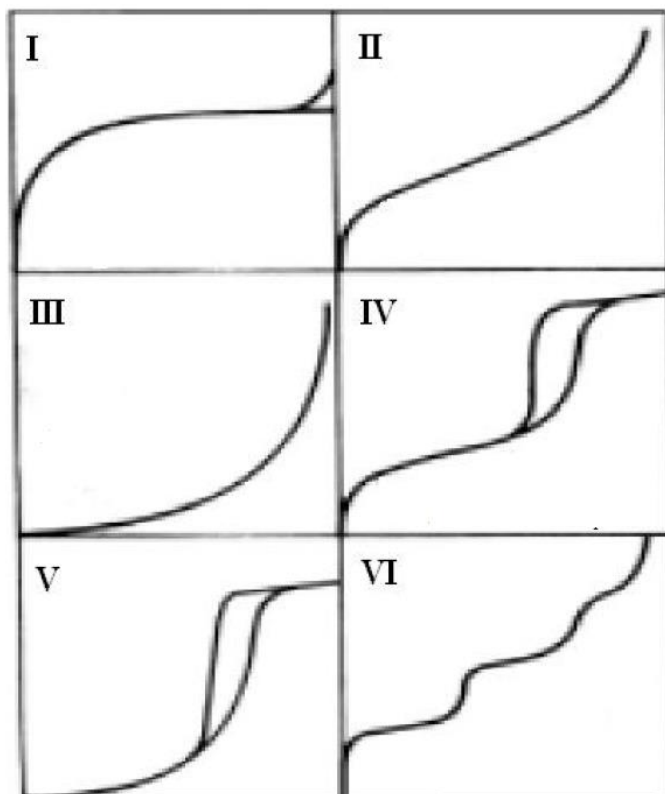
Quando um sólido é colocado em um espaço fechado em contato com um gás ou vapor numa pressão definida, o sólido começa a adsorver o gás, ocorrendo um aumento no peso do sólido e uma queda na pressão parcial do gás. Após um determinado tempo,

a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A tendência das moléculas superficiais deste sólido em interagir com as moléculas gasosas ou líquidas a fim de satisfazer este desbalanço de forças moleculares ou atômicas é denominada adsorção.²

A adsorção é provocada pelas forças atuando entre o sólido e as moléculas do gás, sendo de natureza física e/ou química. A adsorção física, também denominada de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas, enquanto, a adsorção química ou quimissorção envolve as interações específicas entre o adsorvente (sólido) e o adsorvato (nitrogênio) com energia quase tão alta quanto a formação de ligações químicas.²

As isotermas de adsorção física podem ser convenientemente agrupadas em seis classes, apresentadas na Figura 21, proposta por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT).²

Figura 21. Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Gregg, 1982.

As isotermas do tipo I ocorrem quando a adsorção é limitada a uma ou a poucas camadas moleculares. A adsorção física que produz esta isoterma indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

As isotermas do tipo II são encontradas quando a adsorção ocorre em pós não-porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.

As isotermas do tipo III são características, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.

As isotermas do tipo IV ocorrem com adsorventes porosos com diâmetro de poros entre 15 e 1000 angströms. A inclinação (a menores valores de P/P_0) corresponde também à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar.

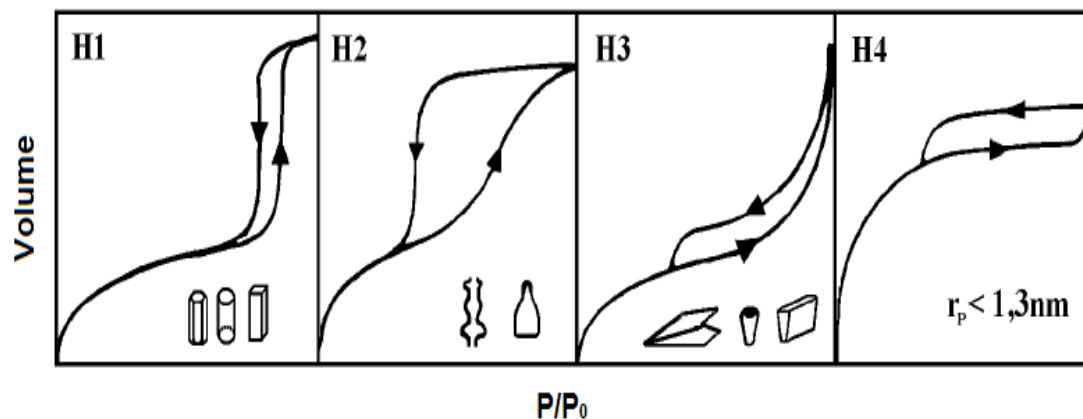
As isotermas do tipo V resultam quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo joelho que nas isotermas do tipo IV.

As isotermas do tipo VI (em degraus) ocorre em superfícies uniformes não porosas e representa uma adsorção camada a camada. A altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

Pode-se observar nas isotermas do tipo IV e V a presença de histerese. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença de mecanismos de condensação e evaporação do gás adsorvido, e este processo ocorre em diferentes valores de pressão relativa, e sua forma é determinada principalmente pela geometria dos poros.³

Segundo Everett *et. al.*, as isotermas podem ser classificadas em quatro tipos principais de histerese, conforme a Figura 22.

Figura 22. Tipos de histerese.



Fonte: Everett, 1984

A histerese H1 é caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida). Normalmente, esta é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme e regularmente ordenadas. Resulta da distribuição apertada de tamanhos de poros e é aceitável um modelo de capilares cilíndricos para o cálculo do tamanho de poros.

Na histerese H2, só o ramo de dessorção é praticamente vertical aos valores da ordenada. Muitos adsorventes porosos originam este tipo de histerese, a qual corresponde a uma distribuição de tamanho e formato de poros bem definidos. Por vezes, associa-se este tipo de histerese aos diferentes mecanismos de condensação e evaporação em poros com gargalo estreito e corpo longo (poros em forma de tinteiro), neste caso, não se deve usar o ramo de dessorção no cálculo de distribuição de poros.

A histerese do tipo H3 caracteriza-se por dois ramos assintóticos relativamente à vertical ($P/P_0=1$). Esta é associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em fenda. No cálculo da distribuição do tamanho de poros deve-se utilizar o modelo de fendas em placas paralelas.

A histerese do tipo H4 é caracterizada por dois ramos de isotermas quase horizontais e paralelos durante uma extensa gama de valores da abscissa. Este tipo de histerese também está associado a poros estreitos em forma de fenda.

2.8.2.2 Área superficial BET

A área específica, ou área de superfície total do sólido por unidade de massa, é o parâmetro crucial a ser determinado, pois é nela que toda reação se processa.

Para um catalisador, quanto maior a superfície disponível para os reagentes, maior será a conversão dos produtos, quando fenômenos difusivos não estão envolvidos.

Na prática, o catalisador não possui uma superfície energeticamente homogênea, ou seja, com todos os seus sítios de adsorção equivalentes e com a mesma quantidade de energia para interagir com as moléculas do reagente. Se fosse completamente homogênea, a área específica seria diretamente proporcional a atividade do catalisador, mas, mesmo com superfícies heterogêneas, há casos em que a área é proporcional a superfície.

Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, afim de se determinar o volume dos gás adsorvido em função da pressão relativa. Todavia a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET), que generaliza a equação de Langmuir, permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física sendo aplicado principalmente na determinação da área de superfície de catalisadores.

O método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando a equação (1 ou 2), afim de determinar o volume de N₂ (V_m) necessário para formar uma monocamada sobre o material adsorvido.

A forma BET simples é representada pela equação (14), que pode ser modificada para a mais familiar (15):

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_o - P) \left\{ 1 + \frac{(C-1)P}{P_o} \right\}} \quad (14)$$

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (15)$$

Onde V é o volume de gás adsorvido a pressão P, P_o é a pressão de saturação do gás adsorvente e C uma constante.

Se fizermos $P/P_0 = X$, chegaremos à equação (16):

$$\frac{1}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{(1-X)}{X} \quad (16)$$

A interseção do gráfico de $\frac{1}{V(1-X)}$ contra $\frac{1-X}{X}$ corresponde ao recíproco de V_m , isto é, do volume necessário para cobrir uma monocamada. Este é, possivelmente, a área superficial de um adsorvente.

2.8.2.3 Distribuição do tamanho de poros

A distribuição de tamanhos ou de volumes de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, a evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado.

Barret, *et. al.*, propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição dos tamanhos de poro. O método utiliza a equação de Kelvin (4) e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação.

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma M_v \cos \theta}{RT r_m}\right) \quad (17)$$

Os sistemas de poros em substâncias sólidas possuem variados tipos, tanto em tamanho como na forma. Uma característica especial é o interesse em determinar o formato e dimensão dos poros. A classificação dos poros em função do diâmetro corresponde ao efeito das isotermas de adsorção. Uma classificação adequada é adotada pela International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) e resumida na tabela 3.

Tabela 3. Classificação da porosidade.

Classificação	
Microporos	$\Phi \sim 20 \text{ \AA}^\circ$
Mesoporos	$20 < \Phi < 500 \text{ \AA}^\circ$
Macroporos	$\Phi > 500 \text{ \AA}^\circ$

2.8.3 Redução termoprogramada – TPR

A redução termoprogramada (TPR) é uma técnica amplamente utilizada para caracterização de óxidos metálicos dispersos sobre um suporte, tendo como condição básica da técnica, a necessidade que o material esteja em condições de ser reduzido (SUBRAMANIAN, 1992; SHCHUT et al., 2008).

O princípio de funcionamento é fluir sobre a amostra um gás redutor (uma mistura de hidrogênio e nitrogênio) de 10% H_2/N_2 , enquanto a temperatura é aumentada de forma linear. Assim, o consumo de hidrogênio pela amostra é quantificado a partir da variação da condutividade térmica do fluxo do gás. A partir dessa técnica é possível se obter informações de interações da fase ativa e do suporte. Abaixo é mostrada a reação química que ocorre durante a de TPR, conforme a reação 18 (SUBRAMANIAN, 1992).



O perfil da curva de TPR permite prever informações qualitativas e quantitativas, a respeito das fases presentes na superfície catalítica. A disposição da curva pode informar sobre a natureza química e vizinhanças das espécies reduzíveis presentes, enquanto que as áreas permitem quantificar, através da quantidade de H_2 consumido, a quantidade de metal que lhe deu origem e a dispersão metálica (SHCHUT et al., 2008).

2.8.4 Análise térmica

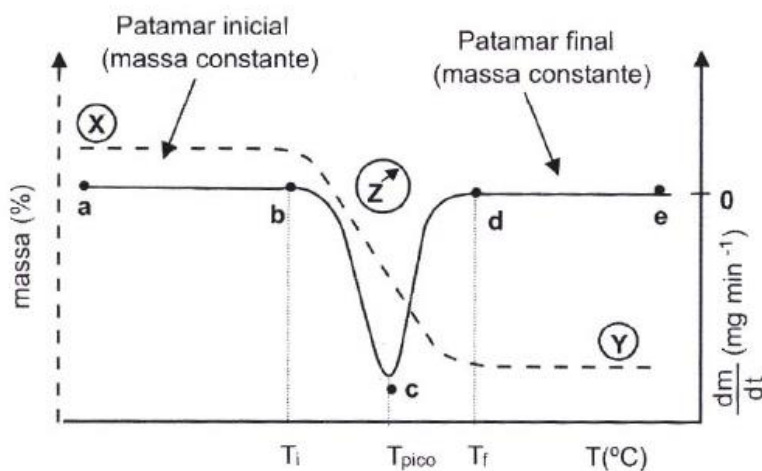
Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (MOTHÉ et al., 2009).

2.8.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica que avalia a variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura, no modo de varredura, ou como função do tempo, no modo isotérmico. Esta técnica é utilizada para caracterizar a decomposição da amostra, a estabilidade térmica dos materiais sob variadas condições e estudo da cinética dos processos físico-químicos que ocorrem na amostra (QUINN et al., 1999).

As curvas de TG são normalmente plotadas com a variação da massa (Dm), expressa em porcentagem em relação ao eixo vertical e a temperatura ou tempo no eixo horizontal. Uma representação esquemática de um estágio é mostrada na Figura 23. A reação é caracterizada por duas temperaturas, T_i e T_f , que são chamadas de temperatura de decomposição processual e temperatura final, respectivamente.

Figura 23. Curva TG (tracejada) e DTG (linha sólida) de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa.



Fonte: Quinn, 1999.

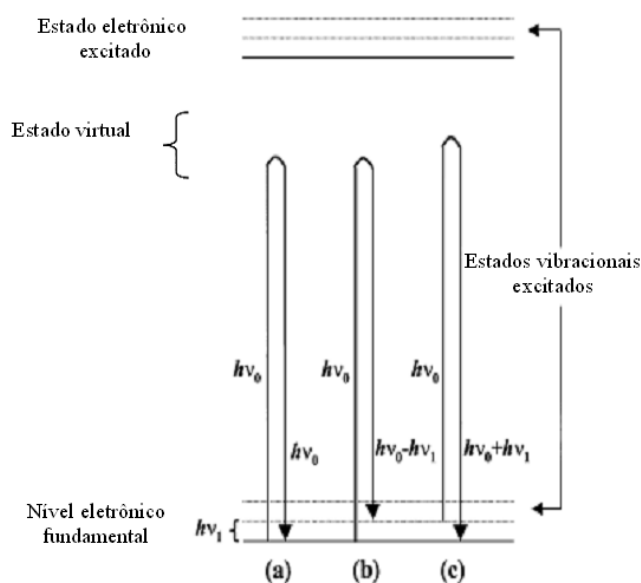
A análise de TGA pode auxiliar na identificação dos SWNTCs ou MWNTCs e carbono amorfo formado pós-testes catalíticos, por meio da oxidação da amostra a temperatura programada, além da determinação da quantidade de carbono formando sobre a superfície metálica. Essa distinção dos materiais carbonáceos deve-se as diferentes temperaturas de oxidação do carbono. O carbono amorfo por possuir estrutura mais fraca oxida a temperatura inferior que os SWNTCs, que por sua vez oxidam a uma temperatura menor que os MWNTCs. Sendo assim, cada estrutura é identificada pelo pico de variação de massa que ocorrem em diferentes temperaturas.

2.8.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica bastante sensível a composição, ligação, ambiente químico, fase e estrutura cristalina da amostra (SMITH et al., 2003). Portanto, essas características tornam essa técnica uma excelente ferramenta na caracterização de catalisadores, bem como a diferenciação e a qualidade dos NTCs.

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de fótons monocromáticos sobre amostra conforme a Figura 24, na qual são absorvidos, refletidos ou transmitidos pela amostra obtendo o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman, o qual pode ser de dois tipos: Stokes e anti-Stokes (SMITH et al., 2003).

Figura 24. Espalhamento luz: (a) espalhamento inelástico (região Stokes); (b) espalhamento elástico (Rayleigh); (c) espalhamento inelástico (região anti-Stokes).



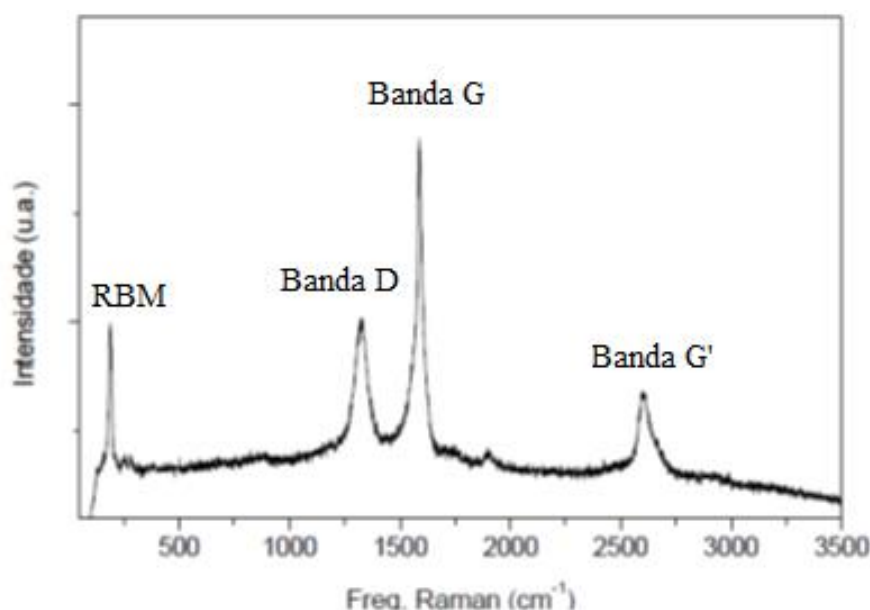
Fonte: Gonçalves, 1997.

A partir da localização das bandas dos espectros Raman, pode-se determinar o tipo de NTCs formado da superfície do catalisador. Os modos vibracionais chamados de respiração são observados em baixos números de onda (entre 100 e 300 cm^{-1}). Já os modos vibracionais chamados tangenciais são responsáveis pela chamada banda G, próxima de 1575 cm^{-1} , que é associada a NTCs perfeitos. A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é visualizada por volta de 1350 cm^{-1} . O sinal em 2671 cm^{-1} é chamado de banda G' associada a overtones (HERBST et al., 2004).

Além disso, a relação entre as áreas ou intensidades das bandas G e D, dada por (I_D/I_G) fornece o chamado 'parâmetro de qualidade', e reflete o grau de grafitização e, conseqüentemente os defeitos dos NTCs numa determinada amostra. Sendo assim, quanto menor o valor desta razão maior o grau de grafitização e melhor a qualidade dos depósitos de carbono formado sobre a superfície catalítica (HERBST et al., 2004).

A Figura 25 ilustra o espectro Raman característico de um nanotubo de carbono.

Figura 25. Espectro Raman de um nanotubo de carbono.



Fonte: Almeida, 2007.

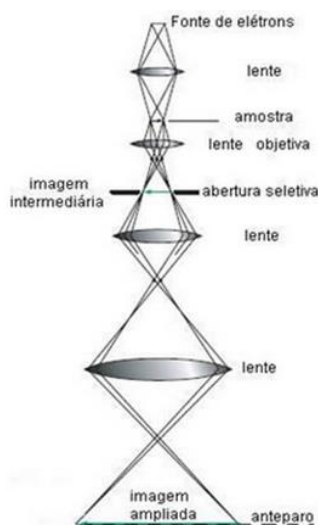
2.8.6 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma ferramenta de grande valia na caracterização microestrutural dos materiais sólidos.

O princípio de um MET consiste de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas, que controlam o feixe, encerrados em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10^{-5} mm Hg. A Figura 26 mostra a seção esquemática vertical de um aparelho que utiliza 100 kV como diferença de potencial máxima de aceleração do feixe.

Um microscópio moderno de transmissão possui cinco ou seis lentes magnéticas, além de várias bobinas eletromagnéticas de deflexão e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe eletrônico. Entre estes componentes, destacam-se os três seguintes pela sua importância com respeito aos fenômenos de difração eletrônica: lente objetiva, abertura objetiva e abertura seletiva de difração. A função das lentes projetoras é apenas a produção de um feixe paralelo e de suficiente intensidade incidente na superfície da amostra. Os elétrons saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas principalmente pelas leis de difração impostas pelo arranjo cristalino dos átomos na amostra. Em seguida, a lente objetiva entra em ação, formando a primeira imagem desta distribuição angular dos feixes eletrônicos difratados. Após este processo importantíssimo da lente objetiva, as lentes restantes servem apenas para aumentar a imagem ou diagrama de difração para futura observação na tela do monitor (ROSA, 2008).

Figura 26. Representação esquemática do MET



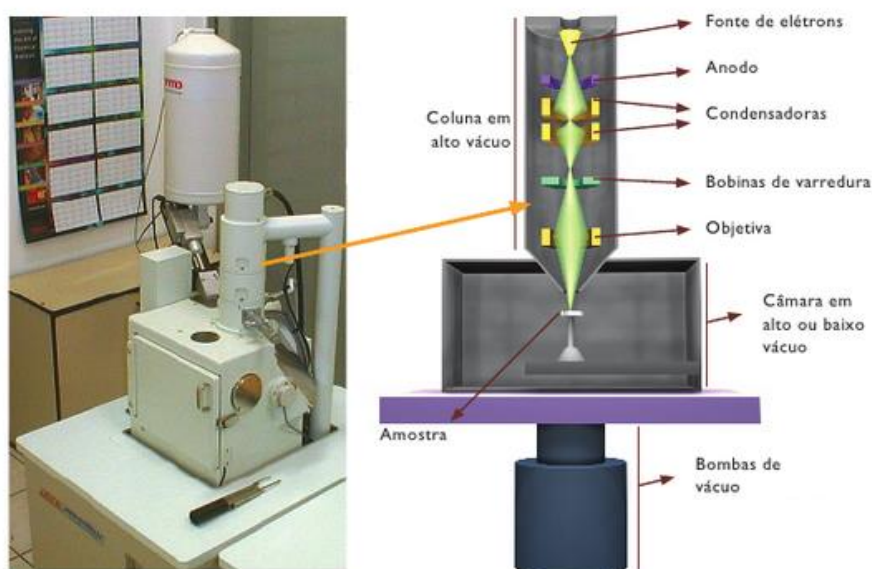
Fonte: Rosa, 2008

2.8.7 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta de grande valia na caracterização das características microestruturais dos materiais sólidos.

O princípio de um MEV consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. A Figura 27 mostra uma representação esquemática dos componentes do MEV (DEVADI, 2007; MALISKA, MECATRÔNICA, 2006).

Figura 27. Representação esquemática do MEV



Fonte: Mecatrônica fácil

REFERÊNCIAS

ABBAS, H. F.; DAUD, W. M. A. Hydrogen Production by Methane Decomposition: A Review. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 1160 – 1190, 2011.

ABREU, A. M.; Desenvolvimento e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportado em Matrizes $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ZrO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ avaliando para as Reações de Reforma a Vapor. **Universidade de São Paulo**, Tese de Doutorado, 2008.

ALBERS, A. P. F.; BOSCHI, A. O.; BALSIO, J. B.; MACGADO, R.; Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction). **Cerâmica**, 48, p. 34 – 35, 2002.

ALMEIDA, R. M. Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni e Co. **Tese de doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

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

AMIN, A. M.; CROISSET, E.; EPLING, W.; .Review of Methane Catalytic Cracking For Hydrogen Production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, p. 2904 – 2935, 2011.

AMIN, A.; EPLING, W.; CROISSET, E.; Reaction and Deactivation Rates of Methane Catalytic Cracking over Nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, p. 12460 – 12470, 2011.

ANDERSON, M.; KNIEP, J.; LIN, S. Y.; Autothermal Reforming of Methane in a Proton-Conducting Ceramic Membrane Reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, p. 7941 – 7948, 2011.

AVDEEVA, L. B.; RESHETENKO, T. V.; ISMAGILOV, Z. R.; LIKHOLOBOV V. A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. **Applied Catalysis A: General**, 228, p. 53 – 63, 2002.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of Catalyst Deactivation. **Applied Catalysis A: General**, 212, p. 17–60, 2001.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal American Chemical Society**, 60, p. 309-319, 1938.

CEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied catalysis A: general**, 254, p. 327 – 338, 2003.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna – Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

CHAI, S. P.; SEAH, C. H.; MOHAMED, A. R. A parametric Study of Methane Decomposition into Carbon Nanotubes Over 8Co-2Mo/Al₂O₃ Catalyst. **Journal Natural Gas Chemistry**, 20, p.84 – 89, 2011.

CONSTANTINO, C.; AMIN, A. M.; CROISSET, E., EPLING, W. Methane Cracking Using Ni Supported on Porous and Non-Porous Alumina Catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 37, p. 9038 – 9048, 2011.

CROISSET, E.; AMIN, A.; EPLING, W.; Reaction and Deactivation Rates of Methane Catalytic Cracking over Nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, p. 12460 – 12470, 2011.

DEVADI, B. A.; .Microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. **Edipucrs**, 2007.

DINCER, I. Green Methods for Hydrogen Production. **International Journal of hydrogen Energy**, 37, p. 1954 – 1971, 2012.

ELBABA, I.F.; WU, C.; WILLIAMS, P. T.; Hydrogen production from the pyrolysis e gasification of waste. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36, p.6628 – 6637, 2011.

ERMAKOVA, M. A., ERMAKOV, D. Y.; KUVSHINOV, G.G. Effective Catalysts for Direct Cracking of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon: Part I. Nickel. **Catalysts Applied Catalysis A: General**, 201, p. 61 – 70, 2000.

EVERETT, D. H.; MOSCOU, L.; HAUL, R. A. W.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; SING, K. S. W.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Published by International Union of Pure and Applied Chemistry**, 1984.

FAJARDO, H. V.; NUERNBERG, G. B.; MEZALIRA, D. Z.; CASARIN, T. J.; PROBST, L.F.D.; CARREÑO, N. L. V.; .Preparation and Evaluation of Co/Al₂O₃ Catalysts in The Production of Hydrogen from Thermo-Catalytic Decomposition of Methane: Influence of Operating Conditions on Catalyst Performance. **Fuel**, 87, 1698 1704, 2008.

FERREIRA, V. Ultra Baixo coeficiente de atrito entre o par cerâmico Si₃N₄-Al₂O₃ em água. Tese de Doutorado. **Universidade de São Paulo** – São Paulo, 2008.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; **Catálise heterogênea**. 2º edição revista e actualizada. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.

FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. A. Evaluation of Lanthanide-Group Promoters on Co–Ni/Al₂O₃ Catalysts for CH₄ Dry reforming. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 344, p. 28 – 36, 2011.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, 52, p. 65 – 181, 1999.

FREITAS, N. L.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; COSTA, A. C. F. M. .Obtenção e Caracterização da α -Al₂O₃ por síntese de reação de combustão em diferentes composições. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2005.

FULTZ, B.; HOWE, J.; .Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials. **Springer Verlag Berlin Heidelberg**, Capítulo 1, 2013.

GALETI, A. E.; GOMES, M. F.; ARRUA, L. A.; ABELLO, M. C. .Ethanol Steam Reforming Over Ni/ZnAl₂O₄-CeO₂. Influence of Calcination Atmosphere and Nature of Catalytic Precursor. **Applied Catalysis A: General**, 408, p. 78 – 86, 2011.

GALLEGO, G. S.; BARRAULT, J.; DUPEYRANT, C. B.; MONDRAGON, F.; .Production of Hydrogen and MWCNTs by Methane Decomposition Over Catalysts Originated From LaNiO₃ Perovskite. **Catalysis Today**, 149, p. 365 – 371, 2010.

GRABKE, H. J. The kinetics of Decarburization and Carburization of Gamma-Iron Methane e Hydrogen Mixtures. **Physik Chemical**, 69, p.409, 1965.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; Adsorption , Surface Area and Porosity. Second Edition. **Edition Published by Academic Press (INC)**, New York, 1982.

GONÇALVES, N. S.; FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; Uma Demonstração sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, 20, 319 – 323, 1997.

GUEVARA, J. C.; . WANG, J. A.; CHEN, L. F.; VALENZUELA, M. A.; SALAS, P.; RUIZ , A. G.; TOLEDO J. A.; CORTES-JA´COME, M. A.; .Ni/Ce-MCM-41 Messtructured Catalysts for Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon via Methane Decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 3509 – 3521, 2010.

HAGEN, J.; *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Second, Completely Revised and Extended Edition. **Edition Published by Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA**, Germany, 2006.

HANSEN, T. W.; *Sintering and Particle Dynamics in Supported Metal Catalysts*. Ph.D. thesis. **University of New Mexico**, 2006.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M.; *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. **Química nova**, 27, p. 00 – 00, 2004.

HOGNON, C.; SIMON, Y.; MARQUAIRE, P. M.; *Hydrogen Production by Homogeneous Partial Oxidation of Propane*. **Energy & Fuels**, 26, p. 1496 – 1508, 2012.

IRIONDO, I.; BARRIO, V.L.; CAMBRA, J. F. ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; NAVARRO, R.M. *Glycerol Steam Reforming Over Ni Catalysts Supported on Ceria and Ceria-Promoted Alumina*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 11622 – 11633, 2010.

ITALIANO, G.; DELIA, A.; ESPRO, C.; BONURA, G.; FRUSTERI, F.; *Methane Decomposition Over Co Thin Layer Supported Catalysts to Produce Hydrogen for Fuel Cell*. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 1156 – 1575, 2010.

JUNIOR, C. A. C.; *Oxidação Parcial do Propano com Catalisadores Óxidos de Vanádio e Cério*. Tese de Mestrado, **Universidade Federal Fluminense**, Rio de Janeiro – RJ, 2008.

KIM, H. W.; KANG, K. M.; KWAK, H. Y.; KIM, J. H. *Preparation of Supported Ni Catalysts on Various Metal Oxides With Core/Shell Structures and Their Tests for the Steam Reforming of Methane*. **Chemical Engineering Journal**, 168, p. 775 – 783, 2011.

KNIEP, J.; LIN, Y. S. Partial Oxidation of Methane and Oxygen Permeation in SrCoFeO_x Membrane Reactor with Different Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, p. 12426 – 12432, 2011.

KONGZHAI, L.; HUA, W.; YONGGANG, W.; MINGCHUM, L. Preparation and characterization of Ce_{1-x}Fe_xO₂ complex oxides and its catalytic activity for methane selective oxidation. **Journal of Rare Earths**, 26, p. 245 – 249, 2008.

KUMAR, P. A.; TANWAR, M. D.; RUSSO, N.; PIRONE, R.; FINO, D. Synthesis and catalytic properties of CeO₂ and Co/CeO₂ nanofibres for diesel soot combustion. **Catalysis today**, 30, p. 279 – 287, 2012.

KUMAR, M.; ANDO, Y.; Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10, p. 3739–3758, 2010.

LEE, M.; KIM, G.; SONG, H. D.; PARK, S.; YI, J.; Preparation of energy storage material derived from a used cigarette filter for a supercapacitor electrode. **Nanotechnology**, 25, p. 1 – 8, 2014.

LIU, J. A. Kinetics, Catalysis and Mechanism of Methane Steam Reforming. Thesis Submitted to the **Faculty Of the Worcester Polytechnic Institute Department of Chemical Engineering**, 2006.

LOPES, R. G.; PAROLA, V. L.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Evolution of the Ni-Active Centres into ex Hydrotalcite Oxide Catalysts during the CO_x-free Hydrogen Production by Methane Decomposition. **International Energy of Hydrogen Energy**, 37, p. 7042 – 7055, 2012.

LORINCZ, A.; HADDAD, D.; NAIK, R.; NAIK, V.; FUNG, A.; CAO, A.; MANDA, P.; PANDYA, A.; AUNER, G.; RABAH, R.; LANGENBURG, S. E.; KLEIN, M. D.; Raman Spectroscopy for Neoplastic Tissue Differentiation: A Pilot Study. **Journal of Pediatric surgery**, 39, p 953 – 956, 2004.

MALISKA, A. M.; Microscopia eletrônica de varredura. Laboratório De Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens – LCMAI. **Universidade Federal De Santa Catarina**. Acessado em 09/07/2015 no site www.usp.br/qnanobiodev/wp-content/uploads/mev_apostila.pdf.

MANEERUNG, T.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. LaNiO₃ Perovskite Catalyst precursor for Rapid Decomposition of Methane: Influence of Temperature and Presence of H₂ in Feed Stream. **Catalysis Today**, 171, p. 24 – 35, 2011.

MARTINS, T.S.; HEWER, T. L. R.; FREIRE, R. S. Cério: Propriedades Catalíticas, Aplicações Tecnológicas e Ambientais. **Química Nova**, 30, p. 2001 – 2006, 2007.

MEZALIRA, D. Z.; PROBST, L. D.; PRONIER, S.; BATONNEAU, Y.; DUPEYRAT, C. D. Decomposition of Ethanol over Ni/Al₂O₃ Catalysts to Produce Hydrogen and carbon Nanostructured Materials. **Journal of Molecular Catalysis**, 340, p. 15 – 23, 2011.

MUCCILLO, E. N. S. Condutores de Íons Oxigênio - Uma Breve Revisão. **Cerâmica**, 54, p. 129 – 144, 2008.

NUERNBARG, G. D. B. FOLETTO, E. L.; CAMPOS, C. E. M.; FAJARDO, H. V.; CARREÑO, N. L. V.; PROBST, L. F. D. Direct Decomposition of Methane over Ni Catalyst Supported in Magnesium Aluminate. **Journal of Power sources**, 208, p. 409 – 414, 2012.

OTSUKA, K.; WANG, Y.; SUNADA, E.; YAMANAKA, I.; Direct Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas by Cerium Oxide. **Journal of Catalysis**, 175, p.152 – 160, 1998.

PETROV, L.; KUMBILIEVA, K. Kinetic Studies of Catalyst Deactivation in Heterogeneous Catalysis (Review). **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, 41, p. 5 – 14, 2006.

PINILLA, J.L. ;UTRILLA,R.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R.; Suelves, I.; Garcia, A.B.; .Ni- and Fe-based catalysts for hydrogen and carbon nanofilament production by

catalytic decomposition of methane in a rotary bed reactor. **Fuel Processing Technology**, 92, p.1480 – 1488, 2011.

QUINN, F. X.; HATAKEYAMA, T.; Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science. **Second Edition, Edition Published by Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 1999.**

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V.; .Atual Estágio de Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectivas Para o Brasil. **Química Nova**, 34, p. 1704 – 1716, 2011.

RATKOVIC, S.; VUJICIC, D. J.; KISS, E.; BOSKOVIC, G.; GESZTI, O.; Different degrees of weak metal–support interaction in Fe–(Ni)/Al₂O₃ catalyst governing activity and selectivity in carbon nanotubes' production using ethylene. **Materials Chemistry and Physics**, 129, p. 398 – 405, 2011.

REDDY, B. M.; KAN, A. Nanosized CeO₂–SiO₂, CeO₂–TiO₂ , and CeO₂–ZrO₂ Moxides:influence of Supporting Oxide on Thermal Stability and Oxygen Storage Properties of Ceria. **Catalysis Surveys**, 9, 155 – 171, 2005.

ROSA, A, T.; Caracterização por microscopia eletrônica de transmissão e microanálise com raios-X em filmes dielétricos crescidos termicamente sobre carbeto silício. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.**

SILVA, B.; J.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. Caracterização de Materias Catalíticos. *Tese de doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais*, 2008.

SEHESTED, J.; GELTEN, J. A. P.; REMEDIAKIS, I. N.; BENGAARD, H.; NØRSKOV, J. K. Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts: Effects of Temperature and Steam and Hydrogen Pressures. **Journal of Catalysis**, 223, p. 432 – 443, 2004.

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

SHCHUT, F.; WEITKAMP, J. Handbook of heterogeneous catalysis. **Second, completely revised and edition**, Wiley –VCH.

SHEN, W.; LI, Y.; ZHANG, B.; TANG, X.; XU, Y.; Hydrogen production from methane decomposition over Ni/CeO₂ catalysts. **Catalysis Communications**, 7, p. 380 – 386, 2006.

SILVA, A. O. S. Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos. Tese de Doutorado. **Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2004.

SILVEIRA, C. B.; QUINTEIRO, M. .; ESCOBAR, J. A.; SOUSA, E.; MORAES, E. G.; OLIVEIRA A. P. N.; RAMBO, C. L.; ROTZA, D.; Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZSA). **Química nova**, 5, p. 1104 – 1107, 2007.

SMITH, G. D.; CLARK, R. J. B.; Raman Microscopy in Archaeological Science. **Journal of Archaeological Science**, 31, p. 1137 – 1160, 2003.

SNOECK, J.W.; FROMENT, F.G.; FOWLESZ, M.; Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-State Growth. **Journal of Catalysis** 169, p.240–249 1997.

STRINGHINI, F. M.; FOLETTTO, E. L.; SALLET, D.; BERTUOL, D. A.; FILHO, O. C.; NASCIMENTO, C. A. O.; Synthesis of porous zinc aluminate spinel (ZnAl₂O₄) by metal-chitosan complexation method. **Journal of Alloys and Compounds**, 588, p. 305–309, 2014.

SUBRAMANIAN, S .Temperature programmed reduction of platinum group metals catalysis. **Platinum metals reviews**, 36, p. 98 – 103, 1992.

TAKENAKA, S.; OGIHARA, H.; YAMANAKA, I.; OTSUKA, K.; .**Decomposition of Methane over Supported-Ni catalysts: Effects of the Supports on the Catalytic Lifetime**. *Applied Catalysis A: General*, 217, p. 101 – 110, 2001.

TANG, L.; YAMAGUCHI, D.; BURKE, N.; TRIMM, D.; CHIANG, K.; Methane Decomposition over Ceria Modified Iron Catalysts. **Catalysis Communications**, 11, p. 1215 – 1219, 2010.

TEXEIRA, V. G.; COUTINHO, F.; M.; B.; GOMES, A. S.; Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de resinas à Baes de Divinil Benzeno. **Química Nova**, 24, p. 808 – 818, 2001.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 17, p. 3393 – 3403, 2005.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L.; LEITE, E. R.; PONTES, F. .Estudo Microestrutural do Catalisador Ni/Al₂O₃ – Efeito da Adição de CeO₂ na Reforma do Metano com Dióxido de Carbono. **Química Nova**, 26, p. 648 – 654, 2003.

VILLACAMPA, I.; ROYO, C.; ROMEO, E.; MONTOYA, J. A.; ANGEL, P. D.; MOZÓN, A.; Catalytic decomposition of methane over Ni-Al₂O₃ coprecipitated catalysts Reaction and regeneration studies. **Applied Catalysis A: General**, 252, p.363–383, 2003.

WANG, G.; LI, Y.; LI, D. Methane Decomposition to CO_x-Free Hydrogen and Nano-Carbon Material on Group 8–10 Base Metal Catalysts: A Review. **Catalysis Today**, 162, p. 1 – 48, 2011.

YANG, R.; XING, C.; LV, C.; SHI, L.; TSUBAKI, N. Promotional effect of La₂O₃ and CeO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of CH₄. **Applied Catalysis A: General**, 385, p. 92 – 100, 2010.

YONGDAN, L.; DOUXING, L.; WANG, G.; Methane decomposition to CO_x-free hydrogen and nano-carbon material on group 8–10 base metal catalysts: A review. **Catalysis Today**, 162, p. 1 – 48, 2011.

YUNFEI, S.; ZHIJUN, S.; JINGHONG, Z.; PING, L.; XINGGI, Z.; DE, C.; Catalytic Decomposition of Methane over Supported Ni Catalysts with Different Particle Sizes. **Asia – Pacific Journal of Chemical Engineering**, 4, p. 814 – 820, 2009.

ZARABADI, P.; BADIEI, A.; YOUSEFI, A. A.; FAHLMAN, B. D.; ABBASI, A.; Catalytic Chemical Vapour Deposition of Carbon Nanotubes Using Fe-Doped Alumina Catalysts. **Catalysis Today**, 150, p. 100 – 106, 2010

ZHANG, C.; LI, S.; LI, M.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. Enhanced Oxygen Mobility and Reactivity for Ethanol Steam Reforming. **Aiche Journal**, 58, p. 516 – 525, 2012.

ZHANG, W.; GE, Q.; XU, H.; Influences of Reaction Conditions on Methane Decomposition over Non-Supported Ni Catalyst. **Journal Natural Gas Chemistry**, 20, p.339 – 344, 2011.

ZHAO, J.; ZHANG, N.; QU, C.; WU, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; Cigarette Butts and Their Application in Corrosion Inhibition for N80 Steel at 90 °C in a Hydrochloric Acid Solution. **Industrial Engineering Chemistry. Research**, 49, p. 3986–399, 2010.

ZHONG, Z.; CHEN, H.; TANG, S.; DING, J.; LIN, J.; LEE, T. K. **Catalytic Growth of Carbon Nanoballs With and Without cobalt Encapsulation. Chemical Physics Letters**, 330, p.41 – 47, 2000.

Materiais e Métodos

3.1 Materiais e métodos

Neste capítulo descrevemos os reagentes utilizados, a metodologia experimental utilizada para síntese e caracterização dos catalisadores, bem como as condições empregadas nos testes catalíticos.

3.2 Reagentes

Os experimentos deste trabalho foram realizados utilizando os reagentes e solventes apresentados na Tabela 2.

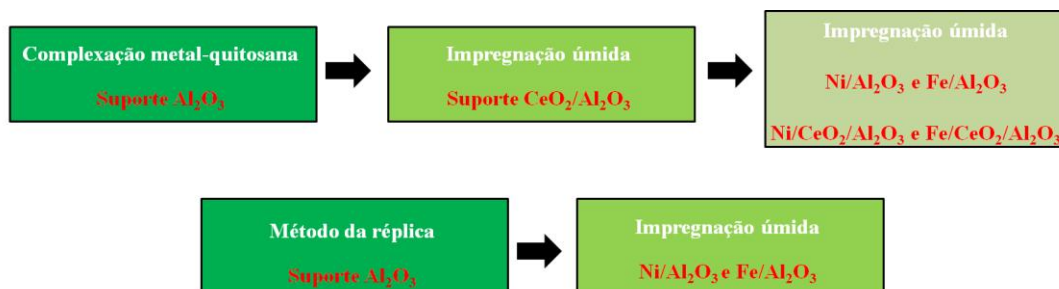
Tabela 2: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes	Pureza	Fornecedor
Bentonita sódica	-	-
Polimetacrilato de amônia	25%	Darvant
Óxido de alumínio	> 99%	Alfa Aesar
Nitrato de níquel hexa-hidratado	> 98%	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro nono-hidratado	> 98%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério hexa-hidratado	> 98%	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	> 98%	Dinâmica
Quitosana	>90%	Acros-Organics
Ácido acético	99,7%	Vetec
Hidrogênio	>99%	Linde
Nitrogênio	>99%	Linde
Metano	>99%	Linde
Hélio	>99%	Linde
Água destilada		UFAL/IQB

3.3 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores em estudo foram sintetizados a partir da complexação metal-quitosana VALENTINI et al., (2005) e método da réplica Hotza, (2007) para obtenção dos suportes catalíticos, seguido da impregnação úmida do metal desejado, como ilustra a Figura 28.

Figura 28. Metodologia empregada para síntese dos catalisadores.

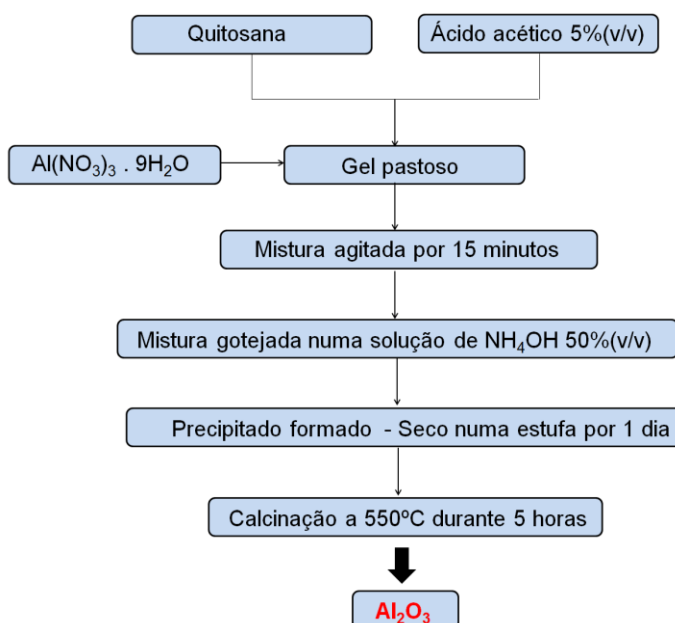


Fonte. Autor.

3.3.1 Síntese dos sistemas catalíticos via complexação metal – quitosana

A síntese dos materiais catalíticos foi realizada a partir do método descrito por (VALENTINI et al., 2005), visando à obtenção de um material híbrido composto do metal desejado (alumínio) juntamente com o biopolímero orgânico quitosana para formação do suporte Al_2O_3 , conforme a Figura 29.

Figura 29. Metodologia empregada para Complexação metal – quitosana.

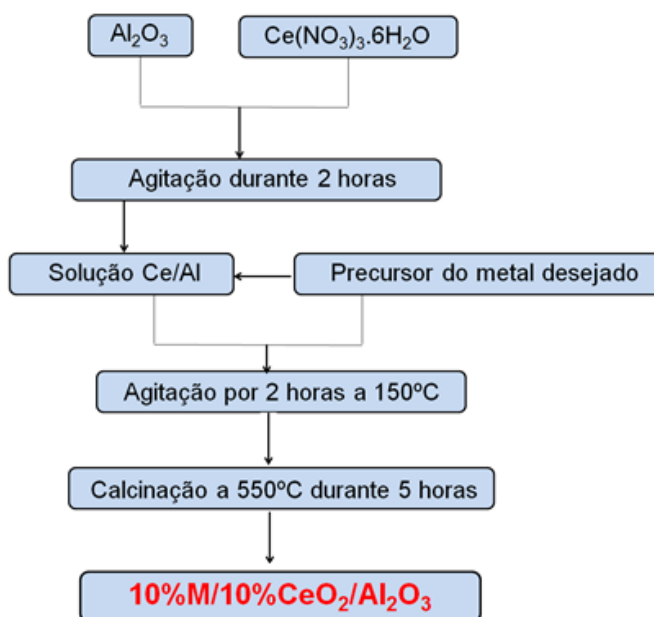


Fonte. Autor.

Dissolveu-se 4,5 g da quitosana em 80 mL de uma solução de ácido acético (5% V/V) até formação de um gel. A esse gel, adicionou-se 13,8 g do precursor de alumínio (nitrato de alumínio hexa-hidratado) na proporção 1,5:2 (polímero:metal), deixando-o sob agitação por 15 minutos. Com o auxílio de uma seringa adicionou-se a mistura resultante numa solução de hidróxido de amônio (50 % V/V) sob vigorosa agitação. O precipitado, com forma de esferas, foi retirado da solução alcalina, expostas a temperatura ambiente por 24 horas e secagem a 200 °C seguido da maceração. Em seguida o mesmo foi calcinado à 550 °C por 5 horas com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, em atmosfera oxidante.

O sistema M-Ce/Al₂O₃ foi obtido a partir do método de impregnação úmida do precursor do metal desejado e nitrato de cério na proporção de 10 % cada, conforme Figura 30.

Figura 30. Metodologia empregada para Impregnação úmida.



Fonte. Autor.

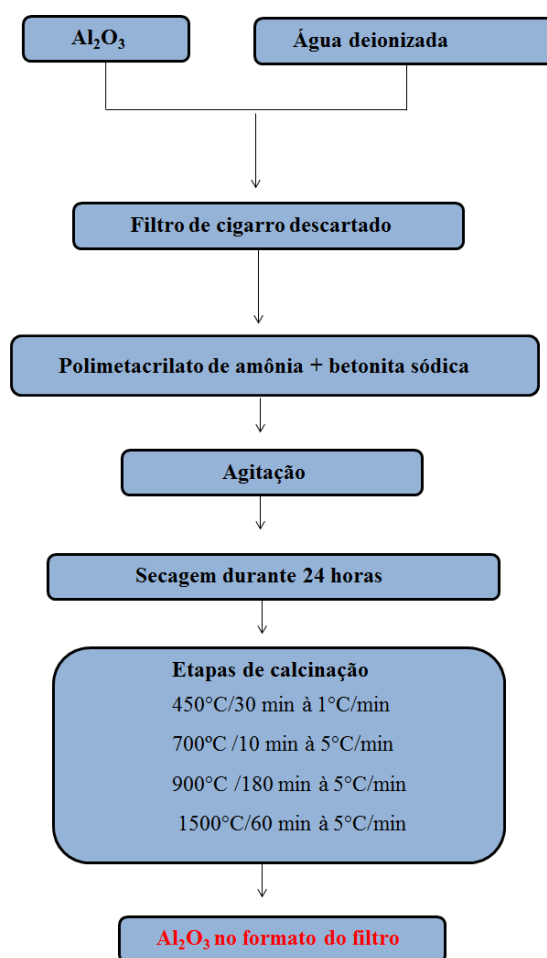
5 g de alumina sintetizada foi solubilizada em água deionizada e adicionada a uma solução contendo 10 % em massa do precursor de cério, previamente solubilizado. Essa mistura foi submetida à agitação magnética por duas horas, e em seguida adicionada a solução contendo 10 % do metal desejado, sob agitação e aquecimento a 150 °C, até eliminação parcial da água. Por fim, o material foi calcinado nas mesmas condições citadas acima.

3.3.2 Síntese dos sistemas catalíticos via método da réplica

A obtenção dos catalisadores a partir dos filtros de cigarro foi realizada em duas etapas: i) síntese do suporte catalítico (alumina) pelo método da réplica Hotza, (2007), seguido ii) da impregnação úmida da fase ativa desejada, conforme as Figuras 31 e 32. Foram utilizados filtros de cigarros descartados no meio ambiente que não apresentavam deformação.

Os filtros foram imersos numa solução contendo 1,0 g de Al_2O_3 (Alfa Aesar) em 3,0 mL de água deionizada. Em seguida, sob agitação manual, adicionou-se 0,009 mL de polimetacrilato de amônia (Darvan C-N) e 0,1 g (10 % em relação a Al_2O_3) de bentonita sódica. O material foi seco ao ar durante 24 horas e calcinado seguindo a seguinte programação: 450°C/30 min à 1°C/min, 700°C /10 min à 5°C/min, 900°C /180 min à 5°C/min e 1500°C/60 min à 5°C/min, conforme Hotza, (2007).

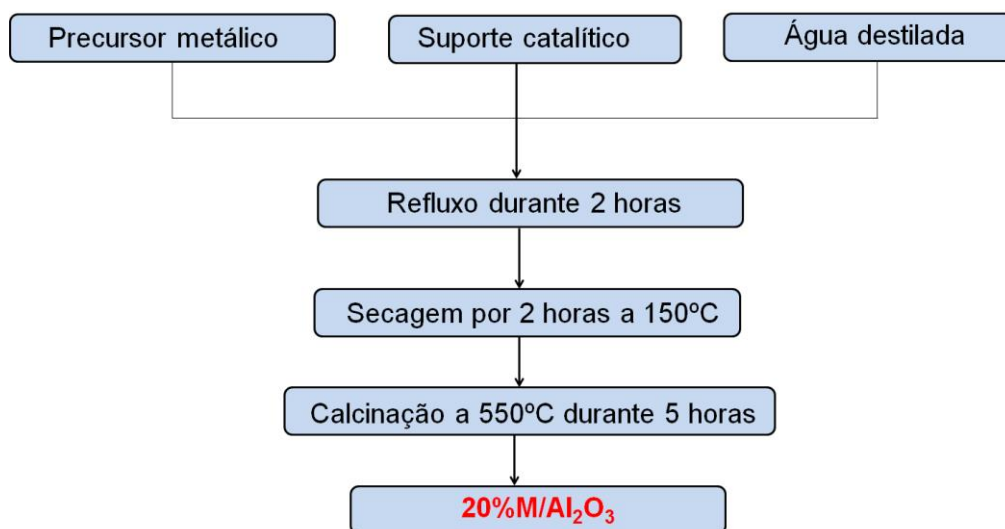
Figura 31. Metodologia empregada para método da réplica.



Fonte. Autor.

A segunda etapa consistiu na ancoragem do metal no suporte sintetizado, como ilustra a Figura 32, descrito por (VALENTINI et al., 2005). Num sistema de refluxo por 2 h foram colocados os suportes catalíticos previamente sintetizados, precursores metálicos (correspondendo a 20 % de metal em massa) e água destilada. O material foi filtrado, seco ao ar e calcinado a 550 °C/4 h com taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtendo-se os catalisadores denominados: Ni/Al₂O₃ e Fe/Al₂O₃.

Figura 32. Metodologia empregada para impregnação úmida.



Fonte. Autor.

3.4 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X, isothermas de adsorção e dessorção em nitrogênio líquido, temperatura termoprogramada, análise termogravimétrica, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura e transmissão oferecendo ferramentas úteis na investigação da natureza do catalisador e dos materiais carbonáceos formado pós-testes catalíticos.

3.4.1 Difração de Raios X

A análise de DRX foi realizada no equipamento Shimadzu modelo XRD-6000 com uma fonte de radiação de CuK α com voltagem de 30 Kv e corrente de 30 mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3-100 graus com velocidade de goniômetro de 2°/min com um passo de 0,02 graus.

3.4.2. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio a 77K

Os catalisadores foram previamente ativados a 150°C sob vácuo por 2 horas, sendo então submetidos à adsorção e dessorção de nitrogênio líquido, em um instrumento automático Quantachrome ChemBet-3000 de fisisorção Autosorb – 1C, Instruments. Os valores da área superficial específica foram calculados, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller, enquanto que as distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barret-Joyner-Halenda (SING et al., 1985).

3.4.3 Análises Termogravimétricas

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento Shimadzu TGA – 50 , sob atmosfera oxidante na faixa de temperatura de 25 a 900°C, a uma velocidade de aquecimento de 10°C/min.

3.4.4 Temperatura termoprogramada

O equipamento utilizado para as análises de Temperatura de Redução Programada (TPR) foi o CHEMBET-3000 da Quantachrome Instruments. 50mg da amostra foi previamente tratada sob fluxo de H₂ a temperatura de 150°C por 1 hora. Após o resfriamento da amostra o catalisador foi aquecido a 940°C com taxa de 20°C/min sob fluxo de N₂:H₂ com concentração de 5% de H₂.

3.4.5 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no equipamento Renishaw Sistem In Via Raman com laser RL 633 Renishaw Class 3B HeNe Laser.

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia da amostra foi analisada no equipamento FEI-Tecnai 20 sob tensão de 200kV. Antes da obtenção das imagens as amostras foram previamente metalizadas com banho de ouro sob vácuo.

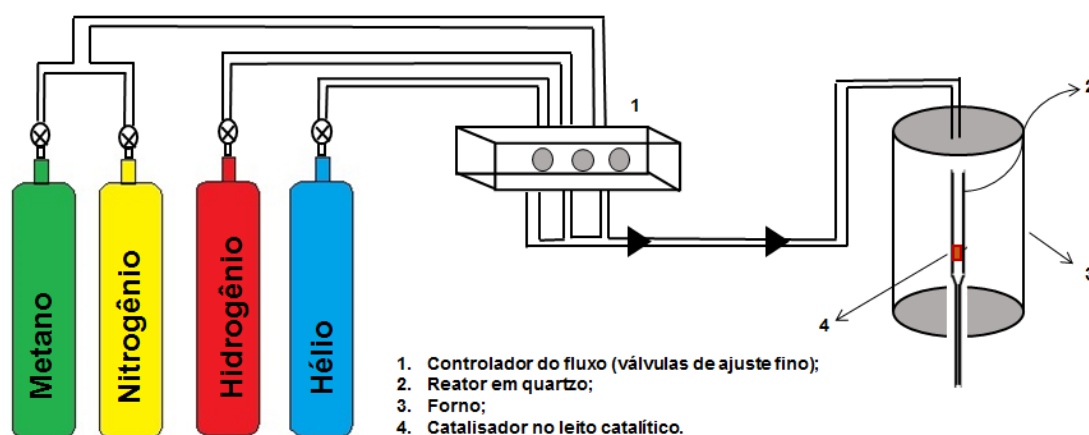
3.4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 FEG.

3.5 Testes Catalíticos

As reações de DCM foram conduzidas num reator tubular de quartzo de leito fixo e este colocado num forno tubular. Inicialmente 50 mg do catalisador foi reduzido por 1 hora na temperatura de interesse com taxa de 10°C/min, sob fluxo de hidrogênio (100%). Após a redução, abaixou-se a temperatura sob hélio para a temperatura reacional e iniciou-se a passagem da mistura de N₂:CH₄ (6:1 mol) por 30 minutos com fluxo de 35 mL/min. A Figura 33 apresenta a linha reacional da decomposição catalítica do metano. As tabelas 3 e 4 apresentam as condições reacionais de temperatura de redução e reacional.

Figura 33. Linha reacional da decomposição catalítica do metano.



Fonte. Autor.

As diferentes temperaturas de redução e reação listadas na Tabela 3 devem-se aos resultados obtidos por redução termoprogramada, TPR, que mostrou diferentes temperaturas de redução das espécies metálicas, discutidas no decorrer do trabalho.

Tabela 3. Condições reacionais adotadas para os catalisadores sintetizados pelo método complexação metal-quitosana

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana		
	Temperatura de redução	Temperatura reacional
10%Ni/Al ₂ O ₃	600°C	600°C
10%Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃		700°C
10%Fe /Al ₂ O ₃	900°C	800°C
10%Fe/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃		

Tabela 4. Condições reacionais adotadas para os catalisadores sintetizados pelo método da réplica

	Temperatura de redução	Temperatura reacional
20%Ni/Al ₂ O ₃	600°C	400°C
		500°C
		600°C
	Temperatura de redução	Temperatura reacional
20%Fe/Al ₂ O ₃	800°C	400°C
		500°C
		600°C

REFERÊNCIAS

SING, W. S. K.; EVERETT, D. H.; MOSCOU, L.; HAUL, R. A. W.; PIEROTTI, R. A.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 57, p.603 – 619, 1985.

VALENTINI, A.; FAJARDO, H.; ALMEIDA, R.; PROBST, L.F.D.; Synthesis of Mesoporous Al₂O₃ Macrospheres using the Biopolymer Chitosan as a Template: A Novel Active Catalyst System for CO₂ Reforming of Methane. **Materials Letters**, 59, p.3963-3967, 2005.

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização dos catalisadores e testes catalíticos

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores e testes catalíticos de decomposição do metano. Os resultados foram discutidos separadamente da seguinte forma:

- i) Caracterização do suporte catalítico;
- ii) Caracterização dos catalisadores sintetizados;
- iii) Testes catalíticos avaliando a deposição de carbono sobre o leito catalítico.

Assim, os resultados foram organizados em duas partes, conforme Tabela 5, no qual a parte 1 apresenta os resultados para os catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana e parte 2 através do método da réplica.

Tabela 5. Materiais sintetizados

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal – quitosana;	
10%Ni/Al ₂ O ₃	10%Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃
10%Fe/Al ₂ O ₃	10%Ni/10%CeO ₂ /Al ₂ O ₃
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica;	
20%Ni/Al ₂ O ₃	-
20%Fe/Al ₂ O ₃	-

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana**Caracterização do suporte catalítico**

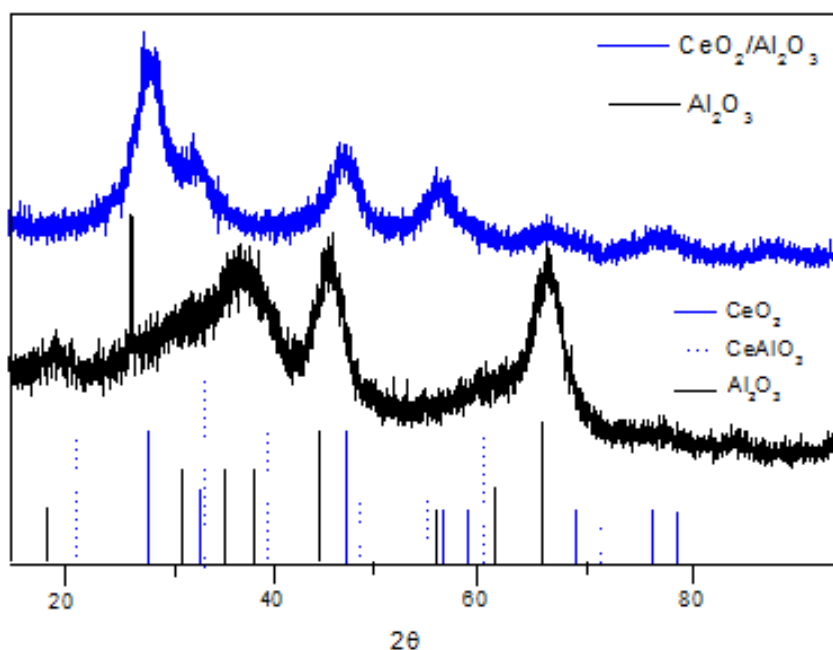
São apresentados os dados referente as caracterizações do suporte catalítico, através das técnicas de DRX, BET, TPR, avaliando as fases cristalinas da alumina, às propriedades texturais e a temperatura de redução, respectivamente.

4.1.1 Suporte catalítico – Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃**4.1.1.1 Difração de raios X**

Com o intuito de determinar as fases cristalinas presentes nos materiais, foram realizadas análises de DRX entre os ângulos de 15 a 95°. Na Figura 34 encontra-se o difratograma da Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃. Os picos de difração apresentaram baixa intensidade e picos alongados indicativo de baixa cristalinidade do suporte e pequeno tamanho do cristalito, respectivamente MEZALIRA et al., (2011). Observam-se os picos com valores de $2\theta = 19^\circ, 37^\circ, 45,7^\circ, 66,7^\circ$ característicos da fase γ -Al₂O₃ (JPCDS 82–1468, 1994).

Segundo GALETTI et al., (2011); MAIA et al., (2014), os picos em 28,69°, 32,08°, 47,3°, 56,7°, 78,13°, correspondentes aos planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) e (4 2 0), respectivamente, estão relacionados a fase CeO₂ relativos à estrutura cúbica de face centrada, do tipo fluorita (JPCDS 81–0792, 1994). Nota-se que após a adição do cério ocorreu redução e/ou desaparecimento das bandas características da alumina. Esse fato está relacionado ao recobrimento do cério sobre a alumina (VAZZOLER, 2013). Como visualizado na Figura 34, as bandas mais intensas relacionadas a fase CeAlO₃ não estão presentes sugerindo a não formação desta fase.

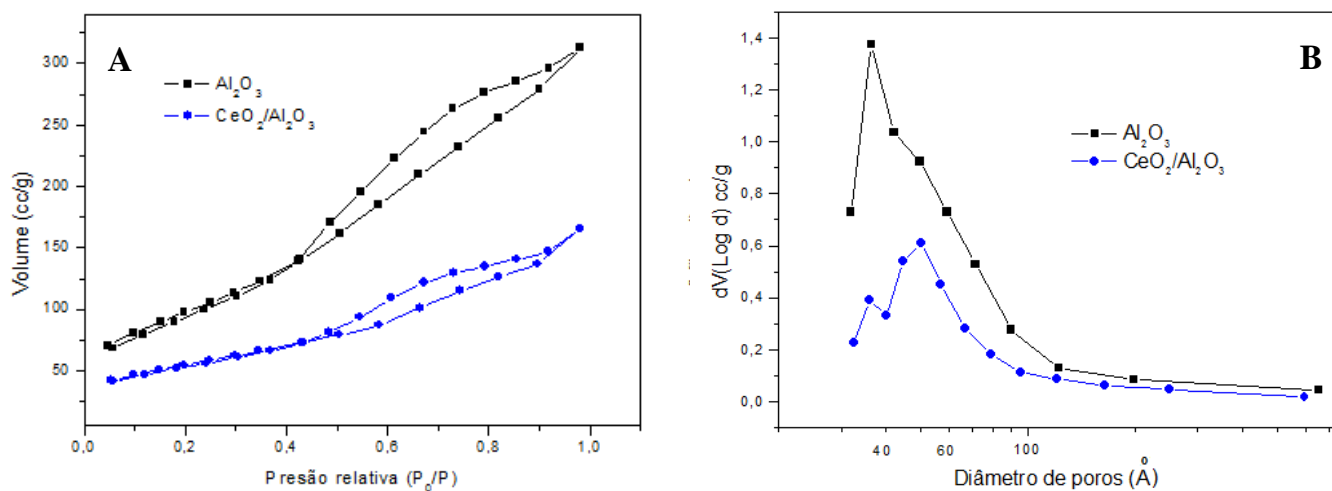
Figura 34. Difratoograma de raios X do suporte Al_2O_3 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Autor.

4.1.1.2 Análise textural – BET e BJH

As isotermas de adsorção-dessorção e distribuição de poros dos suportes catalíticos são apresentadas na Figura 35 (A). É verificado que as curvas de adsorção não coincidem com a de dessorção, sendo este fenômeno denominado histerese. Pode-se observar que as amostras apresentaram isotermas do tipo IV, conforme classificação da IUPAC, característicos de materiais mesoporosos SING et al., (1985). É observado que para baixos valores de pressão relativa ($P/P_0 \cong 0,1$) o volume de gás adsorvido não parte de zero. De acordo com RODELLA et al., (2002), esse “salto” de volume de gás adsorvido indica a presença de microporos. O comportamento da histerese para os suportes catalíticos são do tipo H3 com poros no formato de placa, originando poros em fenda. A distribuição de poros para as amostras apresentaram poros variando de 32 a 90Å confirmando a estrutura mesoporosa demonstrada pelas respectivas isotermas, conforme Figura 35 (B). A impregnação do CeO_2 sobre a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoveu diminuição na capacidade de adsorção de nitrogênio promovido pelo bloqueio dos poros, visível na curva de distribuição de diâmetro de poros, Fig. 35(B), bem como a diminuição da densidade de poros com diâmetros na faixa de 32 a 44Å .

Figura 35. Isotermas de adsorção-desorção (A) e distribuição de poros (B) dos suportes sintetizados.

Fonte: Autor.

A Tabela 6 apresenta os resultados referentes às características físicas da Al_2O_3 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Observou-se uma diminuição significativa das propriedades texturais dos suportes após a impregnação do CeO_2 , estando associada à presença deste óxido na superfície e poros da γ - Al_2O_3 . As características texturais dos suportes sintetizados via complexação metal-quitosana, seguido da impregnação úmida do cério, são similares e/ou superiores, aos relatados na literatura (GUO et al., 2013; SHEN et al., 2009) que utilizam outros métodos de síntese, comprovando a eficácia da metodologia proposta neste trabalho.

Tabela 6. Propriedades texturais para os suportes sintetizados.

Amostras	Área superficial (m^2/g)	Volume de poro (cm^3/g)
Al_2O_3	360	0,461
$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	167	0,209

4.1.1.3 Redução termoprogramada – TPR

As temperaturas de redução dos suportes catalíticos foram estudadas através da técnica TPR. Para o suporte γ - Al_2O_3 não foram detectados picos de redução na faixa de temperatura analisada. Enquanto para $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ três picos de consumo de H_2 em torno de 495, 630 e 690 °C são detectados, conforme a Figura 36. Conforme ASSAF et al., (2014); JIANG et al., (2013) os picos de redução na faixa de 495 °C e 630°C são atribuídos à redução dos oxigênios (O^{2-} ou O^-) presentes na superfície do cério com formação de óxidos de cério não estequiométricos Ce_yO_x , como exemplificado na reação 19, pequenos cristaltos de CeO_2 ou a formação das espécies Ce_2O_3 . Os picos na faixa de 650 a 830 °C são atribuídos a redução dos cristaltos de cério grande e fase *bulk* LUISSETO et al., (2015). Como observado, não há picos de redução superiores a 900 °C, associados à fase CeAl_2O_3 , corroborando com os resultados de DRX pelos quais não observamos bandas características da fase aluminato de cério.

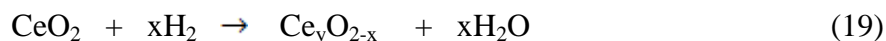
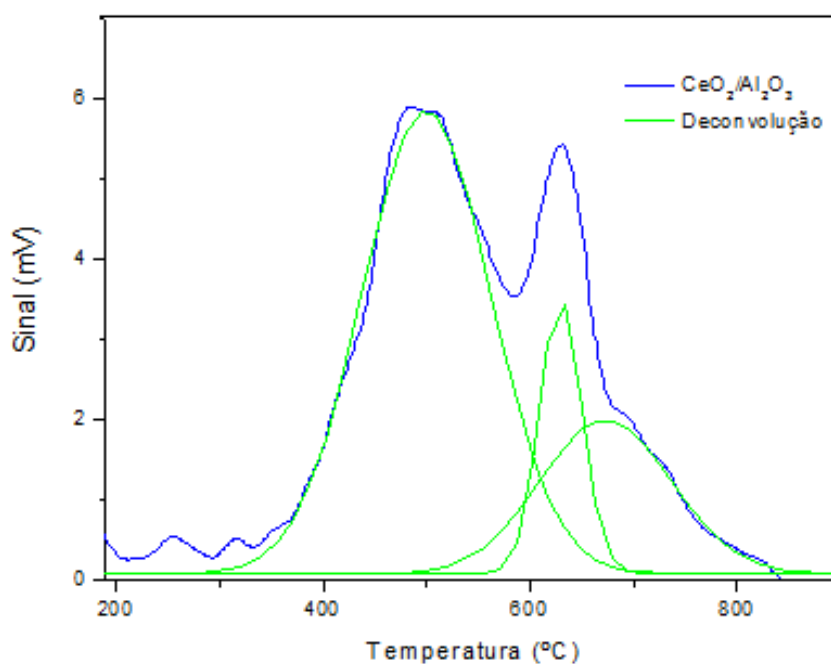


Figura 36. Perfil da curva de TPR para o suporte catalítico



Fonte: Autor.

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana
Caracterização dos catalisadores contendo níquel

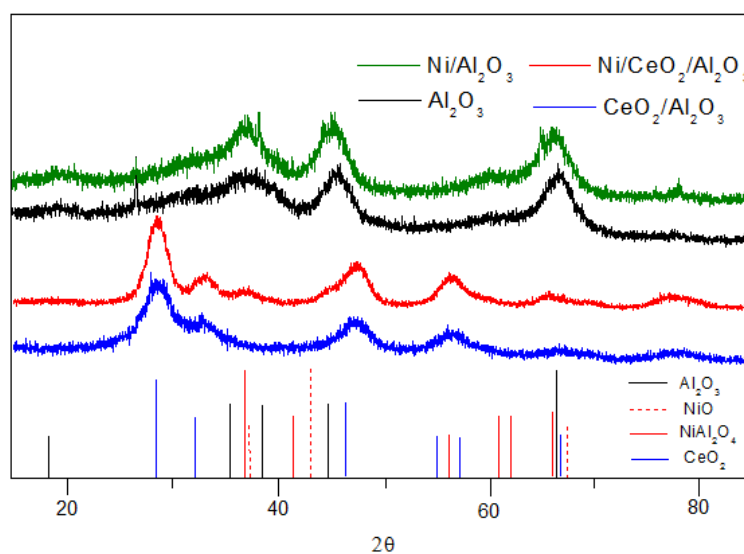
Após a etapa de ancoragem do níquel sobre a Al_2O_3 e $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ os catalisadores foram caracterizados para avaliar as modificações pós impregnação da fase ativa.

4.1.2 Sistema catalítico – $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.1.2.1 Difração de Raios X

A Figura 37 apresenta o difratograma para os catalisadores contendo níquel. Verificou-se para o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a presença de picos na mesma região característica da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e ausência das bandas referente às espécies de níquel. Porém, um deslocamento de tais picos é observado, podendo estar relacionado com a presença de níquel no suporte Al_2O_3 . Enquanto para o catalisador $\text{Ni}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é detectada a presença das bandas características do CeO_2 , bem como a presença das bandas em 37° e $65,8^\circ$ relativas a fase aluminato de níquel (NiAl_2O_4) (ZENG et al., 2014). A reflexão característica da fase NiO ($43,3^\circ$) não foi detectada. Este fato pode estar relacionado à boa dispersão das espécies NiO sobre o catalisador, baixa concentração das espécies de níquel, ou ainda, para partículas de cristaltos menores que 4 nm, pois a técnica de DRx torna-se limitada (REN et al., 2015; IRIONDO et al., 2010).

Figura 37. Difratograma de Raios X dos catalisadores contendo níquel.

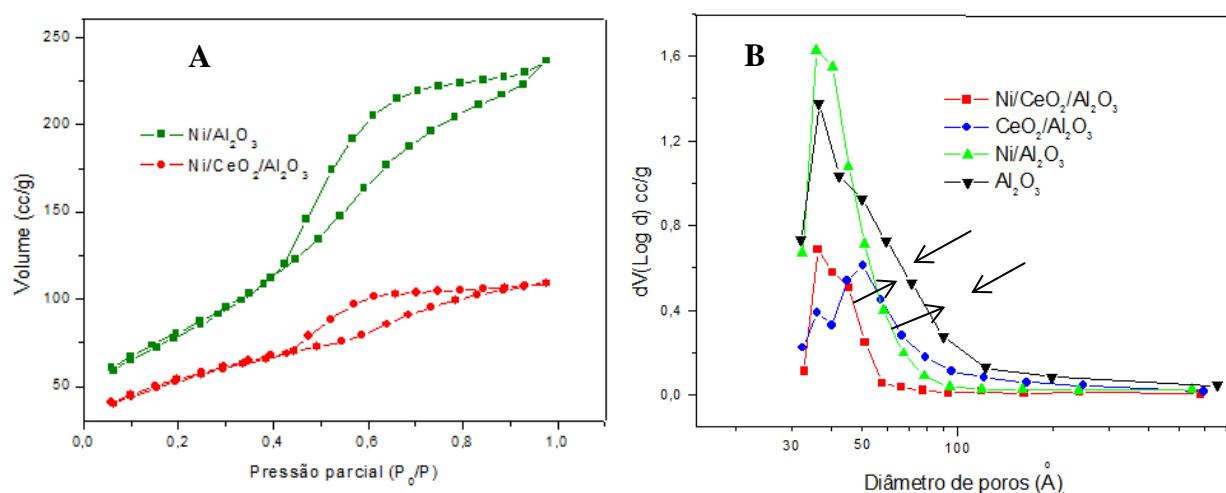


Fonte: Autor.

4.1.2.2 Análise textural – BET e BJH

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K e as curvas de distribuição de poros para os catalisadores de níquel são apresentadas na Figura 38. As isotermas encontradas, segundo a IUPAC, são do tipo IV características de materiais mesoporosos (SING et al., 1985). Pode-se observar que após a impregnação do níquel sobre os suportes catalíticos ocorreu mudança no formato da histerese. Enquanto os suportes catalíticos apresentaram uma histerese tipo H3, associado a poros no formato de fenda, os sistemas catalíticos apresentaram histerese tipo H2, resultando em poros com morfologia irregular do tipo garrafa ou tinteiro, cujos poros apresentam uma distribuição de tamanho e formato não definidos (SING et al., 1985).

Figura 38. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição de poros (B) dos catalisadores de níquel.



Fonte: Autor.

Após a impregnação da fase ativa, níquel, Figura 38 (B), ocorreu um decréscimo na range do diâmetro de poros sendo representada pelas setas e diminuição na capacidade de adsorção de N_2 para os materiais sintetizados contendo cério. Essa tendência está associada à deposição destas espécies nos poros dos suportes catalíticos.

A Tabela 7 apresenta as características texturais dos catalisadores de níquel sintetizados. É verificado que após a impregnação do níquel e cério sobre a γ -Al₂O₃ ocorre uma redução considerável destas propriedades. Essa característica deve-se ao fato do níquel e cério ocuparem a superfície e os poros da alumina.

Tabela 7. Propriedade texturais dos catalisadores de níquel.

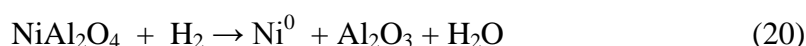
Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)
Ni/Al ₂ O ₃	300	0,347
Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	193	0,119

As características texturais dos catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana, seguido a impregnação úmida, conforme Tabela 5, estão similares, e na ausência de cério superior, ao relatado na literatura que utilizam outros métodos de síntese, comprovando a eficácia da metodologia proposta neste trabalho (LU et al., 2013; LUISETTO et al., 2015).

Sendo assim, o método complexação metal quitosana resultou numa combinação de características intrínseca, proporcionado sistemas catalíticos com elevada áreas superficial melhorando a dispersão metálica.

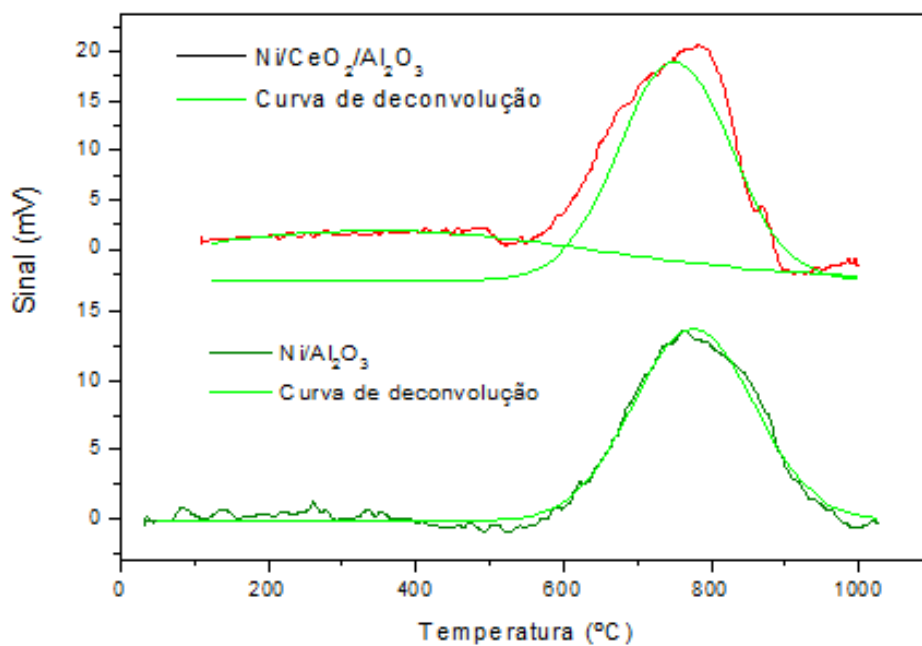
4.1.2.3 Redução termoprogramada – TPR

Na Figura 39 encontram-se a curvas de TPR para os sistemas catalíticos contendo níquel. Observou-se consumo de hidrogênio na região de 600 a 970 °C. Os picos de redução entre 500 a 750 °C são atribuídas a estruturas de aluminatos de níquel não estequiométricos, enquanto os picos acima de 750 °C associadas às espécies de níquel que formam estrutura do tipo espinélio com a γ -Al₂O₃ (NiAl₂O₄) mais estáveis, conforme a reação 20 (LUISETTO et al., 2015). Pode-se observar que a adição de cério promoveu o deslocamento do pico de redução para temperatura mais alta, sugerindo que o CeO₂ fortaleceu a interação das espécies de Ni com o suporte. Esse aumento de interação minimiza o efeito da sinterização das partículas, maior causa de desativação dos catalisadores de níquel, porém dificulta a redução das espécies ativas (ZHENG, et al., 2008).



Nota-se na Figura 39 a ausência das bandas características do CeO_2 . Esse comportamento está associado ao recobrimento do Ni sobre CeO_2 que inibe a redução desta espécie, ou ainda pela alta intensidade do sinal das partículas de níquel (VALENTINI et al., 2006).

Figura 39. Perfil da curva de TPR – H_2 para os catalisadores de níquel.



Fonte: Autor

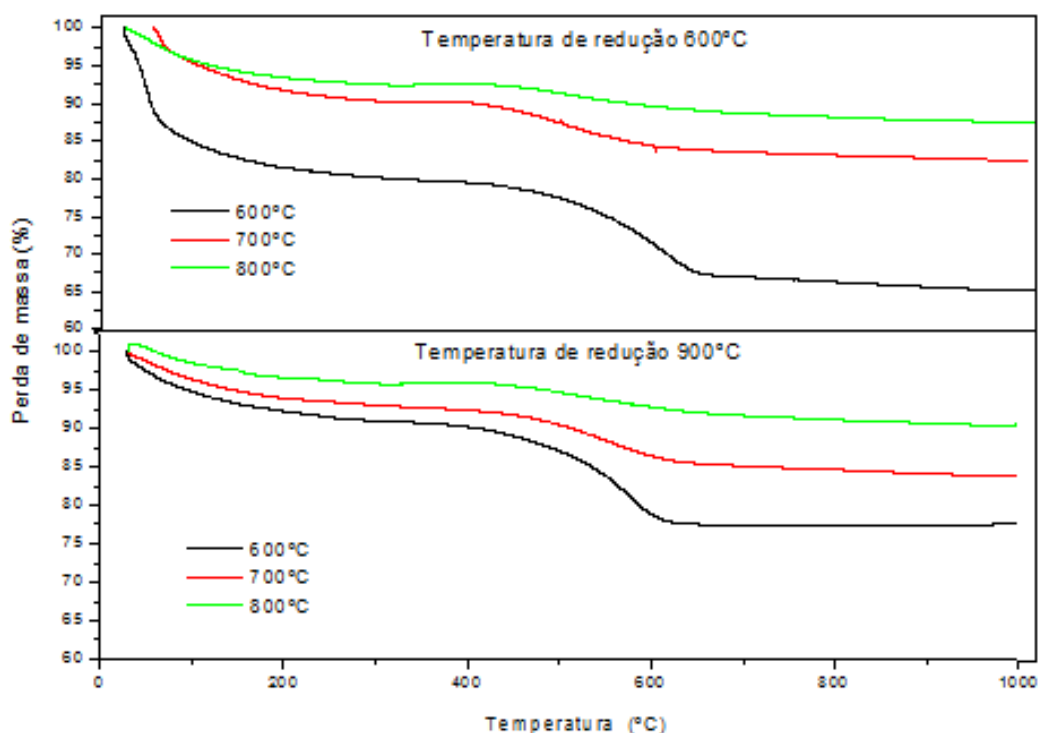
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana
Caracterização dos materiais carbonáceos depositados no leito catalítico
dos catalisadores de níquel

A seguir descrever-se sobre a atividade catalítica dos catalisadores Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃, avaliando a quantidade, qualidade e estrutura do material carbonáceo depositado sobre o leito catalítico, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão.

4.1.2.4 Atividade catalítica – Efeito da temperatura de redução e reacional

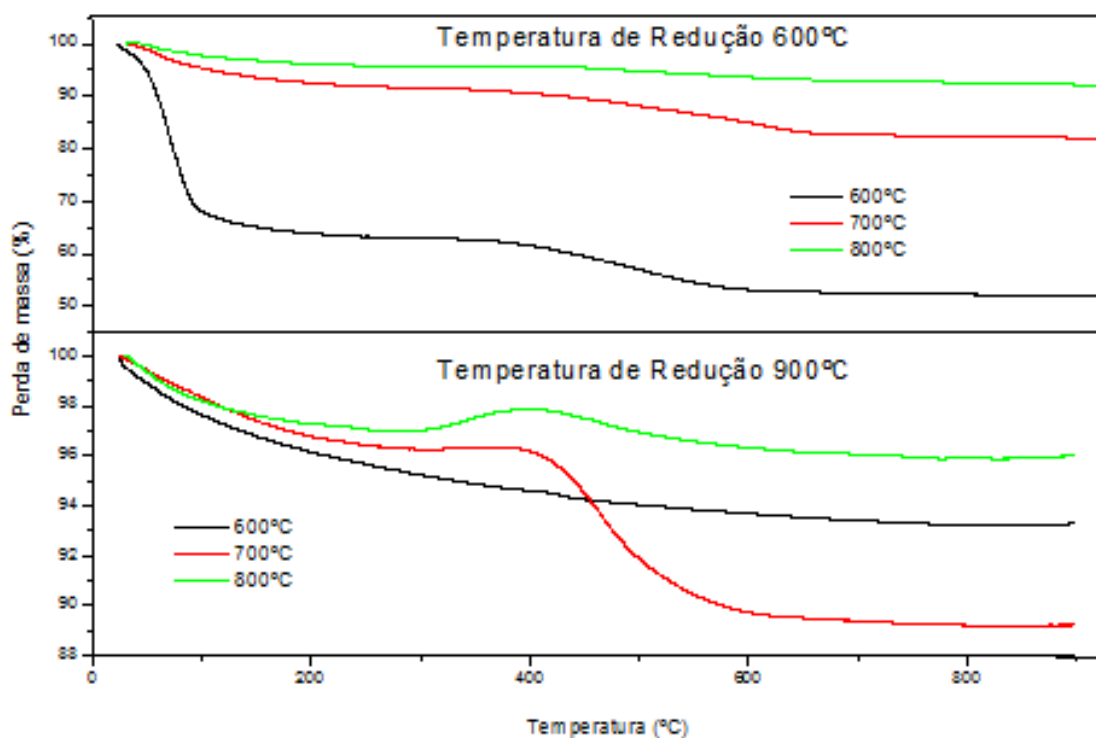
A atividade catalítica dos catalisadores foi mensurada por TGA a partir do material carbonáceo depositado na superfície do catalisador. Após os testes catalíticos observou-se perda de massa de 1,86 % a 13,71 %, referente ao carbono, conforme Figuras 40 e 41.

Figura 40. Curvas termogravimétricas do catalisador Ni/Al₂O₃



Fonte: Autor.

Figura 41. Curvas termogravimétricas do catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃

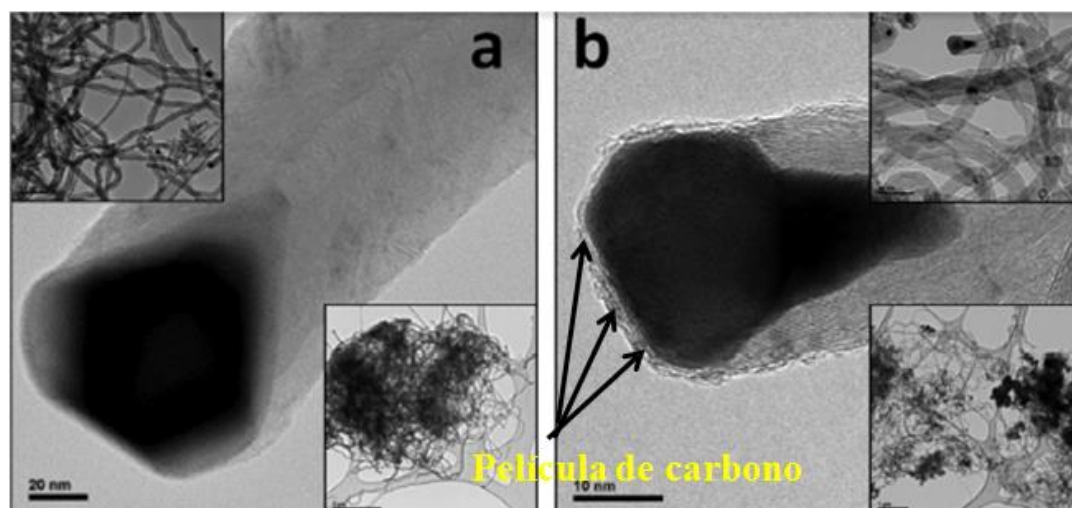


Fonte: Autor.

A Tabela 8 apresenta os resultados dos testes catalíticos para os materiais carbonáceos. Verificou-se que a maior taxa de formação de NTC ocorreu na temperatura de 600 °C para ambos os catalisadores. Observou-se que o aumento da temperatura reacional, proporcionou de maneira geral redução na quantidade de carbono formado, sendo o efeito da desativação do catalisador mais acentuado em relação à nucleação e ao crescimento de novos filamentos. Segundo LLOBET et al., (2015), essa tendência de rendimento mais acentuado em 600 °C pode ser relacionado à ausência de encapsulamento do carbono sobre a partícula metálica, contribuindo para estabilidade dos sistemas catalíticos. À medida que a temperatura aumenta, uma camada é formada na superfície da partícula, provocando seu encapsulamento. Esse fenômeno diminui a exposição dos sítios ativos e conseqüentemente uma desativação mais acentuada será observada, conforme Figura 42.

Tabela 8. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa (%)	
		Redução 600°C	Redução 900°C
Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	600°C	10	1,25
	700°C	8,27	5,5
	800°C	3,5	1,86
Ni/Al ₂ O ₃	600°C	13,7	12,71
	700°C	7,1	8
	800°C	4,8	5

Figura 42. Diminuição da exposição da partícula com o metano.

Fonte: Lllobet et al., 2015

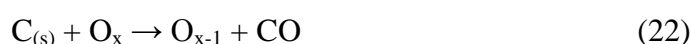
Com relação à variação da temperatura de redução, observou-se diminuição na quantidade de carbono formado quando reduzido a 900 °C. Nas análises de TPR, Figura 37, para ambos os catalisadores observou-se elevadas temperaturas de redução entre 600 e 970 °C, associadas às espécies de níquel na forma de aluminato (NiAl₂O₄), tornando-se necessário uma elevada temperatura de redução para formação dos sítios ativos, M⁰. No entanto, esse aumento da temperatura pode provocar a sinterização das partículas metálicas, formando cristálicos maiores, que conduz à diminuição da acessibilidade do gás metano sobre a fase ativa e, conseqüentemente, minimiza a formação de carbono no leito catalítico (NUERNBERG et al., 2013).

4.1.2.5 Atividade catalítica – Efeito da adição do cério

A adição do CeO_2 no catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ inibiu a formação de carbono, conforme Figura 43. A resistência proporcionada pelo Ce pode ser atribuída, principalmente, à propriedade redox deste óxido que possui alta capacidade de armazenamento e mobilidade de oxigênio (LU et al., 2013). Essa característica deve-se à rápida facilidade de redução/oxidação, liberando e absorvendo oxigênio, a partir da reação reversível, formando oxigênio lattice (O_x) na superfície da CeO_2 , conforme a reação 21:



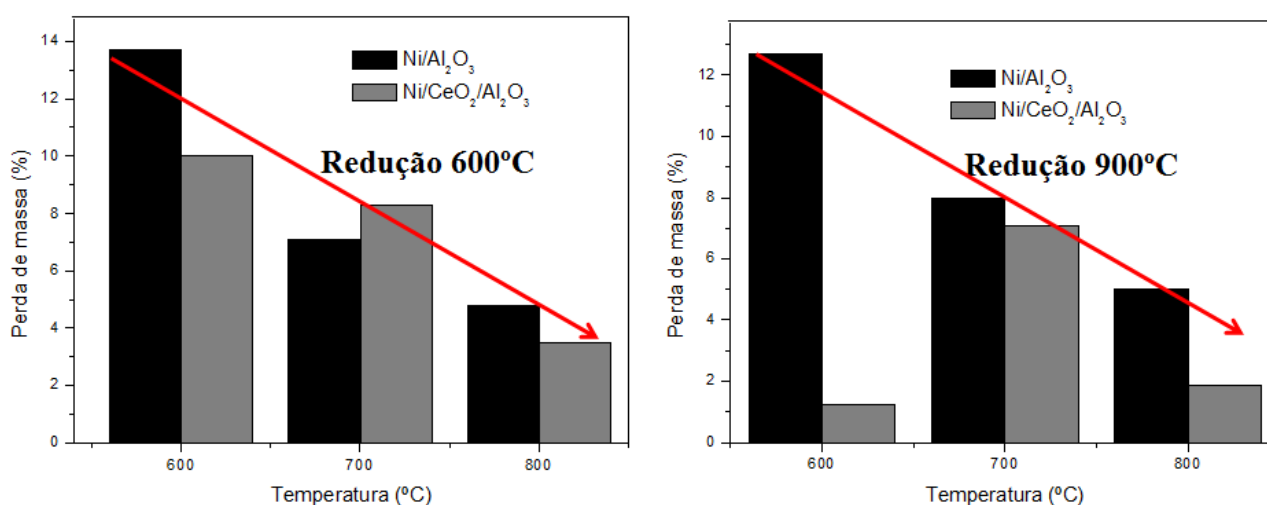
Essas espécies, O_x , presente na superfície podem oxidar o carbono sólido formando monóxido de carbono em baixas concentrações, segundo a reação 22:



Similarmente a presença das espécies O_x , pode oxidar a partícula metálica Ni de acordo com a reação 23:



Figura 43. Efeito do CeO_2 na atividade catalítica.



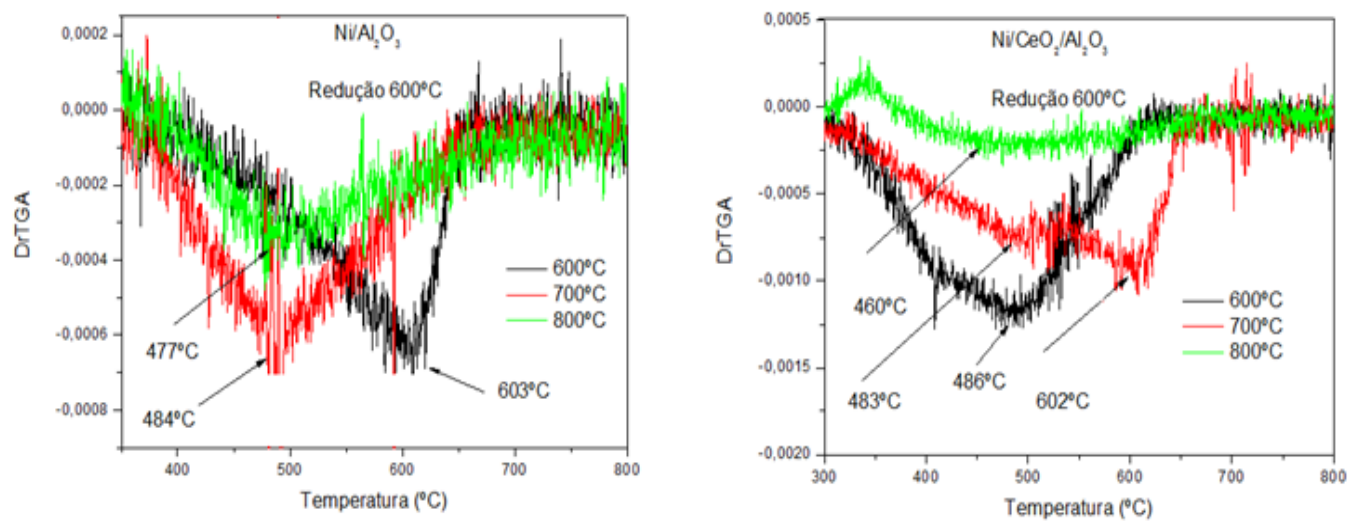
Fonte: Autor

Desta forma a presença de cério facilita a remoção de carbono depositado tornando o catalisador de Ni com mais sítios ativos, aumentando o desempenho catalítico para produção de hidrogênio (H_2). Esse fato indica que o rendimento em H_2 é inversamente proporcional à quantidade de carbono depositado, ou seja, o sítio ativo na superfície catalítica diminui com o aumento da quantidade de carbono formado e, conseqüentemente o rendimento e a seletividade para produção de hidrogênio diminui. (LU et al., 2013). Além disso, a presença do CeO_2 proporcionou um aumento na interação metal-suporte, deslocando o pico de redução para temperatura superior em relação ao catalisador Ni/Al_2O_3 , como mostra a Figura 39. Esse comportamento inibe o deslocamento das espécies de Ni, aumentando a dispersão metálica (ZHENG et al., 2008).

4.1.2.6 Caracterização dos materiais carbonáceos – Análise termogravimétrica

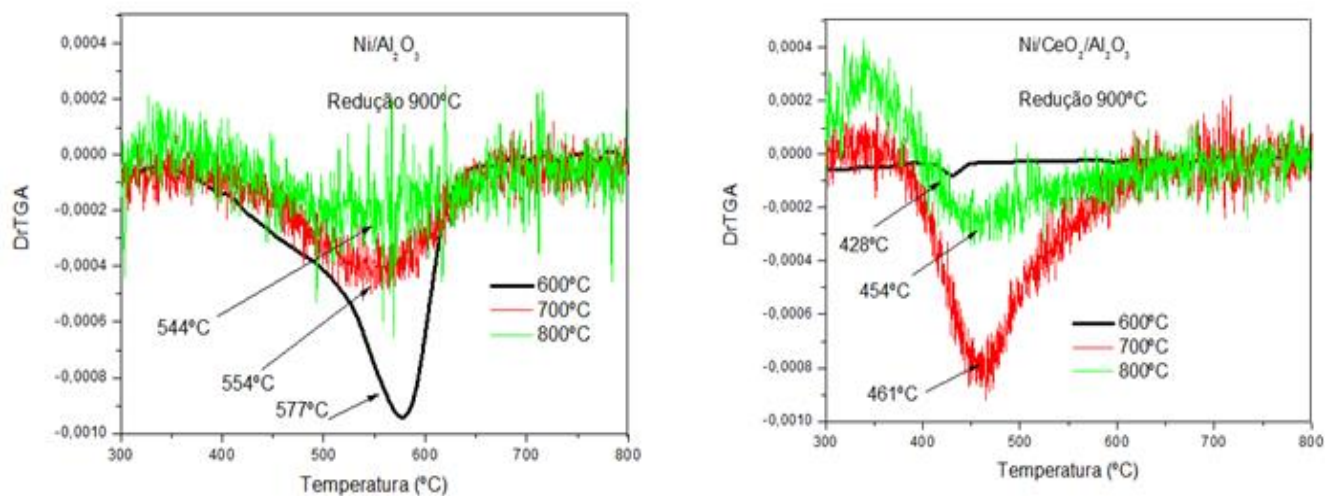
As curvas da derivada primeira (DrTGA) tornam-se uma ferramenta auxiliar na distinção das espécies carbonáceas formadas, pois apresentam diferenças na estabilidade de oxidação e grau de grafitação. De acordo com WANG et al., (2013) quatro tipos de carbono podem ser formados durante a decomposição catalítica: i) Carbono carbídico, oxidado a temperatura menor que $100\text{ }^\circ\text{C}$, ii) carbono amorfo, oxidado entre $100 - 300\text{ }^\circ\text{C}$, iii) carbono grafítico, oxidado na faixa de $400 - 700\text{ }^\circ\text{C}$ característicos de SWNTCs ou MWNTCs e iv) acima de $700\text{ }^\circ\text{C}$ carbono grafítico, associado a nanofibras. A partir dos resultados apresentados nas Figuras 44 e 45 observou-se apenas perda de massa entre $460 - 602\text{ }^\circ\text{C}$ atribuída a carbono grafítico. Segundo relatos de LAMOUREUX et al, (2007); NODA et al., (2007) perdas de massa no intervalo de $460 - 480\text{ }^\circ\text{C}$ são atribuídos a SWNTCs, enquanto a presença de picos na região de $480 - 510\text{ }^\circ\text{C}$ associados a SWNTCs ou MWNTCs com paredes menos espessa e picos em torno de $510 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ referente a presença de MWNTCs.

Figura 44. Curvas da primeira derivada dos termogramas Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ reduzido a 600°C.



Fonte: Autor

Figura 45. Curvas da primeira derivada dos termogramas Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ reduzido a 900°C

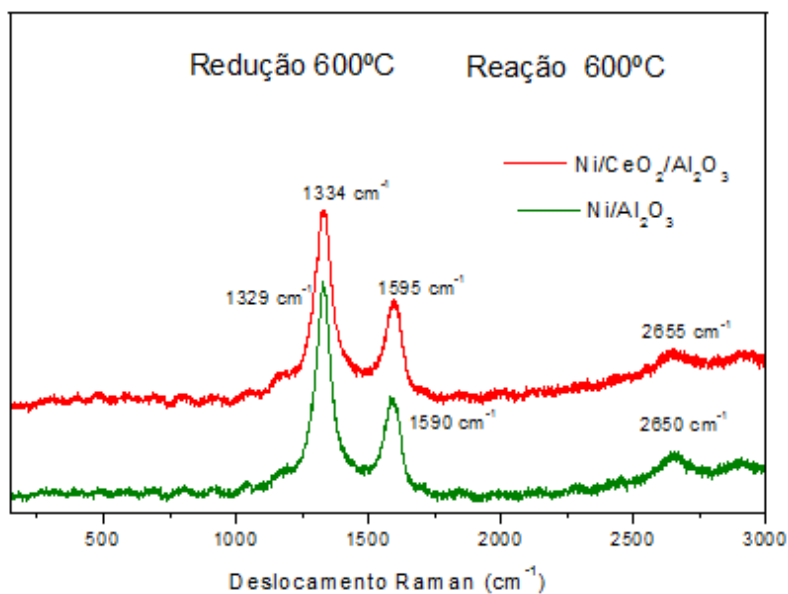


Fonte: Autor

4.1.2.7 Caracterização dos materiais carbonáceos – Espectroscopia Raman

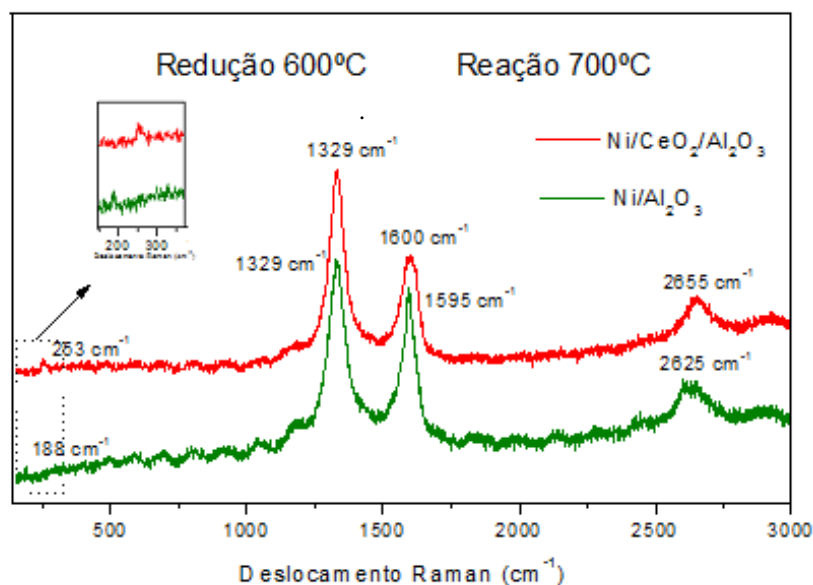
A pureza, cristalinidade e grau de grafitação dos materiais carbonáceos depositados sobre os catalisadores de níquel foram estudados através da espectroscopia Raman, conforme Figuras 46-51.

Figura 46. Espectro Raman do Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 600 °C – catalisador reduzido a 600 °C .



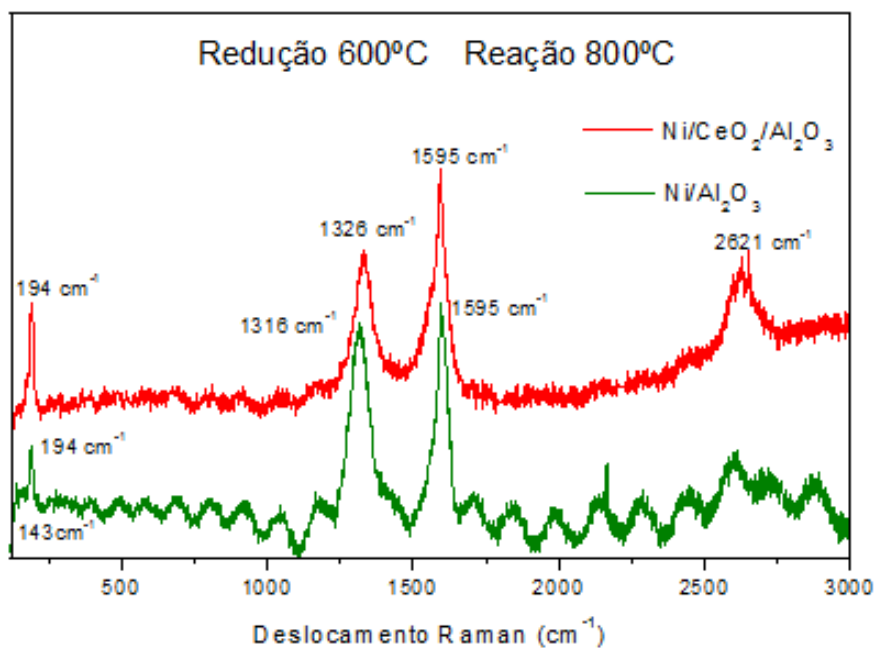
Fonte: Autor.

Figura 47. Espectro Raman Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 700 °C – catalisador reduzido a 600 °C.



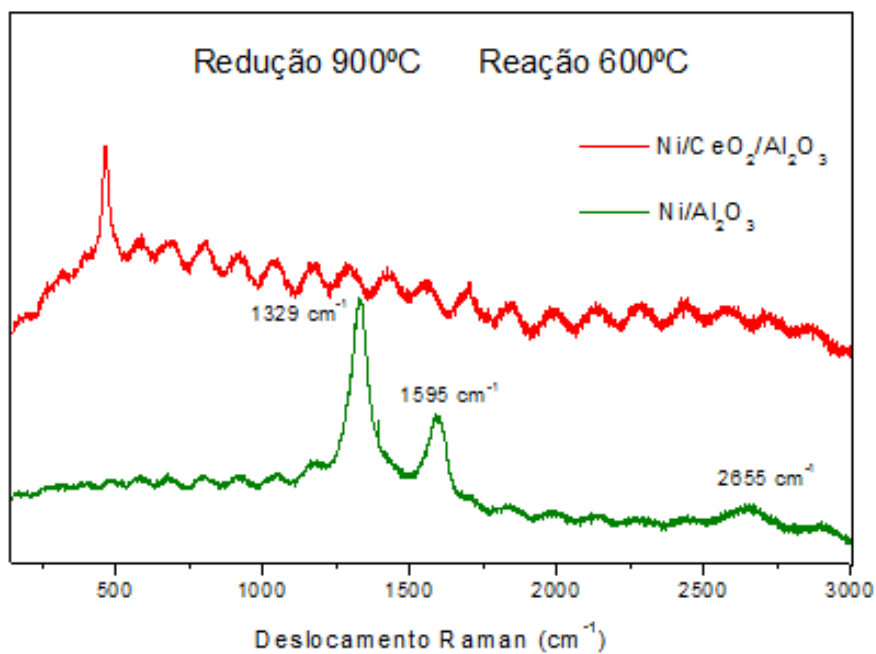
Fonte: Autor

Figura 48. Espectro Raman Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 600°C.



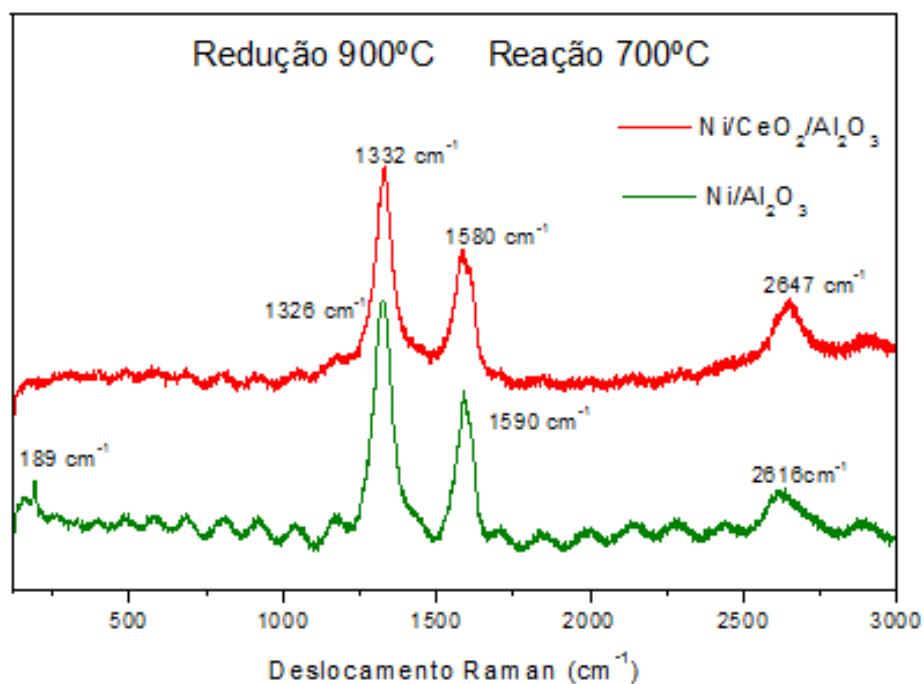
Fonte: Autor

Figura 49. Espectro Raman Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 600 °C – catalisador reduzido a 900°C.



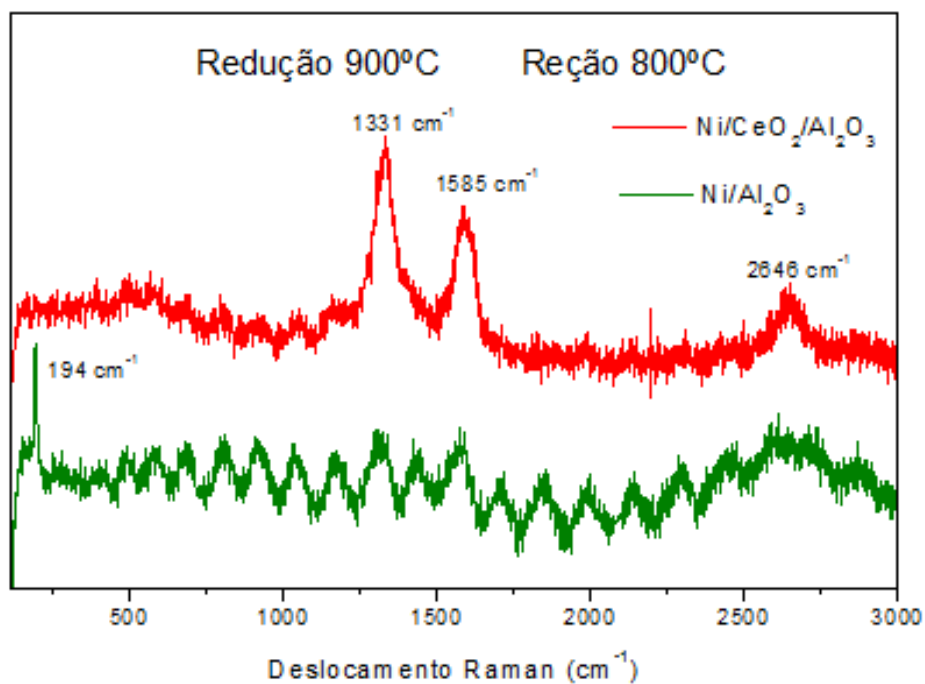
Fonte: Autor

Figura 50. Espectro Raman Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 700 °C – catalisador reduzido a 900°C.



Fonte: Autor

Figura 51. Espectro Raman Ni/Al₂O₃ e Ni/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 900°C.



Fonte: Autor

Após os testes catalíticos verificou-se a presença da banda de modo vibracional de 1º ordem na direção radial (RBM) em regiões de baixa frequência entre 143 -243 cm^{-1} associada ao modo respiração radial de SWNTCs. É observado que o aumento da temperatura reacional favoreceu a formação de SWNTCs. Essa tendência pode estar relacionada à alta energia de formação destes nanomateriais devido ao pequeno diâmetro da partícula metálica de níquel e ao elevado grau de curvatura dos SWNTCs (KUMAR et al., 2010). Em todos os experimentos, a exceção do catalisador reduzido a 900 °C após o teste de DMC a 800 °C para o Ni/Al₂O₃ e reduzido a 900 °C após o teste de DMC a 600 °C para o Ni/CeO₂/Al₂O₃, é visualizada a presença da banda D na região de 1316 cm^{-1} a 1334 cm^{-1} associada a estruturas desordenadas com defeitos, tais como, carbono não cristalino (amorfo) ou MWNTCs com possíveis paredes com defeitos, e sua harmônica D' em alta frequência na faixa de 2616 – 2655 cm^{-1} . Enquanto a banda G atribuída à vibração de modo tangencial da ligação C-C (carbono sp²) característicos de carbono estruturado na região de 1580 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} (ALMEIDA et al., 2006; MEZALIRA et al., 2011; MAI, 2011). Foi observado para o catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ condição redução 900 °C e reação 600 °C a presença de uma única banda em 460 cm^{-1} , que segundo (CHEN et al., 2006) pode estar associados a SWNTCs e MWNTCs.

Segundo LOBO et al., (2005) pode-se diferenciar um material carbonáceo amorfo ou cristalino devido a forma e posição das bandas D e G. Os materiais carbonáceos formados para os sistemas catalíticos de níquel apresentaram bandas estreitas predominantes de carbono cristalino, haja vista, que quanto mais larga a linha do espectro Raman, mais amorfo o material se apresenta. Ainda de acordo com LOBO et al., (2006) a posição das bandas pode dar informações a cerca do grau de grafitação de um material, na qual para materiais cristalinos a banda D se encontra na região de 1317 cm^{-1} a 1330 cm^{-1} , enquanto a banda G na faixa de acima de 1580 cm^{-1} . A partir dos resultados encontrados, a maioria das bandas são similares aos valores encontrados pelos autores, indicando a presença de materiais grafíticos, corroborando com os dados do DrTGA no qual não é verificada perda de massa na região de carbono amorfo.

Os dados sobre a qualidade em função das condições reacionais são reportados na Tabela 9.

Tabela 9. Relação da razão entre bandas D e G (I_D/I_G) para os catalisadores de níquel após os testes catalíticos.

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	(I_D/I_G)	(I_D/I_G)
		Redução 600°C	Redução 900°C
Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	600°C	1,08	-
	700°C	1,02	1,12
	800°C	0,9	1,10
Ni/Al ₂ O ₃	600°C	1,25	1,27
	700°C	1,05	1,76
	800°C	0,92	-

De maneira geral, para os catalisadores de Ni reduzidos a 600 °C, o aumento da temperatura reacional proporcionou uma discreta redução da razão I_D/I_G , sugerindo que este parâmetro favorece a formação de NTCs de alta qualidade. GALLEGO et al., (2010); NUERNBERG et al., (2013) relatam que valores de I_D/I_G abaixo de 1,15 indicam a formação de NTCs de boa grafitação, corroborando na grande parte dos resultados encontrados neste trabalho, enquanto reduzido a 900 °C não houve uma correlação significativa.

4.1.2.8 Caracterização dos materiais carbonáceos – Microscopia eletrônica de transmissão

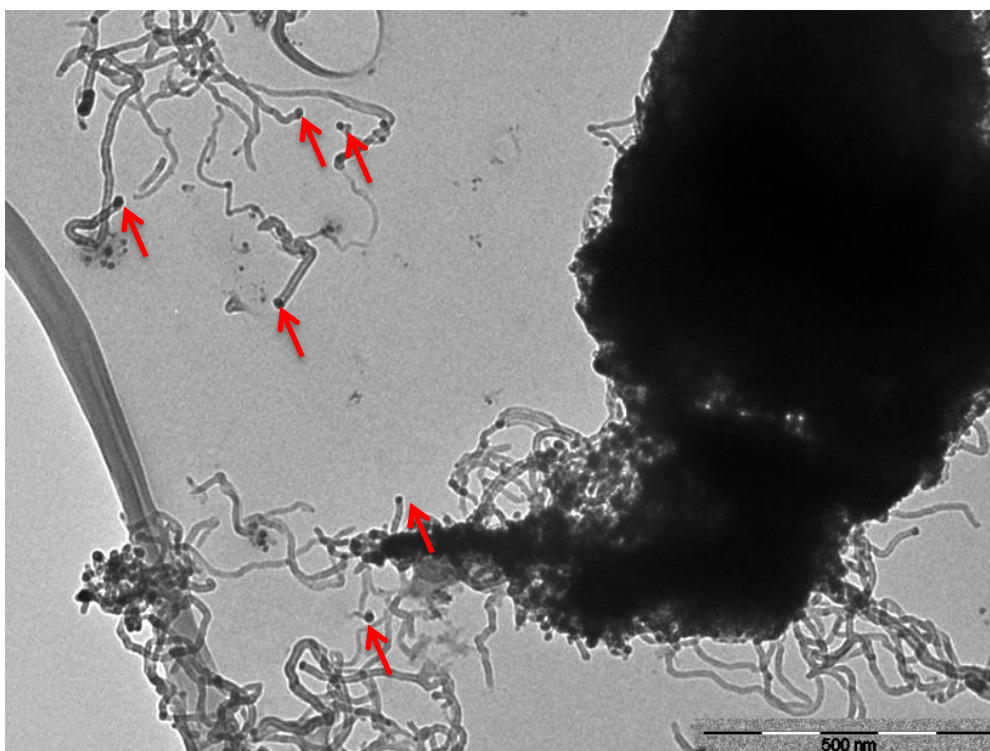
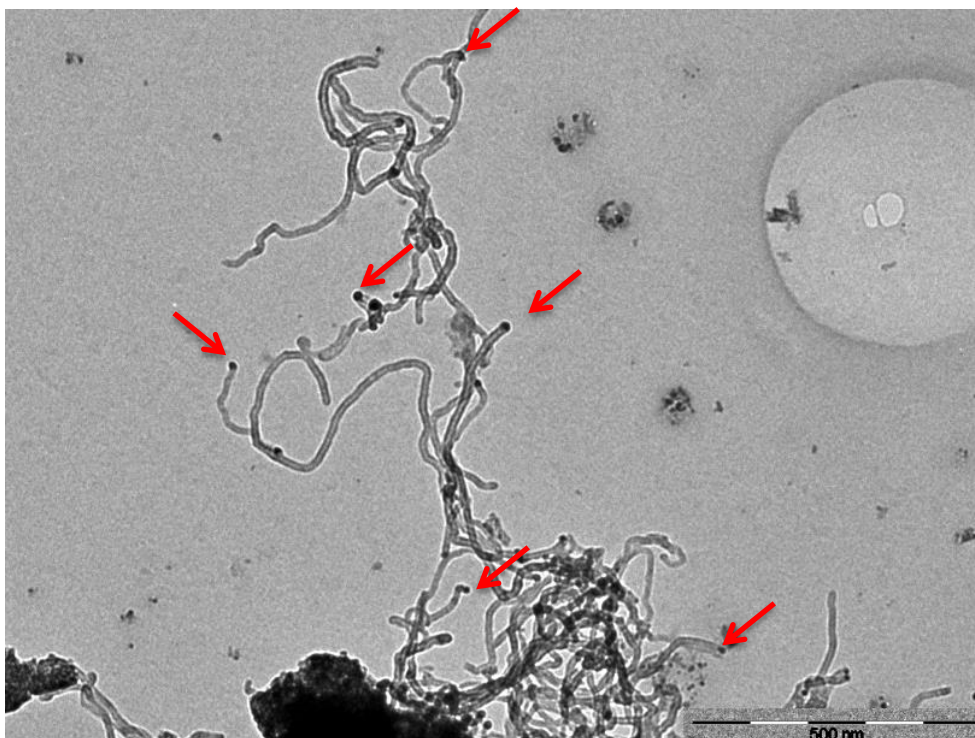
Na Figura 52 revela as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) do catalisador de Ni após os testes catalíticos a 600 °C e 700 °C, por apresentarem significativa formação de carbono.

As partículas de Ni estão presentes tanto nas extremidades como no interior das paredes dos NTC, indicando fraca interação da partícula metálica ao suporte, conforme Figura 52 e 54. Os filamentos de carbono apresentaram diâmetro médio de 9 nm.

Na Figura 53 foi observada a presença de NTCs apresentando formato sinuoso dos tubos, com diâmetro variando de 6 a 23,5 nm, bem como o encapsulamento da partícula metálica pelo carbono (setas em vermelho), contribuindo para a redução da exposição dos sítios ativos. Enquanto na Figura 55 (D) os NTCs apresentaram diâmetro externo em torno de 8,3 nm a 25nm. Nota-se que o aumento da temperatura de redução

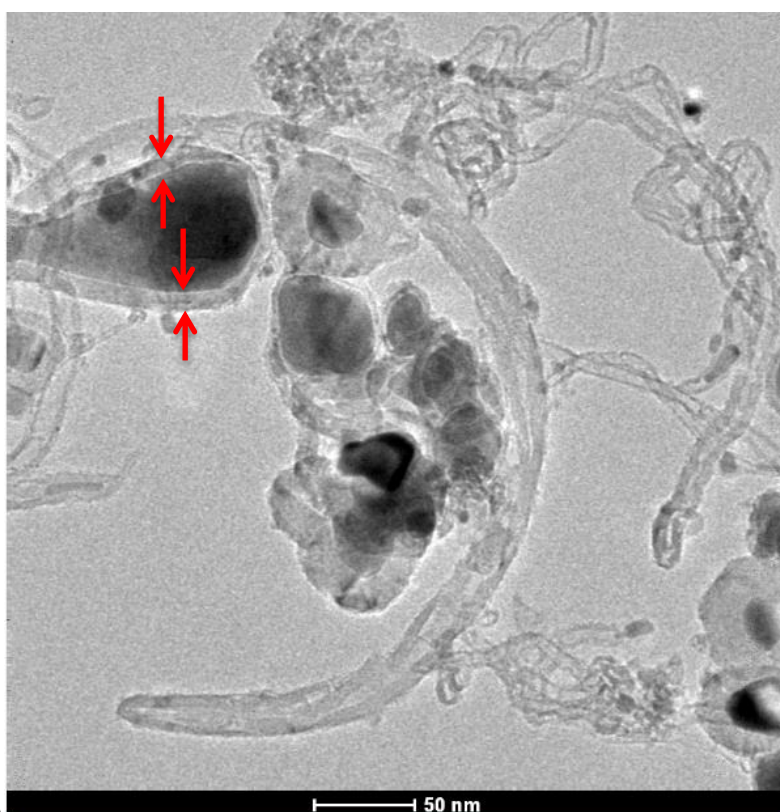
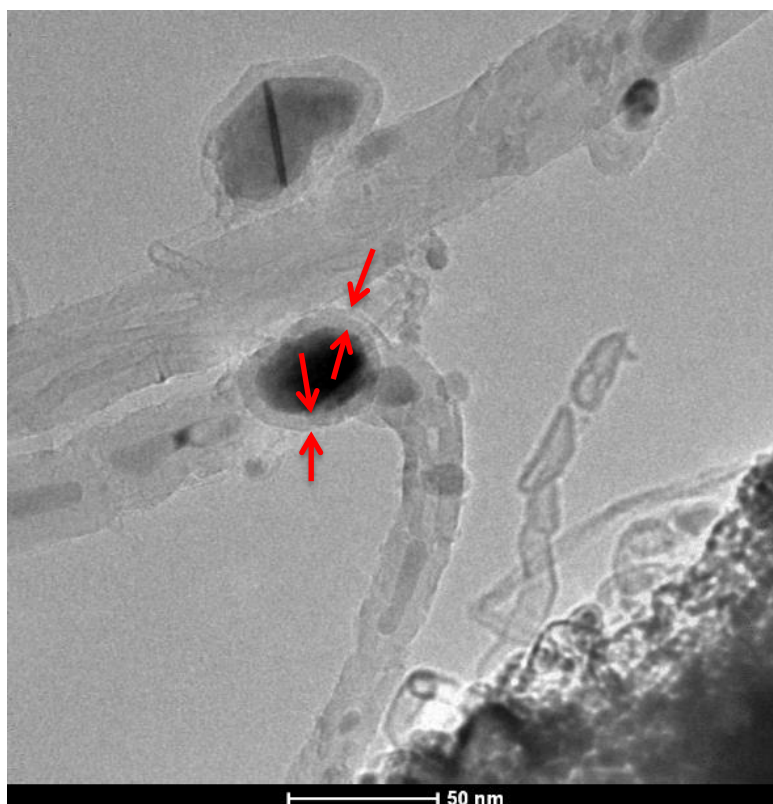
e reacional promoveu um aumento no diâmetro externo dos NTCs ocasionado pela sinterização da partícula metálica.

Figura 52. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e reação 600°C.



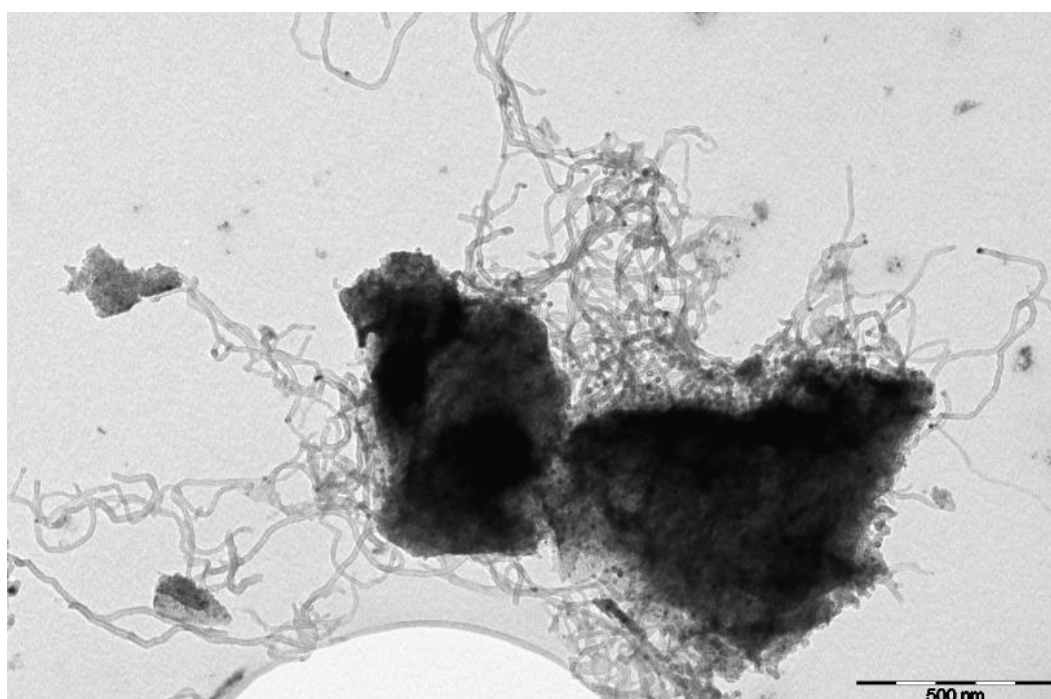
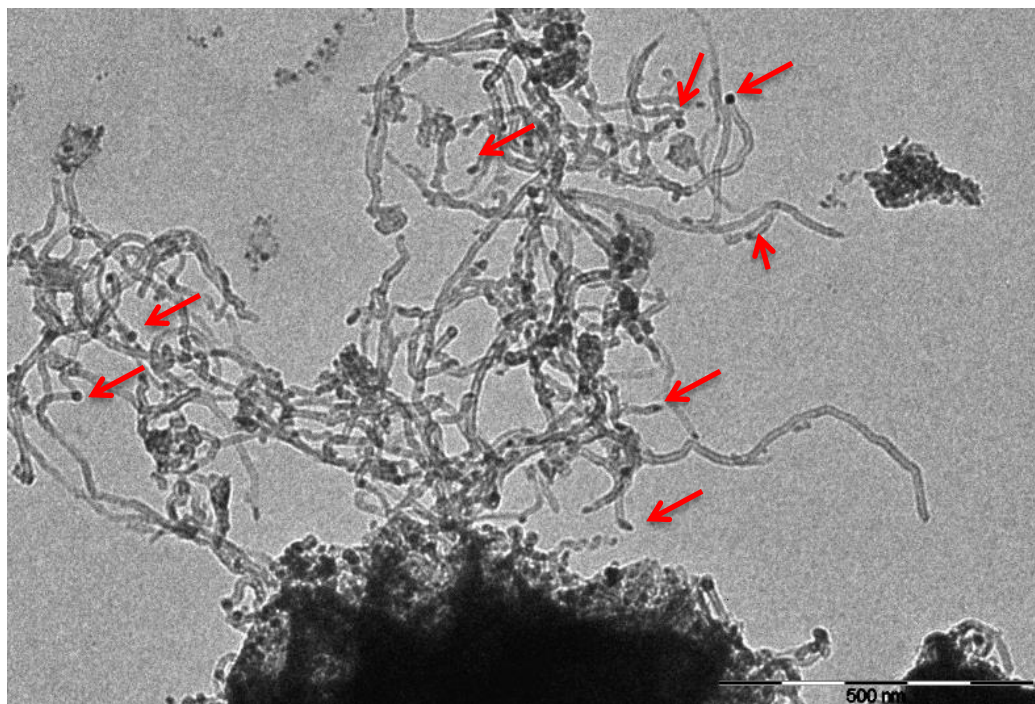
Fonte: Autor

Figura 53. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e Reação 700°C.



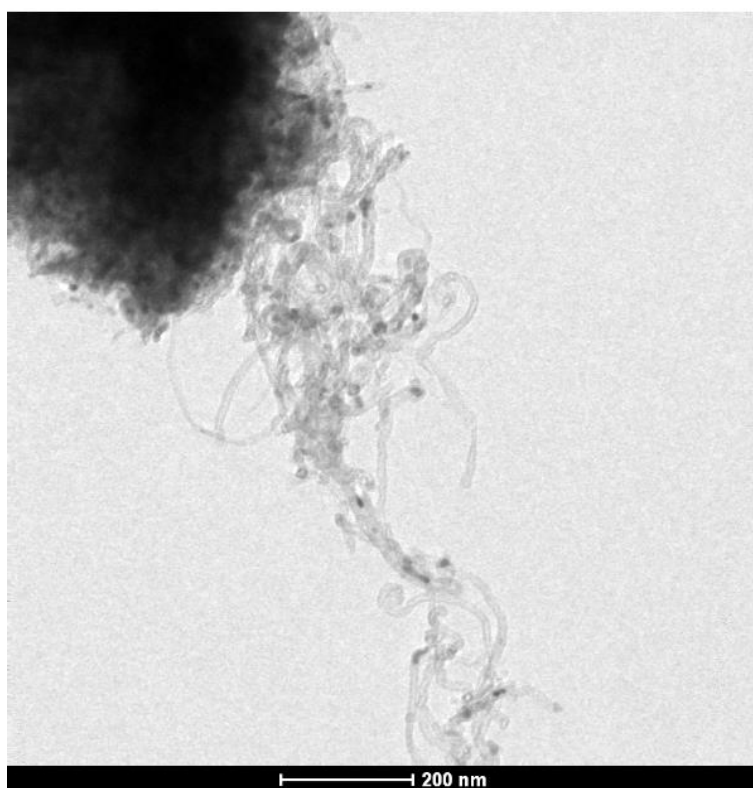
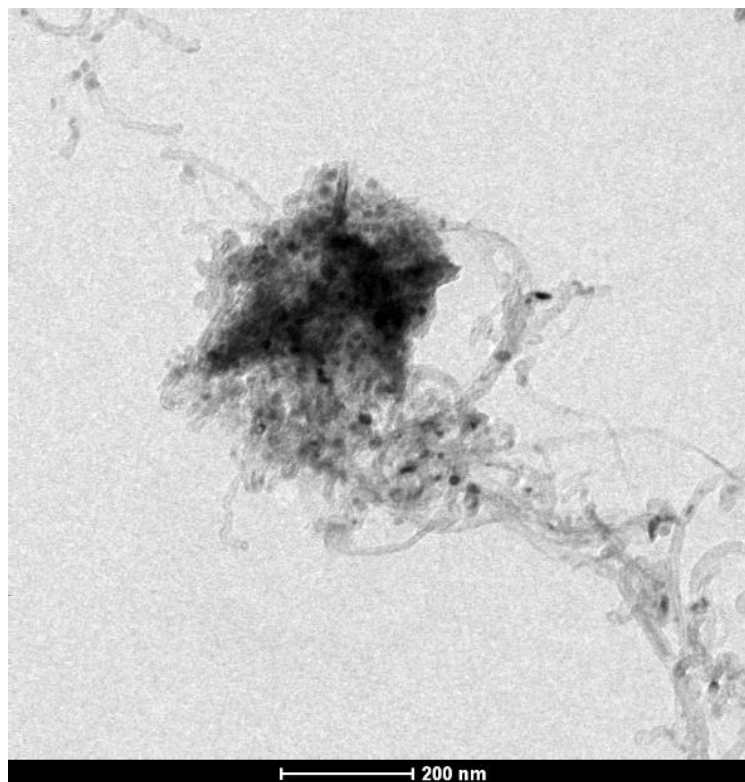
Fonte: Autor

Figura 54. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e Reação 600°C.



Fonte: Autor

Figura 55. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 900°C e Reação 700°C.



Fonte: Autor

Conclusões parciais

A síntese dos catalisadores pelo método complexação metal-quitosana seguido da impregnação úmida, apresentou resultados satisfatórios em termos de área superficial e diâmetro de poros, possuindo características iguais e/ou superiores, quando comparado a outros métodos de síntese.

As análises de TPR desmostraram apenas a formação de espécies de níquel com moderada a forte interação com o suporte catalítico para ambos os catalisadores referente a formação de aluminato de níquel, apesar das análises de MET demonstrarem partículas com fraca interação com o suporte. A presença do CeO_2 proporcionou um aumento no grau de redução, devido as características redox do cério.

Os resultados dos testes catalíticos comprovaram a atividade dos catalisadores sintetizados, mostrando que a temperatura de reação e redução tem forte influência na conversão de metano em NTCs e possivelmente em hidrogênio. À medida que aumentou a temperatura, ocorreu uma redução na taxa de formação de NTCs, que provavelmente está relacionado à sinterização ou encapsulamento da partícula metálica, visualizado nas análises de MET.

Os materiais carbonáceos apresentaram características de SWNTCs e MWNTCs a depender da condição reacional empregada. De maneira geral, quando a reação foi conduzida com temperatura de redução baixa e de reação alta, originou-se a formação de NTCs de alta qualidade com consequente formação de SWNTCs.

As análises de MET mostraram a formação de NTCs com faixa variada de diâmetro do tubo. Podemos visualizar em algumas imagens o encapsulamento do metal que contribui para desativação do catalisador. Pontos pretos na ponta dos NTCs são observados nas imagens de MET, que estão associados ao crescimento tipo “Topo” devido à fraca interação metal-suporte (MSI).

Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana
Caracterização dos catalisadores contendo ferro

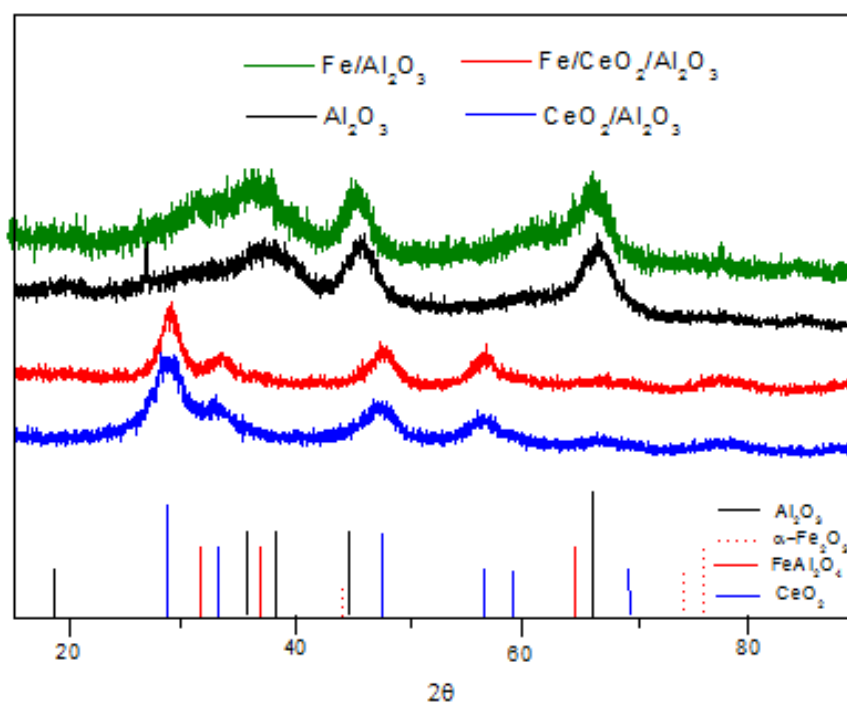
A seguir encontram-se os dados para os catalisadores contendo ferro.

4.1.3 Sistema catalítico – Fe/Al₂O₃ e Fe/CeO₂/Al₂O₃

4.1.3.1 Difração de raios X

Nos difratogramas de raios X, Fig. 56, estão presentes as bandas características da γ -Al₂O₃ e CeO₂/Al₂O₃. Entretanto, não foram observadas as bandas características da fase hematita (Fe₂O₃). Segundo HERNANDEZ et al., (2015), este fenômeno está associado ao pequeno tamanho dos cristalitos de ferro ou ainda baixa concentração, tornando a técnica de raios X limitada.

Figura 56. Difratograma de raios X dos catalisadores contendo ferro.



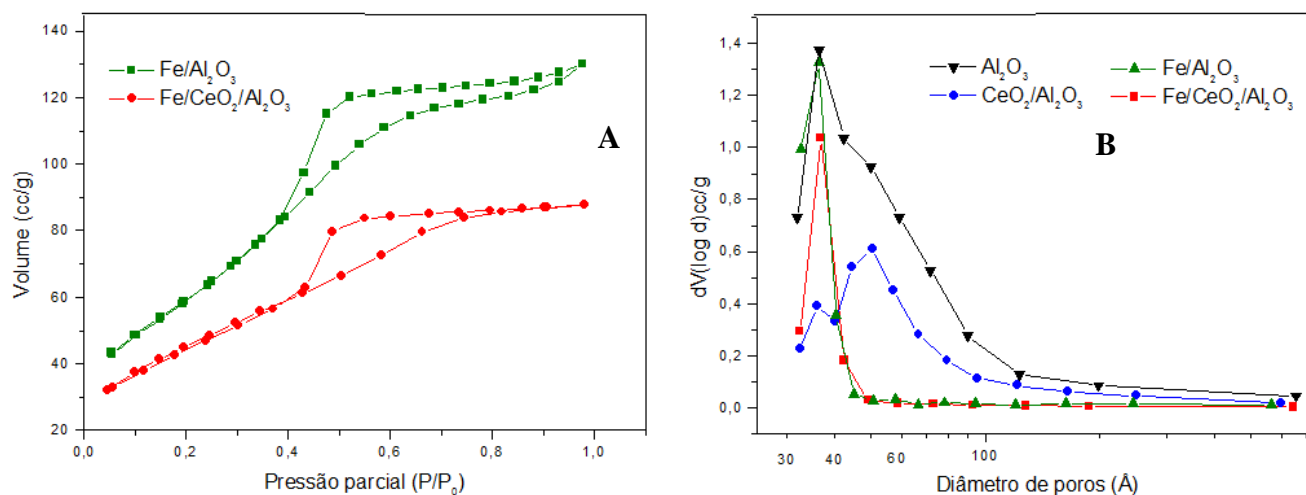
Fonte: Autor

4.1.3.2 Análise textural – BET e BJH

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição de poros para os catalisadores de ferro são apresentados na Figura 57. As isotermas apresentaram perfis tipo IV característicos de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC. Os sistemas catalíticos exibiram histerese tipo H2, relacionada a uma estrutura mais complexa, com poros de tamanhos e formas diferentes, resultando em uma morfologia irregular do tipo garrafa ou tinteiro (SOUSA et al., 2014).

O efeito da impregnação do ferro sobre os suportes catalíticos apresentados na Figura 57 (B) exibem decréscimo expressivo no range do diâmetro dos poros. Os suportes apresentaram distribuição de diâmetro médio de poros na faixa 32 a 120 Å, enquanto para os catalisadores uma redução no diâmetro entre 32 a 48 Å, bem menor em comparação aos catalisadores de níquel. Este decréscimo no diâmetro está associado à deposição das espécies ativas de ferro nos poros dos suportes catalíticos e ao maior raio iônico do ferro em comparação ao níquel.

Figura 57. Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição de poros (B) dos catalisadores de ferro.



Fonte: Autor

A Tabela 10 apresenta as características texturais dos catalisadores de ferro, que após a impregnação das espécies de ferro uma redução destas propriedades é observada. Apesar desta redução, os resultados encontrados neste trabalho estão similares ou superiores, aos relatados por BRAGA et al., (2013); TANG et al., (2010), que utilizaram outras rotas de síntese.

Tabela 10. Propriedade texturais dos catalisadores de ferro.

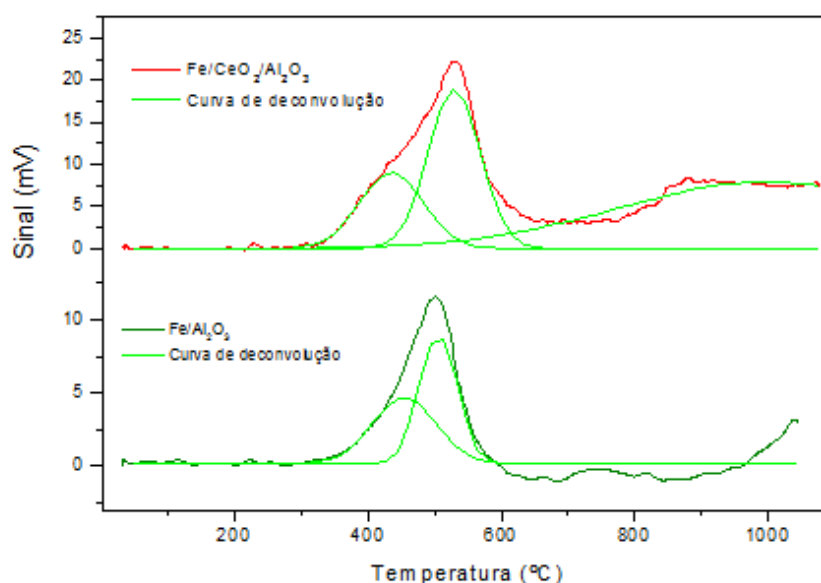
Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cm ³ /g)
Fe/Al ₂ O ₃	220	0,141
Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	164	0,094

4.1.3.3 Redução termoprogramada – TPR

Os perfis de TPR para os catalisadores contendo ferro identificaram dois picos de redução entre 440 – 455 °C e 500 – 530 °C, conforme Figura 58. O pico inicial é atribuído à redução da fase hematita a magnetita, conforme reação 24, enquanto o segundo pico associado à redução da magnetita a wüstita seguido da formação de ferro metálico conforme reação 25 (BATISTA et al., 2010). O pico em 827 °C é relacionado à redução do oxigênio da fase bulk CeO₂ e formação da fase Ce₂O₃ (LUISSETO et al., 2015).



De forma similar aos catalisadores de níquel, Fig 39 ou pág. 97, a presença do CeO₂ promoveu o deslocamento do pico para maior temperatura, proporcionando maior interação com o suporte catalítico, minimizando o processo de sinterização.

Figura 58. Perfil da curva de TPR – H₂ para os sistemas catalíticos de ferro

Fonte: Autor

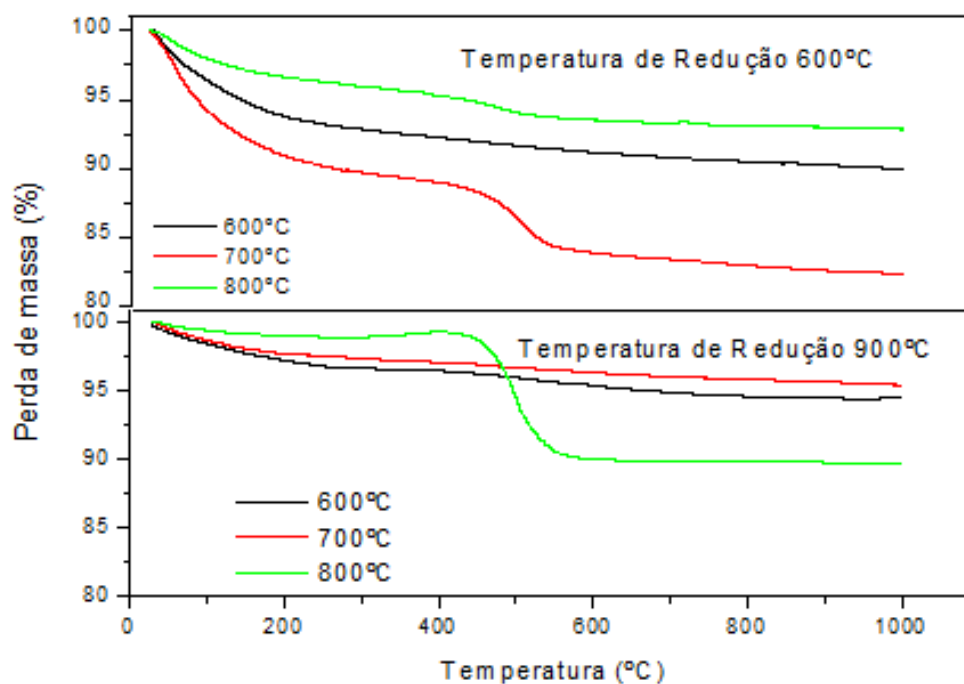
Parte 1: Catalisadores sintetizados via complexação metal-quitosana
Caracterização dos materiais carbonáceos depositados no leito catalítico
dos catalisadores de ferro

A seguir descrever-se sobre a atividade catalítica dos catalisadores Fe/Al₂O₃ e Fe/CeO₂/Al₂O₃, avaliando a quantidade, qualidade e estrutura do material carbonáceo depositado sobre o leito catalítico, utilizando a análise termogravimétrica, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão.

4.1.3.4 Decomposição catalítica sobre catalisadores de Fe – Efeito da temperatura de redução e reacional

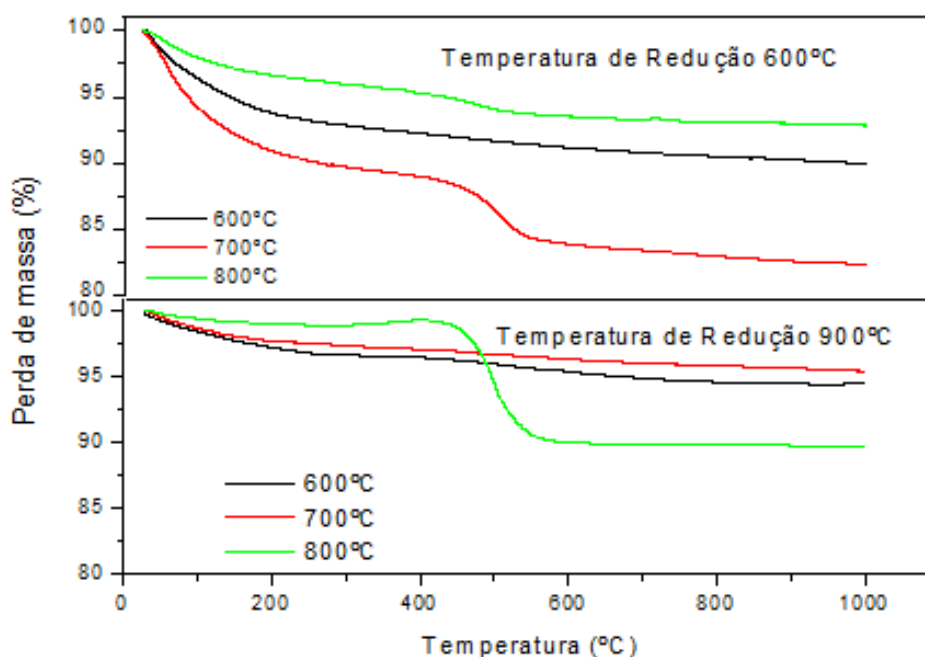
As Figuras 59 e 60 apresentam os resultados das análises termogravimétricas para os catalisadores contendo ferro. Os sistemas catalíticos apresentaram baixa atividade catalítica nas condições reacionais propostas, apresentando cerca de 0,75 a 9,5 % de perda de massa referente ao carbono, Fig. 56 e 57 ou Tabela 10.

Figura 59. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/Al₂O₃ reduzido a 600 °C e 900 °C após os testes catalíticos ou DCM



Fonte: Autor

Figura 60. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/CeO₂/Al₂O₃ reduzido a 600 °C e 900 °C após os testes catalíticos ou DCM



Fonte: Autor

A Tabela 11 apresenta os resultados dos testes catalíticos onde observa-se uma taxa de formação de carbono inferior quando comparado aos sistemas catalíticos de níquel. As espécies de Fe apresentaram melhores rendimentos na temperatura reacional de 800 °C para o Fe/Al₂O₃ e Fe/CeO₂/Al₂O₃ condição contrária às observadas para os catalisadores de níquel. Essa tendência de atividade para os catalisadores de ferro pode estar relacionada à presença das espécies ativas durante a reação, que pode ser influenciada pela temperatura e tempo reacional.

Tabela 11. Quantidade de carbono formado sobre a superfície catalítica de ferro.

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa (%)	
		Redução 600°C	Redução 900°C
Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	600°C	1,46	1,87
	700°C	5,93	1,0
	800°C	2,18	9,5
Fe/Al ₂ O ₃	600°C	1,75	1,34
	700°C	2,66	0,75
	800°C	7	1,16

LLOBET et al., (2015) sintetizaram o catalisador 50%Fe/Al₂O₃ usando as mesmas temperaturas reacionais deste trabalho e reduzidas a 750 °C, avaliando a atividade catalítica para formação de carbono numa mistura sintética CH₄/CO₂ durante 180 minutos. Após os testes catalíticos os catalisadores foram caracterizados por temperatura programa de oxidação (TPO) e DRX, não sendo detectados sinais de carbono na superfície metálica. Nas análises de DRX foi observada a presença da fase não ativa Fe₃O₄ e pequenos picos relacionados à fase aluminato de ferro (FeAl₂O₄) foram encontrados quando testados a 700°C, indicando a re-oxidação das espécies de ferro, em contraste, a 800°C foi observado à fase ativa α -Fe juntamente com picos relacionados à fase FeAl₂O₄. Todavia, a 900 °C, os picos do carbono grafite, juntamente com as fases α -Fe e Fe₃C foram detectados sugerindo que as espécies de ferro são ativas em temperaturas superiores a 800 °C.

TAKENAKA et al., (2004) avaliaram os catalisadores Fe₂O₃/Al₂O₃ e Fe₂O₃/SiO₂ (7–77 wt% as Fe₂O₃) na reação DCM a 800°C durante 16 horas. Após decorrer 60 minutos de reação, não é detectada a fase FeO, porém as fases α -Fe e Fe₃C foram detectadas a partir das análises de DRX. Ainda segundo os autores, a formação de ferro metálico dar-se-á em 27 minutos de reação, enquanto a fase Fe₃C após 60 minutos, sugerindo que esta duas espécies ativas são responsáveis pela atividade do ferro frente à reação de DMC. Neste trabalho as reações de DCM foram conduzidas por 30 minutos, sendo assim, podemos supor que não houve tempo hábil para a formação de carbono sobre a superfície catalítica.

Outro fator que pode ter contribuído para baixa atividade dos catalisadores de ferro é baixa quantidade de sítios ativos disponibilizados sobre a superfície catalítica. LAGO et al., (2007) reportaram que o catalisador Fe/Al₂O₃ apresenta duas regiões de redução, i) entre 300 a 400°C atribuído a Fe₂O₃ → Fe₃O₄ e ii) entre 400 a 720°C relacionado Fe₃O₄ → FeO → Fe⁰. Na Figura 54, as análises de TPR-H₂ para os catalisadores de ferro são observadas um único pico na região entre 350°C a 600°C significando a não disponibilidade de todos os sítios de ferro.

A temperatura de redução não teve influência significativa na atividade catalítica, a exceção do catalisador Fe/Al₂O₃, onde um aumento da temperatura proporcionou uma discreta redução na formação de carbono. Essa diminuição pode estar relacionada à sinterização dos materiais, promovendo uma redução na acessibilidade nos sítios ativos.

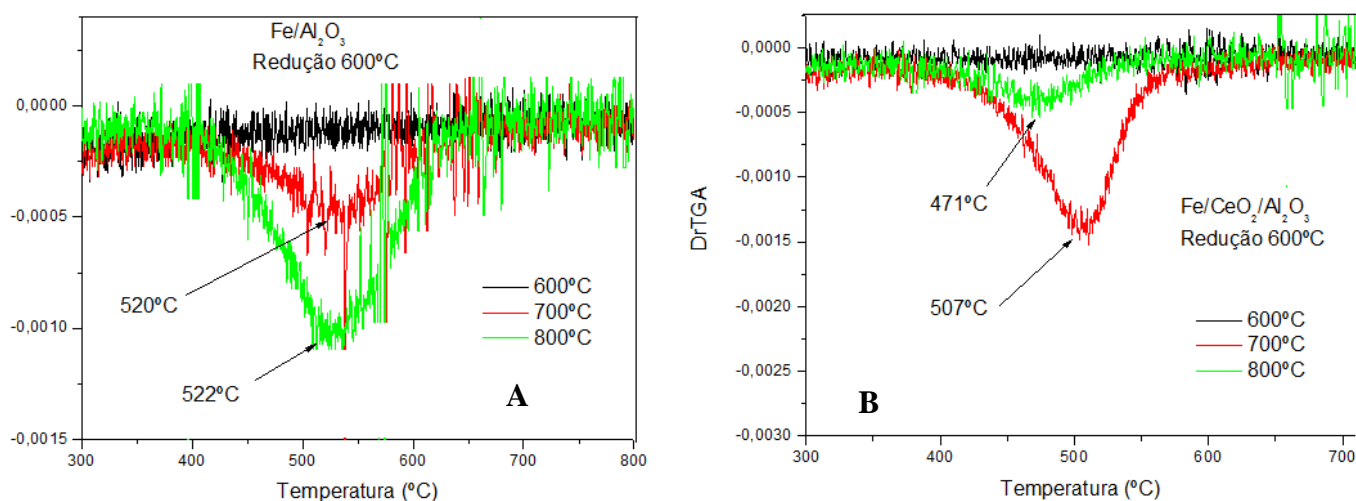
4.1.3.5 Efeito da adição do cério na atividade catalítica

Adição do CeO_2 no catalisador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ não teve um efeito tão pronunciado quando comparado aos catalisadores de níquel. Apesar da presença do cério aumentar o grau de redutibilidade, e consequentemente aumentar a exposição dos sítios ativo sobre a superfície do suporte, bem como o aumento da estabilidade das espécies ativas não contribuíram em termos de atividade catalítica.

4.1.3.6 Caracterização dos materiais carbonáceos – Análise termogravimétrica

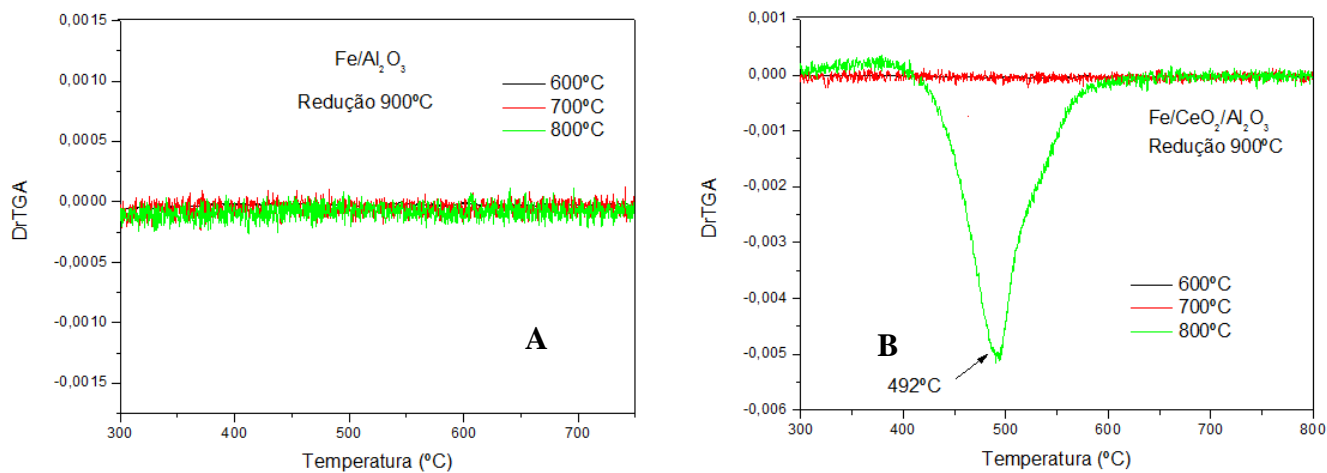
As curvas da derivada primeira (DrTGA) dos catalisadores de ferro após os testes catalíticos são mostrados nas Figura 61- 62. Foi observada perda de massa na faixa de 470 a 522 °C, associados a presença de SWNTCs ou MWNTCs com paredes menos espessas (LAMOUREUX et al., 2007). Não foi visualizada perda de massa em baixa e alta temperatura, associado a carbono amorfo e NFC, respectivamente. .

Figura 61. Curvas da primeira derivada dos termogramas dos catalisadores $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (A) e $\text{Fe}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (B) após os testes catalíticos conduzidos a 600 °C, 700 °C e 800 °C – catalisador reduzido a 600 °C



Fonte: Autor

Figura 62. Curvas da primeira derivada dos termogramas Fe/Al₂O₃ (A) e Fe/CeO₂/Al₂O₃ (B) após os testes catalíticos conduzidos a 600 °C, 700 °C e 800 °C – catalisador reduzido a 900 °C.

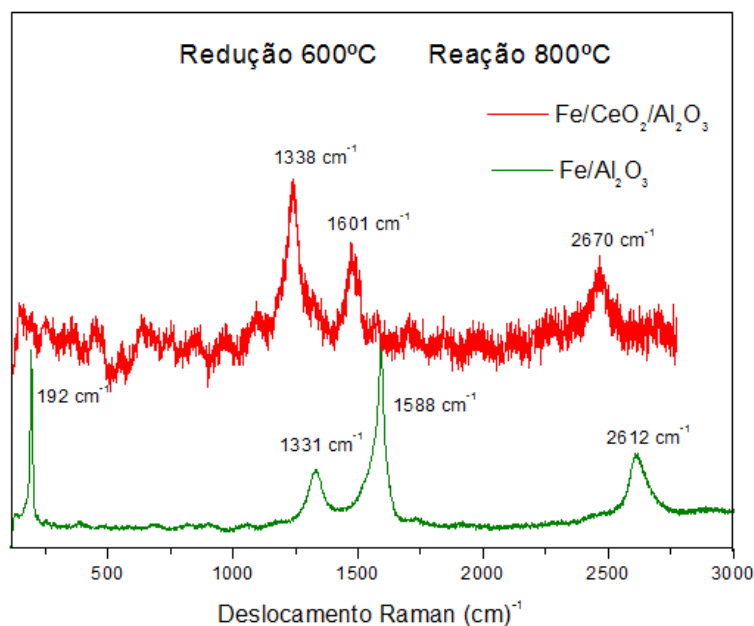


Fonte: Autor

4.1.3.7 Caracterização dos materiais carbonáceos – Espectroscopia Raman

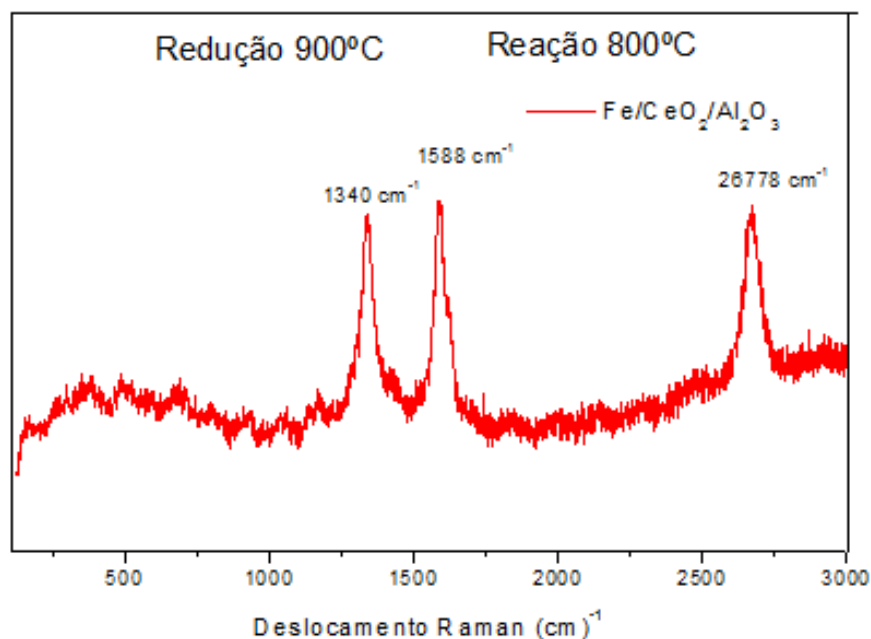
Os catalisadores pós-testes catalíticos foram caracterizados pela espectroscopia Raman para identificar a morfologia dos depósitos de carbono formado após a reação são apresentados nas Figuras 63 e 64.

Figura 63. Espectro Raman Fe/Al₂O₃ e Fe/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 600 °C.



Fonte: Autor

Figura 64. Espectro Raman Fe/CeO₂/Al₂O₃ após o teste de DCM a 800 °C – catalisador reduzido a 900 °C.



Fonte: Autor

No espectro Raman do catalisador Fe/Al₂O₃ reduzido 600°C após o teste a 800 °C foi observado a presença da banda em 192 cm⁻¹ associada ao modo vibracional da respiração radial (RBM), característicos de nanotubos de carbono de parede simples (SWNTCs). Tal perfil do espectro Raman é atribuído a nanotubos de carbono com elevado grau de pureza devido à intensidade da banda G em torno de 1588 cm⁻¹ associado ao estiramento tangencial. Para os sistemas catalíticos contendo CeO₂ foram observadas as presenças das banda D relacionada a defeitos e impurezas dos nanotubos de carbono e a sua harmônica G em cerca de 2591 cm⁻¹, e bandas em 1588 e 1601 cm⁻¹ referente ao estiramento tangencial (ALMEIDA et al., 2007). As demais condições reacionais não apresentaram bandas nos espectros devido à baixa quantidade de carbono formado pós-testes catalíticos.

A partir destes espectros foi possível determinar a relação (I_D/I_G) que expressa a grafitação ou grau de desordem dos NTC, sendo este parâmetro relacionado à qualidade dos NTCs sintetizados. A Tabela 12 apresenta a relação (I_D/I_G) para as condições reacionais.

Tabela 12. Relação da razão entre bandas D e G (I_D/I_G) de ferro

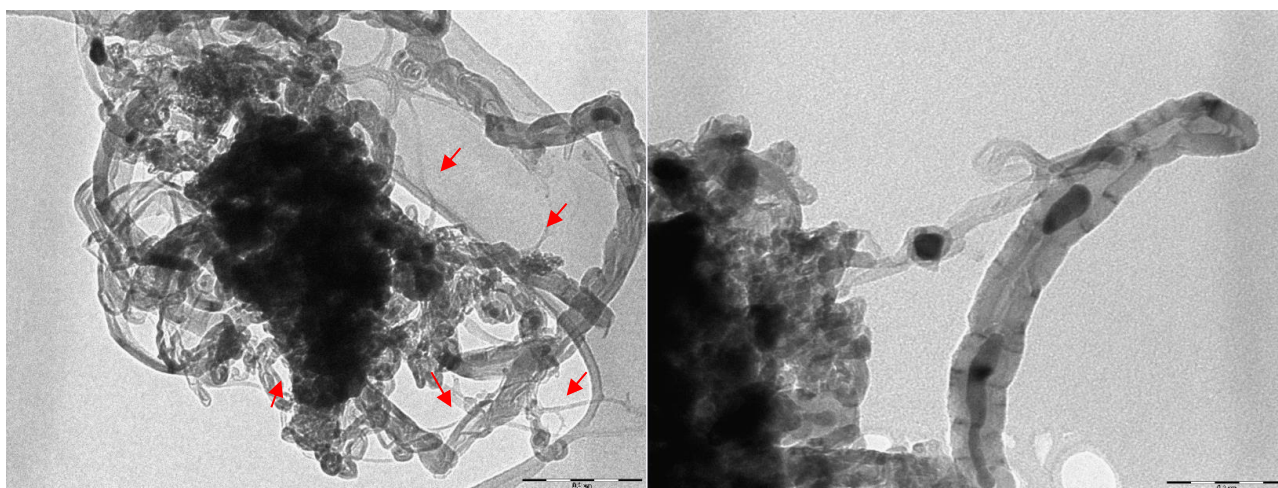
Catalisador	Temperatura reacional (°C)	(I_D/I_G)	(I_D/I_G)
		Redução 600°C	Redução 900°C
Fe/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	800°C	1,6	0,96
Fe/Al ₂ O ₃	800°C	0,63	-

O catalisador Fe/Al₂O₃ apresentou uma baixa reação I_D/I_G sugerindo a formação de NTCs com elevado grau de pureza e grafitização, associado à produção de SWNTCs. Enquanto na presença do CeO₂ o aumento da temperatura de redução proporcionou uma redução da relação I_D/I_G indicando a presença de NTCs de boa grafitização.

4.1.3.8 Caracterização dos materiais carbonáceos – Microscopia de transmissão

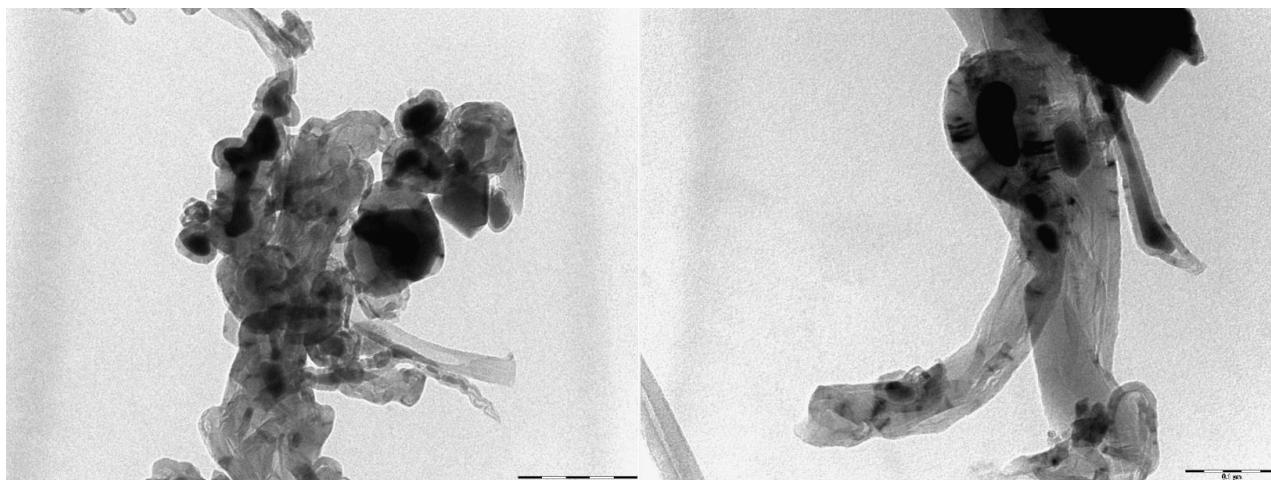
A Figura 65 e 66 apresenta as imagens de MET para os catalisadores de ferro pós-testes catalíticos. A Figura 65 apresentou NTCs com diferentes diâmetros externos com formatos defeituosos e curvos, bem como à presença de filamentos de carbono associados à SWNTCs (setas em vermelho). Enquanto os pontos escuros no interior das paredes dos NTCs relacionados a partículas metálicas de ferro. Na Figura 66 revela aglomerações de carbono sobre a partícula metálica, condição que provoca o encapsulamento das espécies de ferro e, a consequente desativação catalítica.

Figura 65. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Fe/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 600°C e reação 800°C



Fonte: Autor

Figura 66. Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador Fe/CeO₂/Al₂O₃ pós testes catalíticos: Redução 900°C e Reação 800°C



Fonte: Autor

Conclusões parciais

De maneira similar aos catalisadores de níquel, obtiveram catalisadores de ferro com boas propriedades texturais quando comparados com a literatura. Todavia, uma redução da área superficial e diâmetro de poros é observado para as espécies de ferro que pode estar relacionada ao diâmetro maior do átomo de ferro em comparação ao níquel.

A partir da técnica de TPR visualizamos a formação de picos de redução em baixa temperatura e um aumento do grau de redução para o catalisador contendo cério.

Os catalisadores de Fe apresentaram baixa atividade catalítica devido à ausência das espécies ativas, que são originadas em temperaturas superiores a 800 °C.

Foi observado a partir das imagens de MET a presença de SWNTCs apesar da baixa taxa de formação de NTCs, corroborando com os espectros Raman, bem como a presença de partículas metálicas encapsuladas pelo carbono formado.

Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica
Caracterização do suporte catalítico

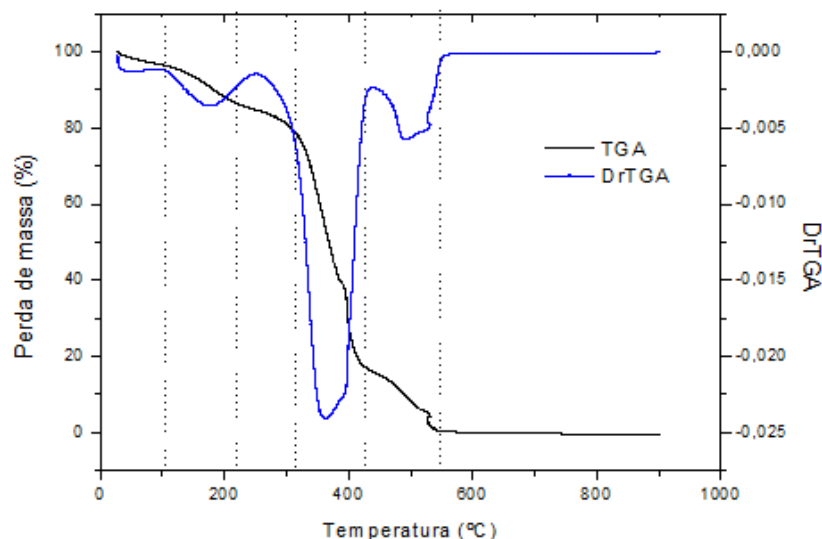
Nesta parte 2 serão discutidos os resultados de caracterização do suporte catalítico, obtido a partir do filtro de cigarro, e os catalisadores com as espécies ativas de níquel e ferro.

5.1.4 Suporte catalítico Al_2O_3

5.1.4.1 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA

A Figura 67 mostra os resultados da análise termogravimétrica e da derivada primeira do filtro de cigarro. São observados aproximadamente 3 grandes faixas de perda de massa, a primeira com perda de massa em torno de 15 % na faixa de temperatura de 30 – 200 °C, relacionado a água, em seguida 68 % em 280 °C a 420 °C referente à decomposição da celulose em 440 °C a 548 °C atribuídos a resíduo orgânico (RIBEIRO et al., 2014; SOLTANI et al., 2012). Assim, observou-se que o filtro de cigarro é completamente degradado em cerca de 550 °C.

Figura 67. Curva termogravimétrica e derivada primeira do filtro de cigarro.

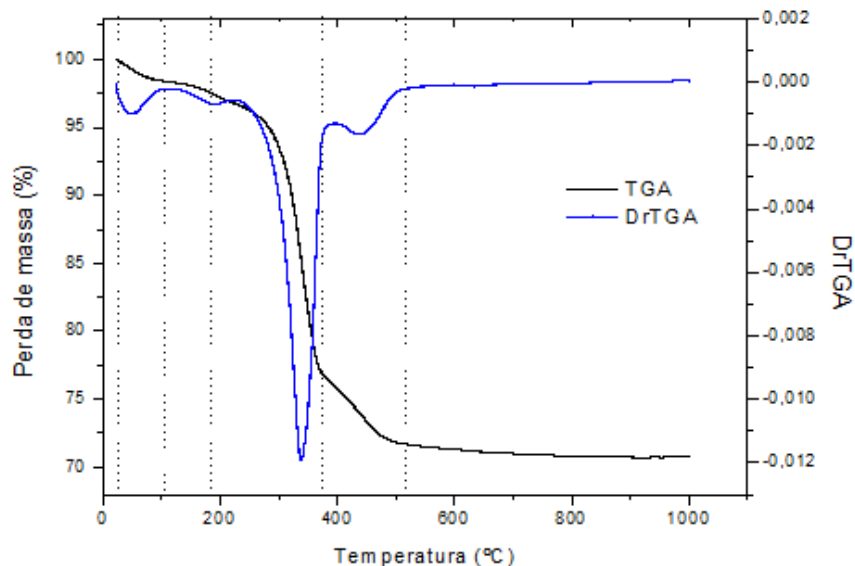


Fonte: Autor

O filtro de cigarro com a suspensão de Al_2O_3 é mostrada na Figura 68. É visualizado os estágios de perda de massa para a suspensão, no qual assemelha-se com o filtro de cigarro usado, porém a perda total de massa foi de aproximadamente 30%, associada à evaporação da água adsorvida no filtro, decomposição da matéria orgânica e

carbonização dos produtos degradados. Após a perda de massa referida, é observado um resíduo de 70% em massa, atribuído à alumina e a bentonita.

Figura 68. Curva termogravimétrica e derivada primeira do filtro de cigarro com suspensão de Al_2O_3 .

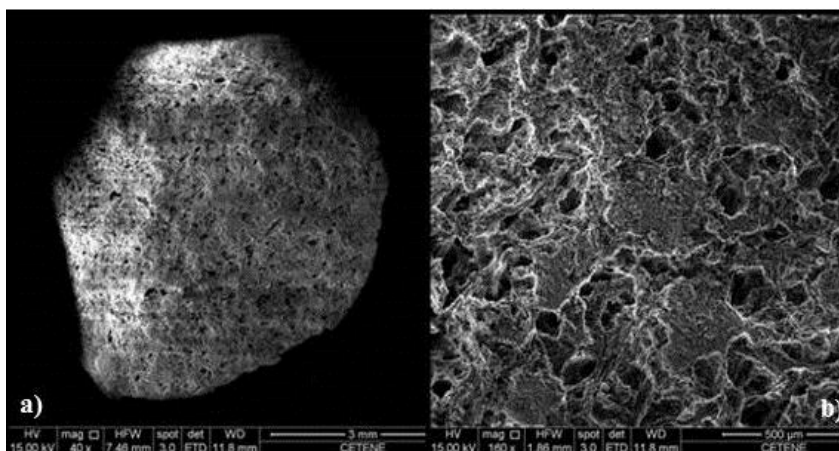


Fonte: Autor.

5.1.4.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

Para verificação da superfície do suporte Al_2O_3 foi utilizada a microscopia de varredura, conforme a Figura 69. Através das imagens de MEV observou-se que a degradação térmica controlada do filtro de cigarro atuou como molde com dimensões e morfologia semelhante à estrutura do filtro de cigarro usado, proporcionando ao material uma estrutura porosa.

Figura 69. Micrografias de MEV do suporte catalítico Al_2O_3 com zoom de 40x (a) e 160x (b)



Fonte: Autor.

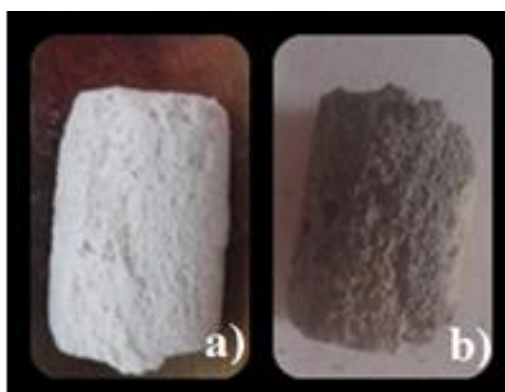
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica
Caracterização do catalisador contendo níquel

Para a caracterização do catalisador Ni/Al₂O₃ foi realizada a técnica de TPR para verificação do grau de redutibilidade das espécies de níquel ancoradas na superfície do suporte catalítico.

4.1.5. Sistema catalítico Ni/Al₂O₃

Após a síntese do suporte catalítico Al₂O₃ foi realizado a etapa de ancoragem da fase ativa níquel. A Figura 70 ilustra a mudança de coloração após impregnação do níquel.

Figura 70. Catalisador Ni/Al₂O₃: a) suporte catalítico e b) após impregnação de níquel.



Fonte: Autor

4.1.5.1 Redução termoprogramada - TPR

A Figura 71 apresenta o perfil de redução para o Ni/Al₂O₃. São observados dois picos de redução em 450 °C e 500 °C associado à redução das espécies NiO, conforme reação 26, com fraca e moderada interação com o suporte catalítico, respectivamente (MEZALIRA et al., 2011). É verificado o perfil de redução à ausência do pico da fase aluminato de níquel (NiAl₂O₄) que pode estar relacionado à transição de fase do suporte alumina. O suporte catalítico alumina, foi calcinado a temperatura superior a 1200 °C, formando a fase α -Al₂O₃ de baixa área superficial.

Desta forma, uma menor área superficial dificulta a dispersão metálica e facilita a formação de partículas maiores do óxido puro, contribuindo para a formação da faixa de redução citada (PORTELA, 2007).

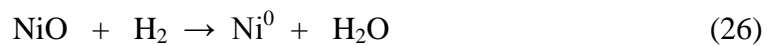
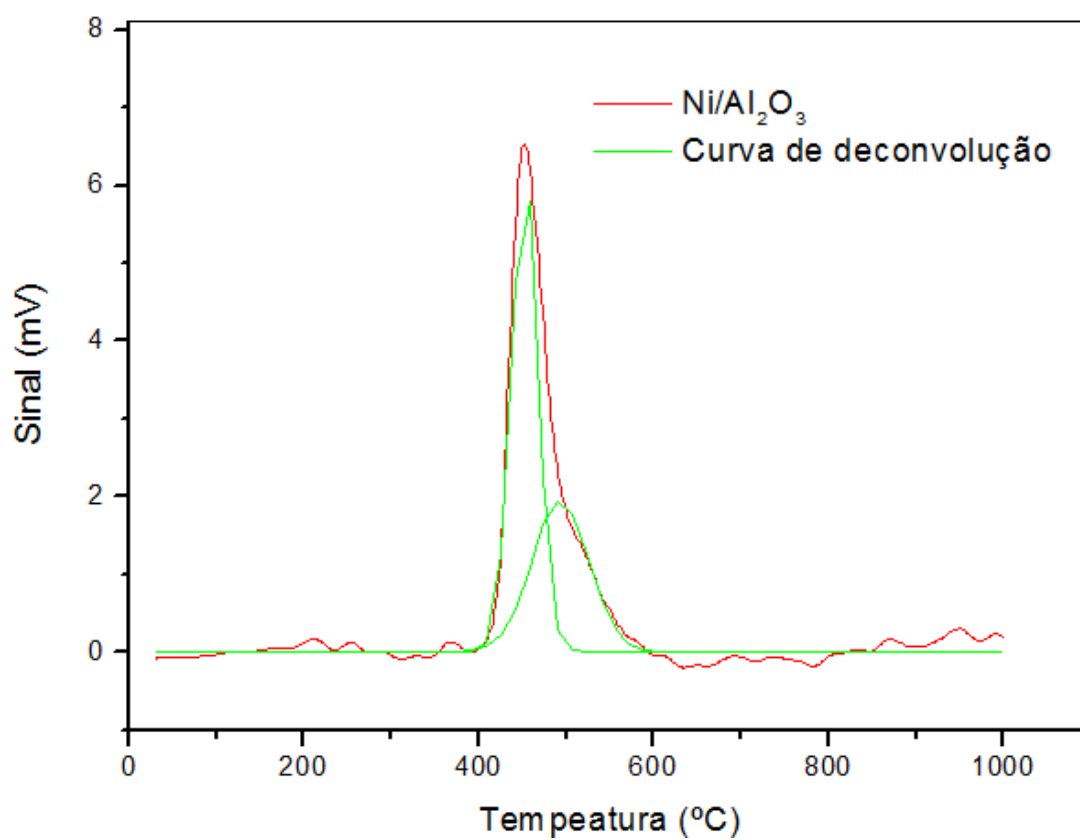


Figura 71. Perfil da curva de TPR – H₂ para o catalisador Ni/Al₂O₃.



Fonte: Autor

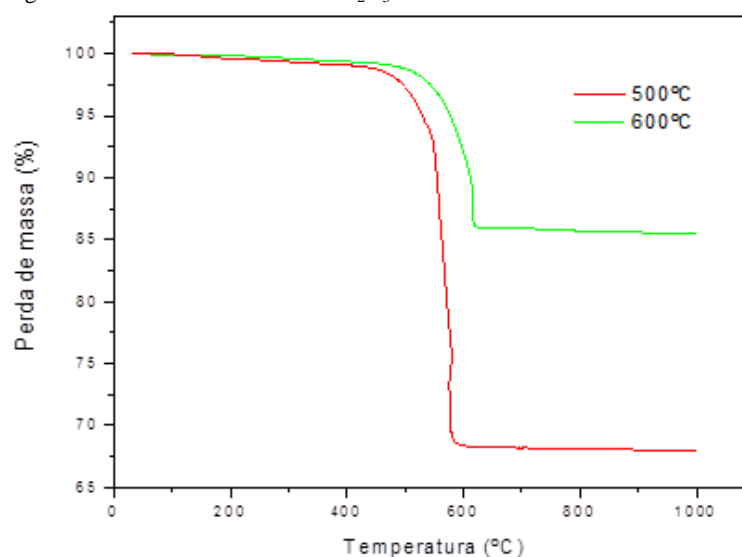
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica
Caracterização dos materiais carbonáceos no catalisador de níquel

A seguir descrever-se-á sobre a atividade catalítica dos catalisadores Ni/Al₂O₃, avaliando a quantidade e morfologia do material carbonáceo depositado sobre o leito catalítico, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

4.1.5.2 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA

A Figura 72 apresenta as análises termogravimétricas para o Ni/Al₂O₃ após os testes catalíticos de decomposição do metano. É verificado que o catalisador apresentou uma boa atividade catalítica, porém uma redução da atividade foi verificada quando ocorreu o aumento na temperatura reacional. Quando testado a 400 °C o catalisador não mostrou-se ativo, haja vista, que as espécies de níquel não encontravam-se na sua forma metálica Ni⁰, como verificado no TPR, conforme Figura 71. A maior taxa de formação de NTCs foi alcançada a temperatura de 500 °C, proporcionando maior estabilidade ao catalisador, porém o aumento da temperatura provocou uma redução significativa do material carbonáceo na superfície catalítica, provavelmente devido ao processo de sinterização da partícula metálica, que diminuiu a exposição de sítios ativos capazes de catalisar a reação de decomposição e/ou formação de uma camada sobre o metal provocando o encapsulamento com conseqüente diminuição da exposição dos sítios ativos.

Figura 72. Curvas termogravimétricas do catalisador Ni/Al₂O₃.



Fonte: Autor

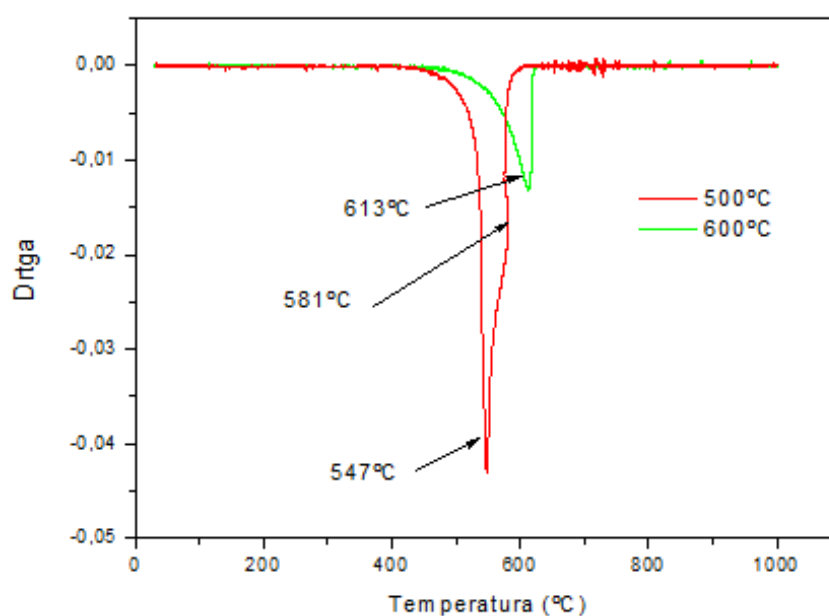
A Tabela 13 apresenta os resultados de perda de massa e conversão de metano dos testes catalíticos para o catalisador de níquel para as diferentes condições reacionais.

Tabela 13. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica

Catalisador	Temperatura de redução (°C)	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa (%)
		400	0
Ni/Al ₂ O ₃	600	500	31
		600	14

O grau de grafitação dos NTCs formados pós-teste catalíticos podem ser investigados a partir das curvas da derivada primeira (DrTGA), sendo apresentadas na Figura 73. A oxidação dos NTCs formados na superfície catalítica obtiveram picos na região de 547 °C, 581 °C e 613 °C, relacionados a SWNTCs e MWNTCs com paredes menos e mais espessas, respectivamente (WANG et al., 2013). Não foram identificados picos de perda de massa em baixas temperaturas (100 – 300°C), nem em altas temperaturas (superiores a 700°C) associado a carbono amorfo e nanofibras, indicando a boa qualidade dos NTCs sintetizados.

Figura 73. Curvas da primeira derivada do catalisador Ni/Al₂O₃

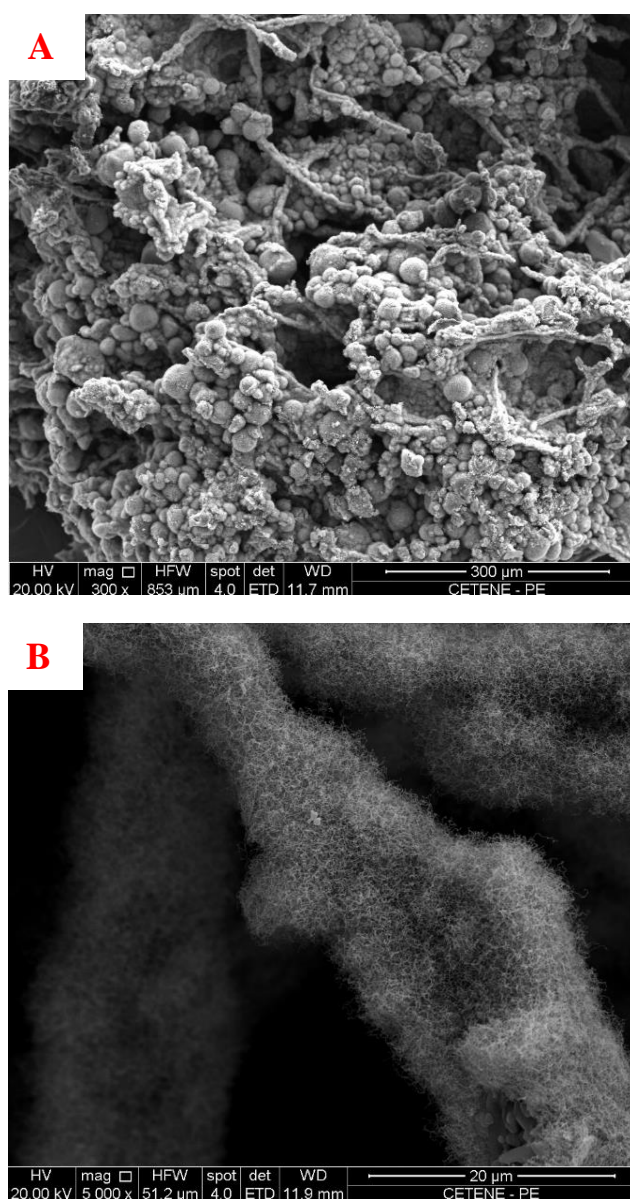


Fonte: Autor

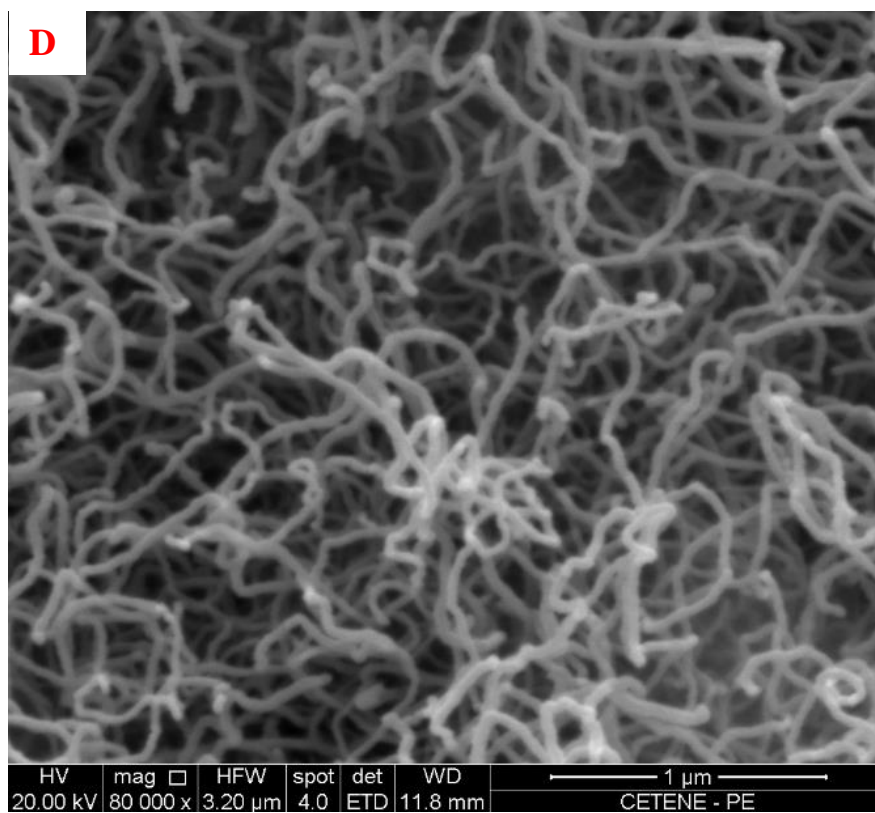
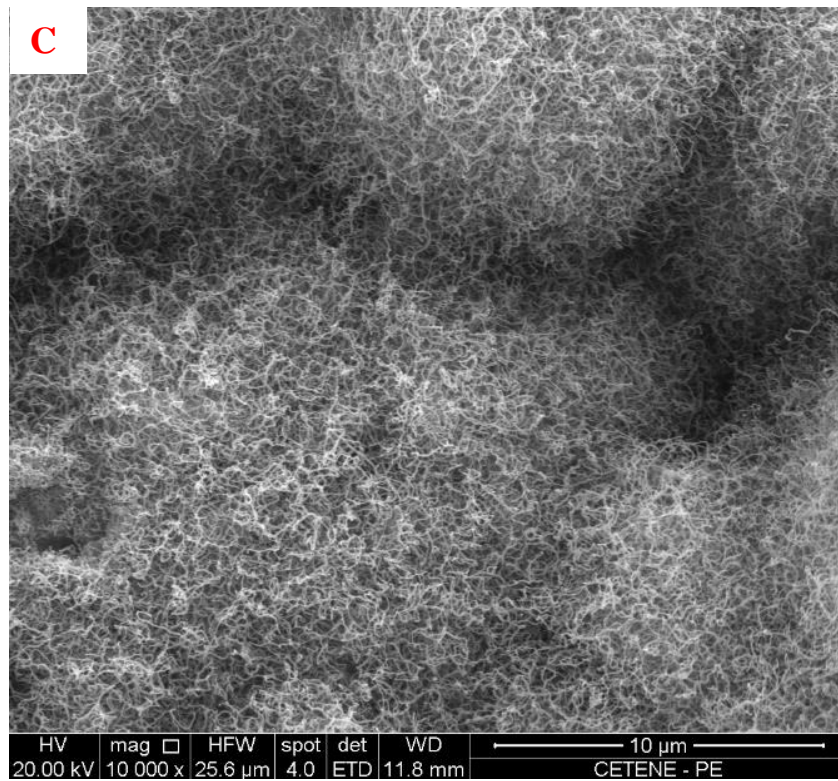
4.1.5.3 Microscopia eletrônica de varredura MEV

As imagens de MEV dos catalisadores Ni/Al₂O₃ pós-testes catalíticos apresenta uma morfologia com superfície de aparência rugosa e o porosa com partículas aglomeradas de forma esféricas como mostra a Figura 74 (A). É possível observar nas imagens de MEV a deposição de grande quantidade NTCs na superfície catalítica Fig. 74 (B e C), com finos filamentos de carbono. A Fig.74 (D) apresenta um emaranhado de NTCs entrelaçados de forma uniforme com diâmetro médio de 30nm, sugerindo a presença de MWNTCs.

Figura 74. Microscopia eletrônica de varredura do Ni/Al₂O₃ pós-testes catalíticos a 600°C.



Fonte: Autor

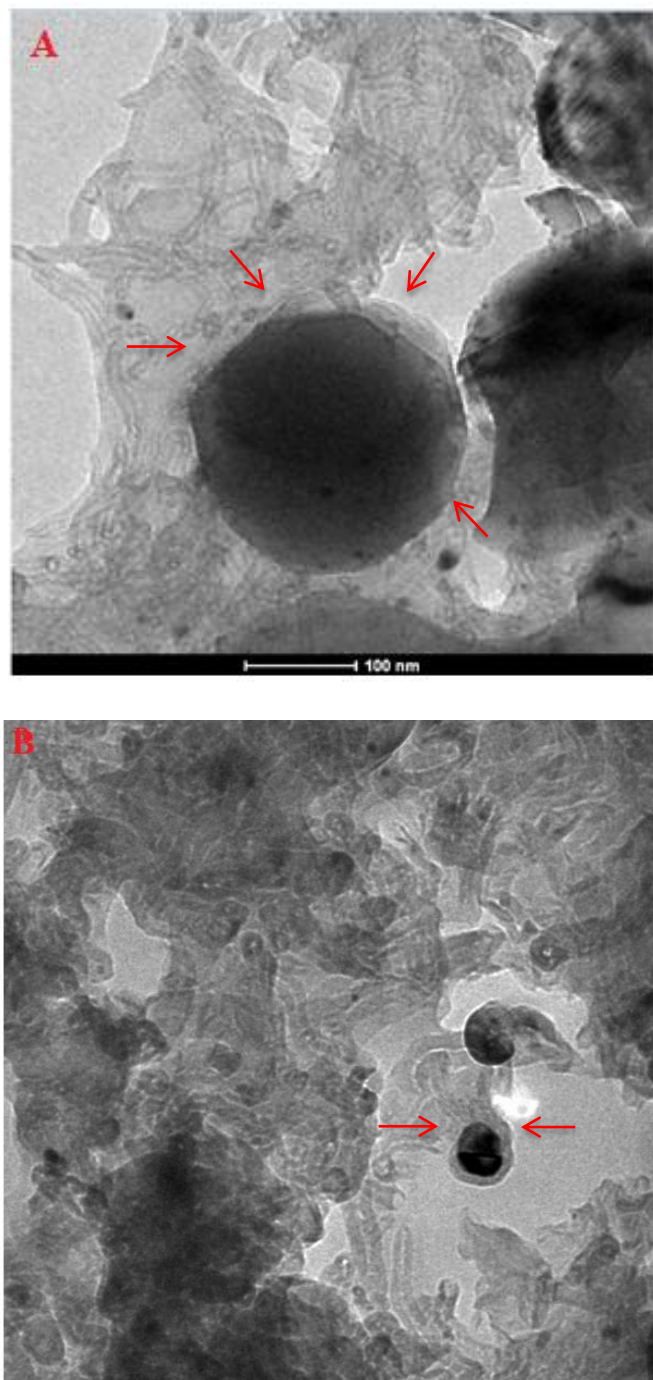


Fonte: Autor.

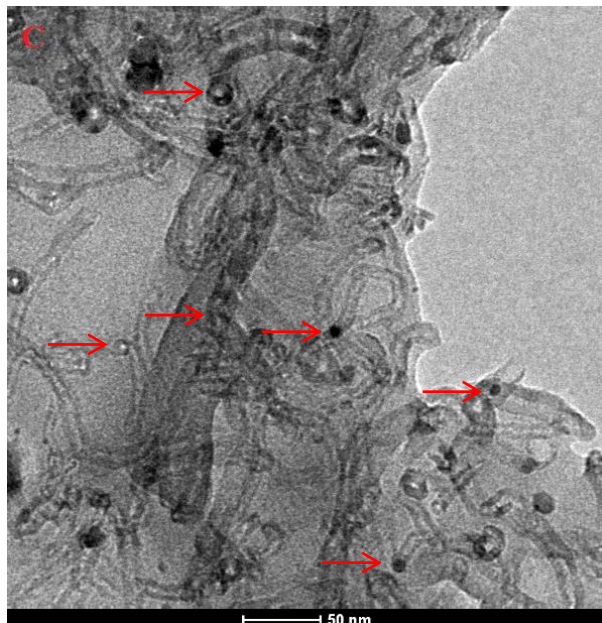
4.1.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

A Figura 75 ilustra as análises de MET para o catalisador testado a 600 °C. Na Fig. (A e B) verificou-se o encapsulamento do metal pelo carbono. Enquanto, a Fig. 71 (C) observa-se na ponta dos NTCs pontos pretos associado ao metal e desprendimento de pequenas partículas metálicas, ocasionado pela fraca interação metal-suporte.

Figura 75. Microscopia eletrônica de transmissão do Ni/Al₂O₃ pós-testes catalíticos a 600 °C.



Fonte: Autor.



Fonte: Autor.

Conclusões parciais

O catalisador de Ni/Al₂O₃ sintetizado pelo método da réplica obteve características excelentes, no ponto de vista de redutibilidade do metal. Como verificado na técnica de TPR – H₂ a temperatura de redução para as espécies de Ni ficou na faixa de 400 – 550 °C, evitando altas temperaturas para a redução e, conseqüentemente minimiza a sinterização da partícula metálica.

Os testes catalíticos em diferentes condições reacionais mostraram que a temperatura tem forte influência na atividade catalítica. Como verificado, à medida que aumentou-se a temperatura reacional ocorreu uma diminuição significativa na quantidade de material carbonáceo. Essa tendência está relacionada ao encapsulamento do metal, pelo carbono, como ilustrado as análises de MET ou sinterização da partícula metálica. Os NTCs formados possuem características de SWNTCs para os testes conduzidos a 500 °C e MWNTCs na condição de 600 °C.

Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica
Caracterização do catalisador contendo ferro

Para a caracterização do catalisador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi realizada a redução termoprogramada (TPR) para verificação do grau de redutibilidade das espécies de ferro ancoradas na superfície do suporte catalítico.

5.1.6. Sistema catalítico $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Após a síntese do suporte catalítico Al_2O_3 foi realizado a etapa de ancoragem da fase ativa ferro. A Figura 76 ilustra a mudança de coloração após impregnação das espécies de ferro.

Figura 76. Catalisador $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$: a) suporte catalítico e b) após impregnação de ferro.



Fonte: Autor

4.1.6.1 Redução termoprogramada TPR

O perfil da curva de TPR é apresentada na Figura 77 obtendo informações sobre a natureza das espécies de ferro presente na superfície catalítica. A análise de TPR apresentou três estágios de consumo de hidrogênio iniciando em 480°C refletindo a redução da hematita para magnetita e em 665°C associada a redução de duas etapas em sequências das fases magnetita a óxido de ferro, seguido da formação de ferro metálico, conforme as reações 23, 23 e 24.

O aparecimento do pico em alta temperatura (810°C) pode ser atribuída a redução do espinélio de ferro (FeAl_2O_4) que possui alta estabilidade, requerendo uma temperatura elevada para sua redução, conforme reação 27 e 31 (PINILLA et al., 2011; BATISTA et al., 2011).

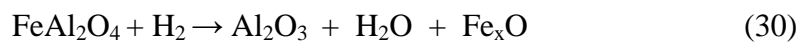
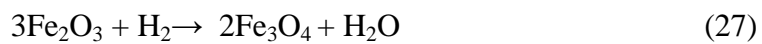
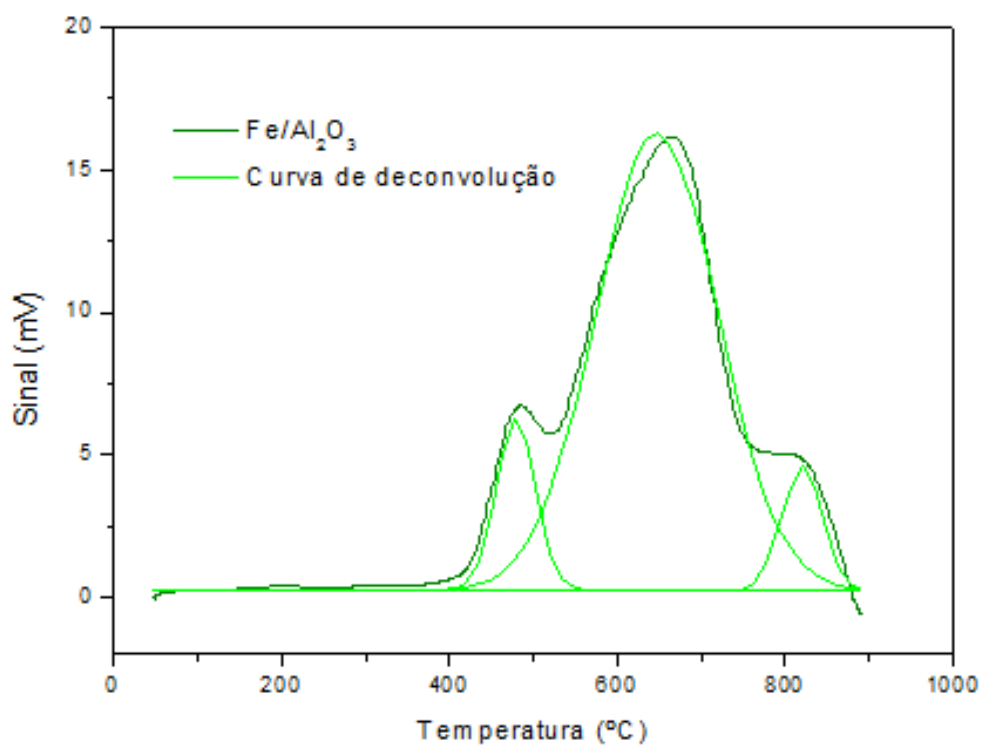


Figura 77. Perfil da curva de TPR – H₂ para o catalisador de ferro.



Fonte: Autor

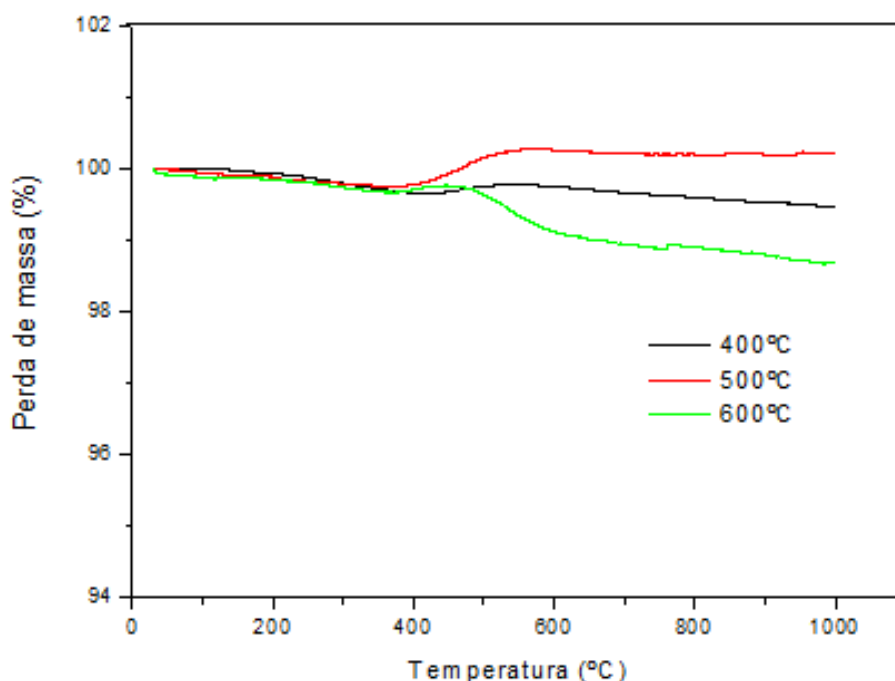
Parte 2: Catalisadores sintetizados via método da réplica
Caracterização dos materiais carbonáceos no catalisador de ferro

A seguir descrever-se sobre a atividade catalítica dos catalisadores Fe/Al₂O₃, avaliando a quantidade e morfologia do material carbonáceo depositado sobre o leito catalítico, utilizando as técnicas de análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

4.1.6.2 Análise termogravimétrica TGA e DrTGA

As análises termogravimétricas, pós-teste catalíticos, para o catalisador de ferro são apresentadas na Figura 78. Pode-se observar que o catalisador não apresentou atividade catalítica para as condições de temperaturas testadas, apenas uma discreta perda de massa quando a reação foi conduzida a 600°C. Essa tendência está relacionada à ausência da fase metaestável carbeto de ferro (Fe₃C), sendo condição necessária para formação dos filamentos de NTCs, dado que a presença destas espécies ativas originam-se em temperaturas superiores a 800°C.

Figura 78. Curvas termogravimétricas do catalisador Fe/Al₂O₃.



Fonte: Autor

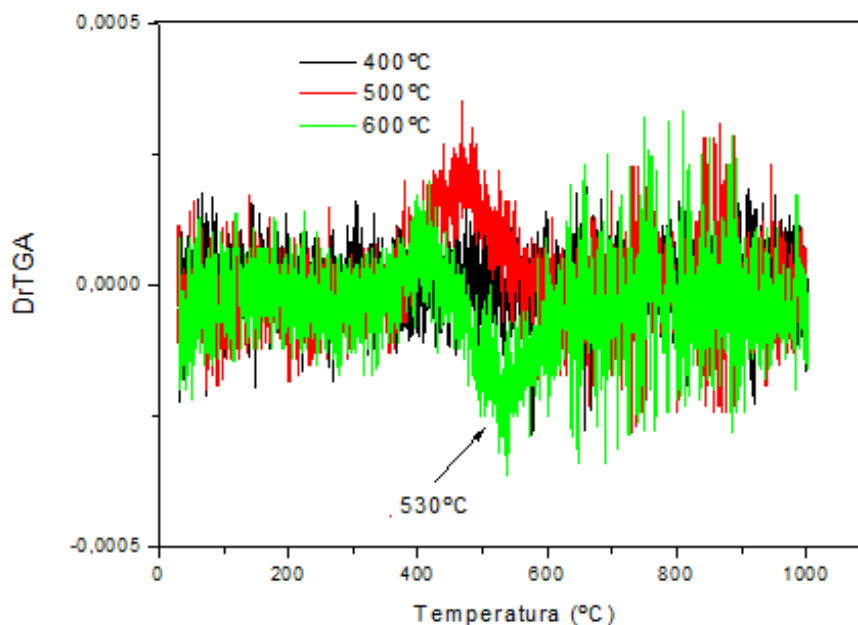
A Tabela 14 apresenta os resultados dos testes catalíticos para o catalisador de ferro.

Tabela 14. Quantidade de carbono formado sobre a partícula metálica de ferro.

Catalisador	Temperatura reacional (°C)	Perda de massa (%)
		Redução 800°C
Fe/Al ₂ O ₃	400°C	0
	500°C	0
	600°C	1,4

As curvas da derivada primeira (DrTGA) para o catalisador de ferro é apresentada na Figura 79, indicando uma discreta perda de massa em 530°C quando os testes foram conduzidos a 600°C. Este pico está relacionado à presença de SWNTCs ou MWNTCs com paredes menos espessas, enquanto as demais condições reacionais não foram possíveis detectar a presença de filamentos de carbono.

Figura 79. Curvas da primeira derivada do catalisador Fe/Al₂O₃



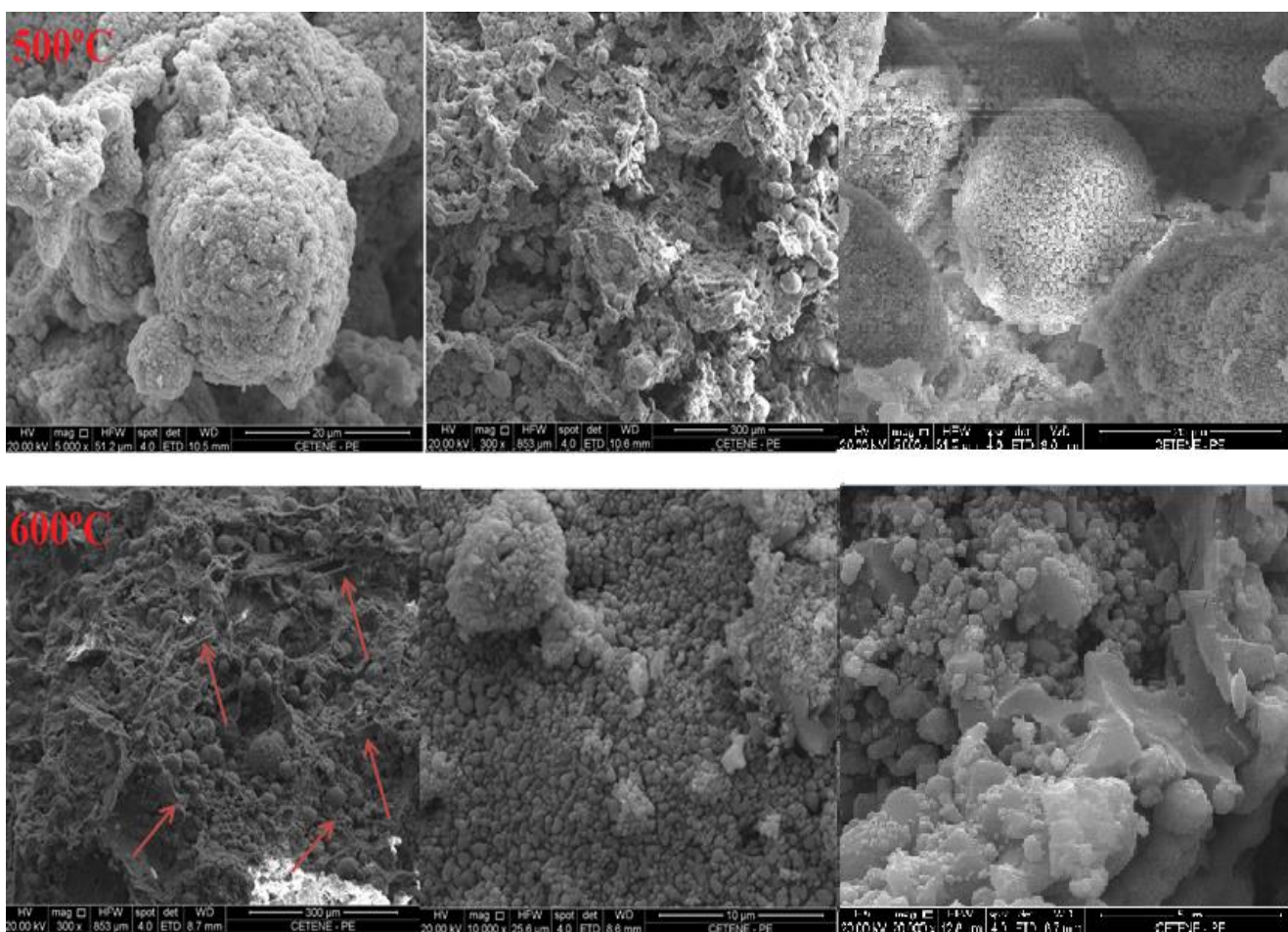
Fonte: Autor.

4.1.6.3 Microscopia eletrônica de varredura MEV

As imagens de MEV para o sistema catalítico Fe/Al₂O₃ pós-testes catalíticos são mostradas na Figura 80. Podemos visualizar a rugosidade da superfície do material, bem como aglomeração das partículas causada pelo processo de sinterização.

Observa-se na análise de MEV a presença de filamentos curtos, que podem está associados a NTCs quando testado a 600°C, corroborando com a análise de TGA onde foi observada uma discreta perda de massa de carbono nesta condição reacional.

Figura 80. Microscopia eletrônica de varredura do catalisador Fe/Al₂O₃ pós-testes catalíticos com temperatura de reação de 500 e 600°C.



Fonte: Autor

Conclusões parciais

A análise de TPR – H₂ mostrou diferentes graus de redução para o catalisador Fe/Al₂O₃, promovendo a formação de espécies com alta estabilidade.

Os testes catalíticos evidenciaram que nas condições reacionais testadas o Fe/Al₂O₃ não apresentou atividade catalítica, devido a ausência das espécies ativas que catalisam a reação de DCM, haja vista que as mesmas estão presente provavelmente em condições de elevada temperatura.

5. Conclusão

As variáveis de processo empregadas neste trabalho, temperatura de redução e reacional, bem como a presença do cério influenciaram na atividade catalítica.

Foi observado que a maior taxa de formação de NTC ocorreu na temperatura de 600°C para ambos os catalisadores de níquel, todavia o aumento da temperatura reacional promove uma diminuição na atividade catalítica, provavelmente relacionado ao encapsulamento da partícula metálica. Com relação à temperatura de redução, a taxa de carbono reduziu quando os catalisadores foram reduzidos a 900°C. Essa tendência deve-se ao fenômeno da sinterização dos sistemas catalíticos. A presença de cério nos catalisadores de Ni inibiu a formação de NTC devido à oxidação do carbono promovido pelos oxigênios lattice na superfície do cério.

A partir dos resultados das análises de TGA para os catalisadores de Ni, observa-se perda de massa em carbono na faixa de 460 a 602°C, que podem ser atribuídos a SWNTC para baixas temperaturas, enquanto para temperaturas elevadas associado a MWNTC com camadas mais espessas.

As análises Raman demonstraram a presença das bandas características de MWNTC e em algumas condições reacionais a presença de SWNTC, para os catalisadores com e sem cério. De maneira geral, a presença do CeO₂ afetou na atividade catalítica, porém em termos de qualidade dos NTC não houve uma diferença significativa quando da sua presença ou ausência.

Os catalisadores de Fe apresentaram baixa atividade catalítica quando comparados com os sistemas catalíticos de Ni. As espécies de ferro apresentaram melhores resultados na temperatura de 800°C, condição contrária as observadas para os catalisadores de níquel. Essa tendência pode está associada à ausência das fases ativas α -Fe e Fe₃C, o baixo tempo reacional empregado neste trabalho e o baixo grau de redutibilidade dos catalisadores de ferro. A presença de CeO₂ não teve efeito tão pronunciado quando comparado com os catalisadores de Ni.

As análises de TGA para as espécies de Fe apresentaram perda de massa em carbono na faixa de 471 e 522°C, associado a NTC de paredes menos espessas atribuídas a presença de SWNTC e MWNTC.

Os espectros Raman para os catalisadores de Fe, a baixas temperaturas não é detectado bandas de NTCs, devido a baixa formação de carbono. Porém, quando testados em temperatura de 800°C foi detectada a presença de SWNTC e MWNTC.

O filtro de cigarro se mostrou eficiente como molde, proporcionando ao suporte catalítico estrutura com dimensões e morfologia semelhantes ao filtro, como também, resultados promissores no ponto de vista ambiental, haja vista do reaproveitamento de um resíduo que contribui para contaminação no meio ambiente.

Os resultados dos testes catalíticos para o catalisador Ni/Al₂O₃ evidenciaram que a temperatura de reação tem influência direta na atividade catalítica, tendo como temperatura ideal 500 °C. Testes catalíticos com temperatura superior provocarão sinterização das partículas metálicas e, conseqüentemente diminuição na taxa de formação de NTCs. As análises termogravimétricas pós-testes apresentaram perda de massa em carbono na faixa de 547 e 613°C, referente aos NTCs de parede SWNTCs ou MWNTCs, respectivamente.

O catalisador Fe/Al₂O₃ não apresentou atividade catalítica nas condições reacionais testadas, devido à ausência das fases ativas responsáveis pela quebra da molécula de metano.

Independentemente do método de preparo observou-se uma redução da atividade catalítica com o aumento das temperaturas reacionais. Esse fenômeno é proporcionado pela sinterização e encapsulamento da partícula metálica que contribuem para o aumento do seu tamanho e diminuição da exposição de sítios provocando a desativação do catalisador.

REFERÊNCIAS

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

ASSAF, J. M.; MAIA, A. T.; ASSAF, E. M.; Study of Co/CeO₂- γ -Al₂O₃ catalysts for steam and oxidative reforming of ethanol for hydrogen production. **Fuel Processing Technology**, 128, p. 134 – 145, 2014.

BATISTA, A. H. M.; RAMOS, F. S. O.; BRAGA, T. P.; LIMA, C. L.; SOUSA, F. F.; BARROS, E. B. D.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. S.; Mesoporous MAI₂O₄ (M= Cu, Ni, Fe or Mg) spinels: Characterisation and application in the catalytic dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of CO₂. **Applied Catalysis A: General**, 382, p,148–157, 2010.

BRAGA, T. P.; VALENTINI, A.; PINHEIRO, A. N.; HERRERA, W. T.; Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles dispersed in mesoporous aluminum oxide or silicon oxide. **Journal Materials Science**, 46p. 766 – 773, 2011.

CHEN, C. M.; DAI, Y. M.; HUANG, J. G.; JEHNG, J. M; Intermetallic catalyst for carbon nanotubes (CNTs) growth by thermal chemical vapor deposition method. **Carbon**, 44, p.1808–1820, 2006.

GALLEGO, G. S.; BARRAULT, J.; DUPEYRAT, C. B.; MONDRAGO, F.; Production of hydrogen and MWCNTs by methane decomposition over catalyts originated from LaNiO₃ perovskite. **Catalysis Today**, 149, p.365–371, 2010.

GUO, R. T.; Z, YUE.; PAN, W. G.; HONG, J. N.; ZHEN, W. L.; JIN, Q.; DING, C. G.; GUO, S. Y.; Effect of preparation methods on the performance of CeO₂/Al₂O₃ catalyts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 19, p.2022-2025, 2003.

HERNANDEZ, F. G.; DOMÍNGUEZ, J. M.; , PORTALES, B.; Structural and textural properties of Fe₂O₃/Al₂O₃ catalysts and their importance in the catalytic reforming of CH₄ with H₂S for hydrogen production. **Journal of Power Sources**, 287, p.13 – 24, 2015.

IRIONDO, A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; GUEMEZ, M. B.; SANCHEZ, M. C.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G.; Glycerol Steam Reforming Over Ni Catalysts Supported on Ceria and Ceria-Promoted Alumina. **International journal of hydrogen Energy**, 35, p. 11622 - 11633, 2010

JIANGA, M.; WANGA, B.; YAOA, Y.; LI, Z.; MAA, X.; QINB, S.; SU, Q.; A comparative study of CeO₂-Al₂O₃ support prepared with different methods and its application on MoO₃/CeO₂-Al₂O₃ catalyst for sulfur-resistant methanation. **Applied Surface Science**, 285, p. 267–277, 2013.

KUMAR, M.; ANDO, Y.; Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 10, p.3739–3758, 2010.

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

LLOBET, S.; PINILLA, J. L.; MOLINER, R.; SUELVES, I.; Relationship between carbon morphology and catalyst deactivation in the catalytic decomposition of biogas using Ni, Co and Fe based catalysts. **Fuel**, 139, p.71–78, 2015.

LUISSETO, I.; TUTI, S.; BATTOCHIO, C.; MASTRO, S. L.; SODO, A.; Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, 500, p. 12–22, 2015.

LU, Y.; LI, S.; GUO, L.; Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO₂/Al₂O₃: Effect of Ce loading. **Fuel**, 103, p. 193 – 199, 2013.

MAI, E.; F.; Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio. Dissertação de mestrado. **Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2011.

MEZALIRA, D. Z.; PROBST, L. D.; PRONIER, S.; BATONNEAU, Y.; DUPEYRAT, C. B.; Decomposition of Ethanol over Ni/Al₂O₃ Catalysts to Produce Hydrogen and Carbon Nanostructured Materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 340, 15 – 23, 2011.

NOGUEIRA, F. G. E.; LOPES, J. H.; SILVA, A. C.; LAGO, R. M.; FABRIS, J. D.; OLIVEIRA, L. C. A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. **Applied Clay Science**, 51, p. 385–389, 2011.

NUERNBERG, G. B.; FOLETTO, E. L.; PROBST, L. F. D.; CARREÃO, N. L. V.; MOREIRA, M. A.; MgAl₂O₄ spinel particles prepared by metal–chitosan complexation route and used as catalyst support for direct decomposition of methane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 370, p. 22– 27, 2013.

PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; KARN, R. K.; SUELVES, I.; LAZÁRO, M. J.; MOLINER, R.; GRACÍA, A. B.; ROUZAUD, J. N. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen energy**, 36, 0. 7832 – 7843, 2011.

PORTELA, L. S.; Estudo de catalisadores de níquel na produção de hidrogênio a partir do gás natural e GLP. Tese de Doutorado, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, COPPE, 2007.

Powder Diffraction File (PDF) — **Joint Committee on Powder Diffraction Standards(JCPDS)**, **International Center of Diffraction Data (ICDD)**. Pennsylvania, USA, 1994(CD ROM).

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z.; Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO₂ microflakes. **Chemical Engineering Journal**, 262, p.1009–1021, 2015.

REN, Z. Q. J.; MIAO, M.; LI, Z.; LIN, J.; XIE, K.; The catalytic methanation of coke oven gas over Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts prepared by microwave heating: Effect of amorphous NiO formation. **Applied Catalysis B: Environmental**, 164, p.18–30, 2015.

RIBEIRO, E. A. M.; FILHO, G. R.; VIEIRA, J. G.; SOUSA, M. F.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; MEIRE, C. S.; DUARTE, J.; ZENID, M. Caracterização de membranas assimétricas de acetato de celulose produzidas a partir do aproveitamento do resíduo da palha de milho para uso em ultrafiltração. **Química nova**, 37, p. 385 – 391, 2014.

RODELLA, C. B.; NUNES, L. A. A. O.; SAEKI, M. J.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; Caracterização textural e estrutural de V₂O₅/TiO₂ obtidos via sol-gel: comparação entre secagem convencional e supercrítica. **Química Nova**, 2, p. 209-213, 2002.

SHEN, Y.; ZHU, S.; QIU, T.; SHEN, S.; A novel catalyst of CeO₂/Al₂O₃ for selective catalytic reduction of NO by NH₃. **Catalysis Communications**, 11, p.20-23, 2009.

SING, W. S. K.; EVERETT, D. H.; MOSCOU, L.; HAUL, R. A. W.; PIEROTTI, R. A.; Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, 57, p.603 – 619, 1985.

SOLTANI, S. M.; YAZDI, S. K. The Effect of Pyrolysis Time and Heating Rate on the Surface Area and Pore Size Properties of Porous Carbon Obtained from the Pyrolysis of a Cellulosic Waste. **2º International Conference on Environment and Industrial Innovation, Singapore**, 2012.

SOUSA, A. F.; BRAGA, T. P.; ABREU, J. M.; COSTA, L. P.; VASCONCELOS, I. F.; BECKER, H.; VALENTINI, A.; LONGHINOTTI, E.; .Synthesis of copper on

iron/aluminum oxide mesoporous spheres and application on denitrification reaction. **Chemical Engineering Journal**, 255, p. 290–296, 2014.

TAKENAKA, S.; SERIZAWA, M.; OTSUKA, K.; Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. **Journal of Catalysis**, 222, p.520–531, 2004.

TANG, L.; YAMAGUCHI, D.; BURKE, N.; TRIMM, D.; CHINAG, K.; .Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. **Catalysis Communications**, 11, p. 1215 – 1219, 2010.

TRISTÃO, J. C.; OLIVEIRA, A. S.; ARDISSON, J. D.; DIAS, A.; LAGO, R. M.; Facile preparation of carbon coated magnetic Fe₃O₄ particles by a combined reduction/CVD process. **Materials Research Bulletin**, 46, p.748–754, 2011.

VAZZOLER, A. Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃. Dissertação de mestrado, **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, COPPE, 2013.

ZENG, Y.; MA, H.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D.; Highly efficient NiAl₂O₄-free Ni/c-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation. **Fuel**, 137, p.155–163, 2014.

ZHENG, W.; ZHANG, J.; GE, Q.; XU, H.; LI, W.; Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen. **Applied Catalysis B: Environmental**, 80, p. 98–105, 2008.

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

6. Perspectivas

A partir dos resultados obtidos podemos ter como metas para dar prosseguimento a este trabalho os seguintes tópicos:

- ❖ Variar a proporção metano: nitrogênio;
- ❖ Testes catalíticos em tempos reacionais superiores a 30 minutos;
- ❖ Purificar e utilizar os nanotubos de carbono sintetizado.
- ❖ Realizar a análise Raman dos catalisadores sintetizados pelo método da réplica;