



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL  
PARA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE  
CARBONO SOBRE CATALISADORES DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  
Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**LUIZA ROSA DE ARAUJO**

Florianópolis  
Dezembro/2010

**Luiza Rosa de Araujo**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL  
PARA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE  
CARBONO SOBRE CATALISADORES DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  
Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Luiz Fernando Dias Probst**

Florianópolis  
12/2010

**Luiza Rosa de Araujo**

**ESTUDO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ETANOL  
PARA FORMAÇÃO DE HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE  
CARBONO SOBRE CATALISADORES DE Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  
Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

---

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente  
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst  
Orientador

---

Profa. Dra. Herica Aparecida Magosso

---

Profa. Dra Rosely Aparecida Peralta

Florianópolis  
Dezembro/2010

## **Agradecimentos**

Aos meus pais pelo apoio, paciência e incentivo;

À minha família, em especial ao Tio Tui, e minha prima Priscila;

Ao Professor Luiz Fernando Dias Probst pela orientação;

A Daniela Mezalira pela co-orientação, paciência, carinho e valiosas explicações;

Ao meu namorado Felipe, pelas boas discussões, incentivo e apoio;

Aos colegas de laboratório Luiz, Gi, Gi Almerindo, e Ronan pelas valiosas discussões e apoio;

Aos amigos que fiz durante o curso, principalmente Mauricio, Adrielle e Gisa;

As minhas amigas Grazi e Gabi por todo o apoio e carinho;

Ao Professor Neftali Carreño da Universidade Federal de Pelotas pelas análises de TPR;

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica da UFSC, em especial ao Eduardo, pelas análises de TEM;

Ao CNPq pelo apoio financeiro;

À UFSC;

## SUMÁRIO

RESUMO.....	ii
1.INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....	1
2.REVISÃO DA LITERATURA .....	2
2.1 Catálise .....	2
2.2 Catalisadores .....	3
2.3 Reação Catalítica .....	5
2.4 Decomposição Catalítica do Etanol .....	6
3.OBJETIVOS .....	8
3.1 Geral.....	8
3.2 Específicos.....	8
4.METODOLOGIA .....	9
4.1 Montagem da Linha Reacional .....	9
4.2 Preparação dos catalisadores .....	10
4.3 Caracterização do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formado pelo método de esferas.....	11
4.4 Caracterização dos catalisadores .....	11
4.5 Testes de Comportamento Catalítico.....	12
4.6 Decomposição Térmica do Etanol .....	12
4.7 Caracterização do carbono formado.....	13
4.8 Caracterização dos produtos gasosos formados.....	13
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	14
5.1 Caracterização do suporte Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> formado pelo método de esferas.....	14
5.2 Caracterização dos catalisadores .....	17
5.3 Caracterização do carbono formado.....	25
5.4 Caracterização dos produtos gasosos formados.....	36
6.CONCLUSÕES .....	39
7.REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	40

## **Resumo**

A crescente demanda pela substituição de combustíveis fósseis por fontes de energia que sejam renováveis e não-poluentes tem proporcionado um crescimento tecnológico. Um exemplo disso é o crescente interesse do uso do hidrogênio como combustível limpo, e o etanol aparece como uma boa alternativa renovável de fonte de hidrogênio. A reação de decomposição do etanol apresenta a vantagem de formar, além de H<sub>2</sub>, nanotubos de carbono, os quais possuem alto valor agregado. Neste trabalho foram preparados e caracterizados catalisadores à base de níquel e cobalto impregnados em alumina comercial e em alumina em esferas – método desenvolvido pelo grupo LABOCATH - para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono na reação de decomposição catalítica do etanol. O método de preparação do suporte em esferas mostrou-se eficiente, apresentando resultados próximos aos do suporte comercial. A caracterização dos catalisadores mostrou diferentes propriedades texturais conforme o tipo de suporte. Ambos apresentaram atividade frente à produção de hidrogênio e formaram carbonos nanoestruturados, confirmados por análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman.

Palavras-chave: catalisador, alumina, cobalto, níquel, hidrogênio, nanotubos de carbono, decomposição do etanol.

## **1. Introdução e Justificativa**

A maioria das atividades humanas sobre a Terra de uma forma ou outra, afeta o meio ambiente. Muitos desses impactos ocorrem devido ao manuseio e uso do petróleo como fonte de energia – um grande poluente e que está se tornando cada vez mais escasso. Diante dessa problemática da escassez e poluição do petróleo, há um crescente interesse em desenvolver alternativas que possam substituí-lo como fonte de energia. O hidrogênio surge como uma aposta, pois é uma fonte de energia alternativa limpa e renovável, já que sua combustão resulta apenas em vapor d'água. Quando combinado com células combustíveis constitui uma tecnologia que gera energia limpa e eficiente sem causar danos ao meio ambiente [1-5].

Aproximadamente a metade da produção atual de hidrogênio no mundo provém do gás natural (principalmente metano). Porém, o gás natural é um combustível fóssil e, sendo assim, é uma fonte não renovável. Com a grande demanda energética, é necessária a utilização de combustíveis renováveis, como o etanol, o qual é uma aposta brasileira.

O etanol é hoje uma das principais fontes de energia no Brasil e é uma fonte de energia renovável e pouco poluente. O uso do etanol como gerador de energia elétrica vem sendo uma oportunidade interessante para países com grandes plantações de cana-de-açúcar, como o Brasil. Além das vantagens econômicas, há uma diminuição na dependência do uso de combustíveis fósseis, e a redução das emissões de gases poluentes para a atmosfera, pois o  $\text{CO}_2$  que é gerado nos processos de transformação, como a reforma a vapor ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$ ) é consumido durante o crescimento da cana-de-açúcar.

A decomposição catalítica do etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{C} + \text{CO}$ ) é uma reação ainda não muito explorada na literatura e pode se destacar frente à reforma a vapor do etanol, pois, além da produção de  $\text{H}_2$ , o carbono depositado sobre o catalisador pode estar na forma de nanotubos de carbono.

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Iijima [6] e são compostos apenas por átomos de carbono ligados entre si com estrutura bastante definida. Devido ao arranjo hexagonal dos NTC em forma de tubo com diâmetro em escala nanométrica, estes apresentam notáveis propriedades elétricas e mecânicas e têm despertado a atenção de muitos pesquisadores devido ao seu grande potencial como material para diversas finalidades.

## **2.Revisão da Literatura**

### **2.1 Catálise**

A catálise é conhecida há milênios e sempre foi utilizada em diversos processos químicos como a produção de álcool, a partir do açúcar, por fermentação.

Mitscherlich, em 1834, estudou alguns fenômenos de eterificação, e especificamente a preparação contínua do éter a partir de álcool e ácido sulfúrico. Observando que o álcool, em contato com o ácido sulfúrico a 140°C, se “desdobra” em éter e água, afirmou: “decomposição e combinações, produzidas de tal modo, se processam em grande número. A esse processo chamaremos decomposição e combinação por contato”. Em 1836, em função do trabalho de Mitscherlich, Berzelius interpretou este feito, atribuindo-o a uma força catalítica, e designou o termo catálise, para descrever processos em que pequenas quantidades de certas substâncias originam extensas transformações químicas sem serem consumidas.

A cinética do fenômeno só seria reconhecida no início do século XX após os trabalhos de Wilhelm Ostwald, que lhe deram o Prêmio Nobel em 1909. Ostwald definiu catalisador como uma substância capaz de alterar a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos [7,8]. Em 1922 Franz Fischer e Hans Tropsch conduziram a síntese de hidrocarbonetos a partir de monóxido de carbono e hidrogênio, utilizando catalisadores a base de Fe e Co.

A revolução industrial provocada pela catálise começou por volta de 1930, quando o petróleo foi introduzido como matéria-prima em lugar do carvão. O craqueamento catalítico do petróleo, utilizando  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , foi desenvolvido por Engène Houdry por volta de 1936 [7-9].

Atualmente a catálise é responsável pela grande parte dos processos químicos e petroquímicos da grande indústria. Mais de 80% dos produtos industriais passam por um ou mais processos catalíticos na sua fabricação [7,10].

A catálise pode ser descrita como o conjunto dos processos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas, sem alterar parâmetros reacionais como temperatura, pressão, concentração. Daí conclui-se que o uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato), permite controlar a velocidade e direção de uma reação química [7,8,9].



A catálise é homogênea quando os reagentes e os catalisadores fazem parte de uma única fase, gasosa ou líquida, mas os produtos podem pertencer a uma fase diferente. A catálise heterogênea, chamada também de catálise de contato, implica numa transformação química onde o catalisador, quase sempre um catalisador sólido, reagentes e produtos estão em fases diferentes. A reação ocorre sobre pontos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos e a velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou total do catalisador [9].

A interação entre os reagentes e a superfície do catalisador ocorre por meio do fenômeno de adsorção, resultante de forças atrativas na superfície. Conforme a natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção: física e química. A adsorção física é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas – forças de van der Waals. Não há alteração química das moléculas adsorvidas e o calor de adsorção é pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação). Já a adsorção química envolve a formação de ligações químicas, razão pela qual o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação [13].

Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa. O uso de catalisadores líquidos provoca diversos problemas, como corrosão, formação de rejeitos e dificuldade na separação dos produtos obtidos do catalisador e dos solventes utilizados. Tais problemas são minimizados com o uso de catalisadores sólidos, que facilitam a separação dos produtos, possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reações [11,12].

## **2.2 Catalisadores**

Catalisadores são substâncias que em pequenas quantidades, aumentam a velocidade de uma reação para se atingir o equilíbrio químico, sem serem consumidos no processo [7,8].

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato. Deve ainda possuir uma atividade longa e que se perdida, seja passível de recuperação poder restaurá-la ao nível inicial por meio de uma reação química [7].

A atividade de um catalisador é uma medida da eficiência do sólido em transformar moléculas de reagente em moléculas de produto. Em geral, os catalisadores desativam, ou seja, sofrem uma perda de atividade ao longo de sua vida útil. Dentre as causas da desativação estão: o envenenamento, provocado por uma adsorção química de impurezas sobre os centros ativos do catalisador; a incrustação ou deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador; e transformações no estado sólido, ou seja, reações químicas entre as fases sólidas ou das fases sólidas com componentes da fase gasosa, provocando a diminuição da área superficial do material.

Um bom catalisador deve ser seletivo para a reação de interesse. A seletividade do catalisador mostra a preferência na formação de um produto desejado, em comparação a todos os produtos obtidos. Pretendendo-se que o catalisador favoreça um dos produtos possíveis, já que na maioria dos processos existe a possibilidade de ocorrerem reações secundárias, a seletividade é a propriedade mais importante do catalisador. Uma vez conhecido o mecanismo reacional, pode-se definir as condições, as quais deve obedecer o catalisador, para favorecer a reação. Quando essas condições forem diferentes para as várias reações possíveis, o catalisador que satisfizer os requisitos de apenas uma delas será seletivo para essa reação particular [7,8,9].

## **2.2.1 Classificação dos Catalisadores**

Uma classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Dentro deste contexto se classificam em catalisadores sem superfície definida e catalisadores com superfície definida [7].

### **2.2.1.1 Catalisadores sem Superfície Definida**

Os catalisadores sem superfície definida são aqueles constituídos de um gás, um líquido geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativo em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico. Como exemplos o ácido fosfórico (filme líquido cataliticamente ativo) sobre quartzo (suporte inativo) e o ácido sílico-fosfórico, proveniente da reação entre ácido fosfórico e diatomácea (sílica) [7].

### **2.2.1.2 Catalisadores com Superfície Definida**

Os catalisadores com superfície definida são sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental, característica de sua atividade. Alguns exemplos são o níquel, alumina e a sílica-alumina [7].

Em função das condições experimentais de operação, os catalisadores podem apresentar-se de diferentes formas.

### **2.2.1.3 Catalisadores Mássicos**

O catalisador mássico é geralmente um aglomerado de grãos da fase ativa, quase pura, de dimensões maiores do que alguns milímetros. As composições da superfície e do interior das partículas são pouco diferentes ou pelo menos, tem natureza química semelhante. Toda a sua massa é constituída por substâncias ativas. O Fe, utilizado na síntese da amônia, é um exemplo de catalisador mássico [7,8].

### **2.2.1.4 Catalisadores Suportados**

Os catalisadores suportados são aqueles onde a natureza da superfície das partículas, contendo a fase ativa, é quimicamente diferente do suporte; o suporte é geralmente um composto que sozinho não pode fazer a transformação química desejada. O suporte confere ao catalisador porosidade, resistência mecânica e grande área superficial. Se for inativo do ponto de vista catalítico o catalisador será dito monofuncional e, se ativo, o catalisador será bifuncional. O Pd sobre mordenita, utilizado na hidroisomerização de hidrocarbonetos, é um exemplo desse tipo de catalisador [7,8,9].

## **2.3 Reação Catalítica**

O ato catalítico é formado de várias etapas químicas que ocorrem durante o contato dos reagentes com o catalisador e apresenta-se geralmente como uma sucessão de processos elementares. A introdução do catalisador no sistema proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, o que diminui a energia de ativação, com o conseqüente aumento da velocidade reacional [7,8,9].

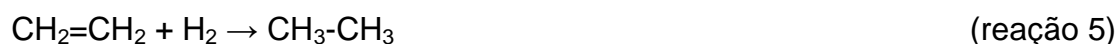
## 2.4 Decomposição Catalítica do Etanol

A decomposição de álcoois sobre catalisadores metálicos tem sido objeto de estudos devido a sua aplicabilidade em vários processos químicos sintéticos. Recentemente esse assunto tem recebido um particular interesse devido a questões ambientais, econômicas e políticas relativas à produção de energia. Aumentando a atividade e a seletividade de catalisadores industriais pode-se diminuir a entrada de energia necessária, bem como a saída de subprodutos prejudiciais associados com processos químicos diversos. Recentes estudos centraram-se sobre a viabilidade de obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de 2-propanol, 2-butanol e outros álcoois [14].

A oxidação e a reforma a vapor do etanol têm sido estudadas sobre Pt, Pd, Rh, Cu, Co, Ir, Ni e outros catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ZnO, CuO e  $\text{ZrO}_2$  e boa seletividade para a formação de hidrogênio tem sido observada nesses sistemas [19]. Já a reação de decomposição do etanol é ainda pouco encontrada na literatura e além da formação de hidrogênio pode haver também a formação de nanotubos e nanofibras de carbono, o que apresenta ser uma vantagem em relação à reforma vapor.

O grande interesse na formação dos nanotubos se deve às suas excelentes propriedades como grande área superficial, grande resistência mecânica e alta condutividade elétrica podendo ser usado em sensores, equipamentos eletrônicos em escala nanométrica e sonda de microscópio eletrônico [14,15]. Os nanotubos de carbono possuem também propriedades eletrônicas únicas, podendo apresentar caráter metálico ou semicondutor dependendo da estrutura do tubo, o que aumenta a sua gama de aplicações. Para pôr em prática essas aplicações, a larga escala de síntese de NTC é o maior problema. Muitos métodos têm sido utilizados na produção de NTC como ablação a laser, deposição química em fase de vapor (CVD) e descarga por arco. Tem sido relatado que nanotubos de parede simples, parede múltipla e fibras de carbono são sintetizadas com sucesso através de CVD utilizando o etanol como fonte de carbono sobre vários catalisadores [16], sendo o níquel um dos metais mais utilizados e reportados para o crescimento de NTC [15, 20], assim como o cobalto [17,18].

A reação de decomposição do etanol pode formar vários subprodutos como  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , através das seguintes reações paralelas [16]:



Sendo a reação 1 a principal e a termodinamicamente mais favorável em altas temperaturas [14], onde a produção de hidrogênio e de carbono são favorecidas.

Li e colaboradores estudaram a decomposição catalítica do etanol com ferro suportado em alumina para formação de hidrogênio e nanotubos de carbono em diferentes condições reacionais (temperatura e vazão de etanol). Uma melhor formação de nanotubos de paredes múltiplas e conversão do etanol em hidrogênio foi observada a 800°C com o catalisador 10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não havendo formação de subprodutos [14].

Wang e colaboradores estudaram a decomposição catalítica do etanol com catalisadores de níquel suportados em alumina em diferentes temperaturas e concluíram que a 700°C e 800°C a produção de hidrogênio é favorecida para os catalisadores com maior concentração de níquel (50-90% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), porém, há uma redução na conversão de nanotubos de carbono. O catalisador com 80% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 600°C foi o mais efetivo para a formação de nanotubos de paredes múltiplas e conversão de hidrogênio [16].

### **3.Objetivos**

#### **3.1 Geral**

Este trabalho tem como finalidade desenvolver catalisadores heterogêneos e determinar seu comportamento catalítico frente à reação de decomposição do etanol para obtenção de H<sub>2</sub> e nanotubos de carbono.

#### **3.2 Específicos**

Preparar e desenvolver novos catalisadores sólidos a base do óxido metálicos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,) impregnado com metais não nobres, tais como níquel e cobalto.

Caracterizar o suporte preparado pelo método de precipitação em esferas pelo uso de espectroscopia no Infravermelho (IR) antes e depois da calcinação.

Caracterizar físico-quimicamente os catalisadores, antes dos testes catalíticos, utilizando as seguintes técnicas: adsorção física de N<sub>2</sub>, difratometria de raios-X (XRD), e análise de redução em temperatura programada (TPR).

Realizar testes referente à atividade, seletividade e estabilidade dos materiais obtidos, na reação de decomposição do etanol para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono.

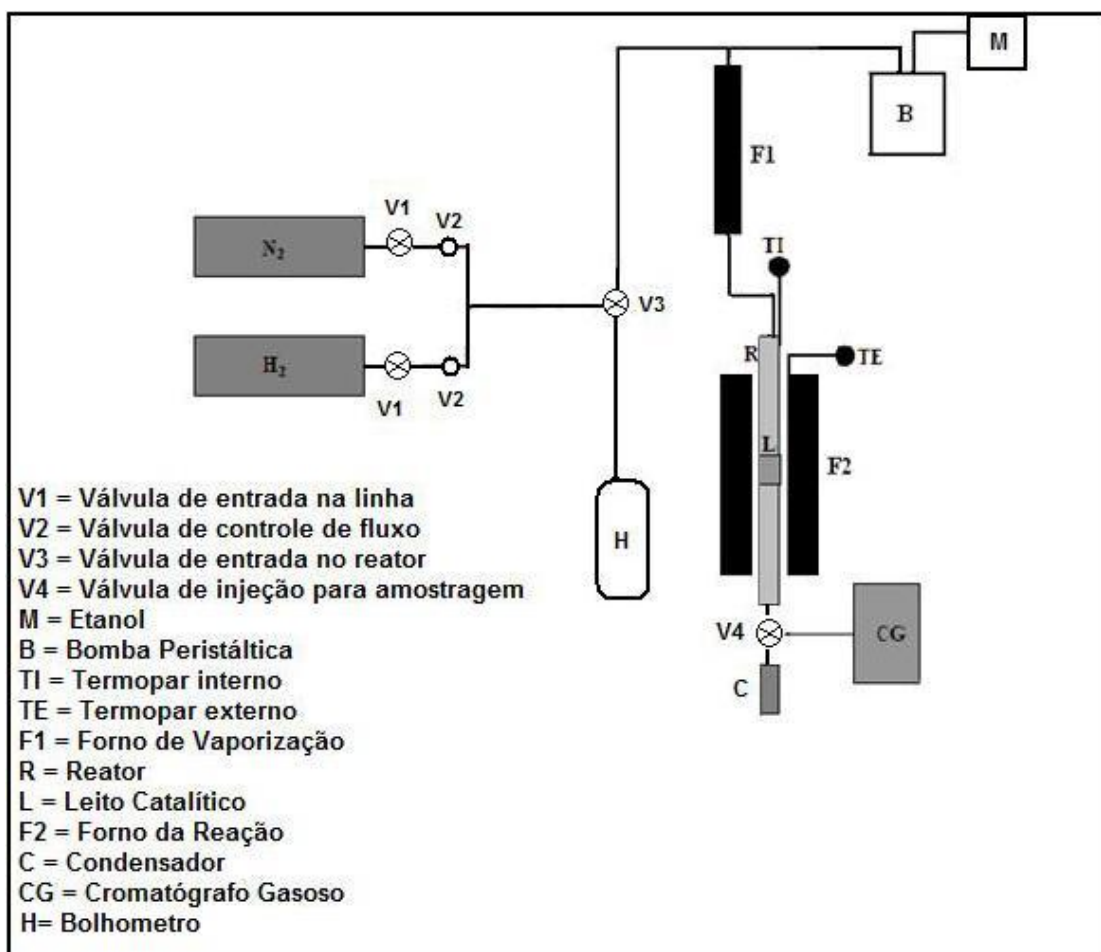
Caracterizar físico-quimicamente o carbono formado após a reação através das seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia Raman.

Analisar e quantificar os produtos gasosos formados por cromatografia gasosa (GC).

## 4. Metodologia

### 4.1 Montagem da Linha Reacional

A linha reacional montada para o processo de decomposição catalítica do etanol está apresentada na Figura 01, e é composta de dois fornos. O primeiro é um forno vertical, onde o etanol foi introduzido e vaporizado. Esse reagente foi bombeado com o auxílio de uma bomba peristáltica (Gilson – Miniplus 3) para o primeiro forno que foi mantido em 100 °C. O segundo forno, também vertical, continha um reator de quartzo onde era disposto o catalisador a ser testado. A temperatura do sistema reacional (podendo chegar até 1000 °C) foi controlada por dois termopares, um internamente ao reator catalítico e outro externamente, na altura do leito catalítico. Conectados a linha reacional tinham-se o gás hidrogênio (utilizado para o processo de ativação do catalisador) e o gás nitrogênio (servindo como gás de arraste). A vazão desses gases foi controlada por intermédio de válvulas de ajuste fino instaladas ao longo da linha.



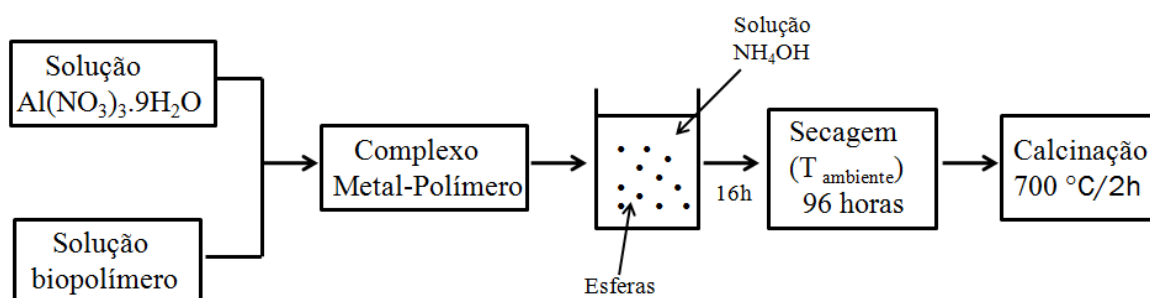
**Figura 01:** Representação esquemática da linha reacional

## 4.2 Preparação dos catalisadores

### 4.2.1 Preparação do Suporte Alumina pelo Método de Precipitação de Esferas:

O método foi desenvolvido pelo Grupo LABOCATH - UFSC [21].

Para a preparação do suporte esférico de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 02), quitosana  $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n]$  (Purifarma) foi dissolvida em uma solução de ácido acético (3% v/v) e o nitrato de alumínio  $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$  (Vetec) foi dissolvido em água destilada. A solução aquosa de alumínio foi adicionada à solução polimérica sob agitação. A razão molar entre o monômero quitosana e Al foi de 1,5:2. A solução Al-quitosana foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica em uma solução alcalina de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (50% v/v) sob agitação vigorosa. Após o processo de gotejamento, as esferas formadas foram retiradas da solução alcalina e secas em temperatura ambiente por 96 horas. Sabe-se que o biopolímero quitosana quando sofre tratamento térmico é eliminado, formando então uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial. Então as esferas formadas foram calcinadas a  $700^\circ\text{C}$  por 2 horas em uma mufla.



**Figura 02.** Fluxograma de preparação do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pelo método de esferas

### 4.2.2 Catalisadores de Níquel

Foram preparados catalisadores com 20% de níquel impregnados em alumina comercial  $[\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$  (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) e alumina em esferas utilizando nitrato de níquel hexahidratado  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (Sigma-Aldrich). Os suportes foram previamente umedecidos com água destilada para ter um volume significativo de água e após, foi adicionado uma solução aquosa do sal do metal. Em seguida, o solvente foi extraído através de lenta evaporação. Os suportes impregnados foram secos em estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas. O material impregnado seco foi então calcinado em uma mufla a temperatura de  $700^\circ\text{C}$  durante 5 horas.



### **4.2.3 Catalisadores de Cobalto**

Foram preparados catalisadores com 20% de cobalto impregnados em alumina comercial [ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ] (AL-3996R, Engelhard Exceptional Technologies) e alumina em esferas utilizando nitrato de cobalto hexahidratado [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] (Riedel-de Haën). Os suportes foram previamente umedecidos com água destilada e após foi adicionado uma solução aquosa do sal do metal. O solvente foi extraído através de lenta evaporação. Os suportes impregnados foram secos em estufa a 100 °C durante 24 horas. O material impregnado seco foi então calcinado em uma mufla a temperatura de 700 °C durante 5 horas.

## **4.3 Caracterização do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3$ formado pelo método de esferas**

### **4.3.1 Espectroscopia de Infravermelho**

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um equipamento FTLA 2000 – ABB, e as amostras foram diluídas em KBr.

## **4.4 Caracterização dos catalisadores**

A caracterização do material catalítico é um importante item, pois é possível obter-se informações específicas de cada catalisador e a partir delas propor mudanças na composição ou método de preparação a fim de melhorar suas propriedades frente à reação de decomposição do etanol.

Os catalisadores preparados foram caracterizados através de análises físico-químicas como:

### **4.4.1 Adsorção Física de Nitrogênio**

As amostras foram caracterizadas (Autosorb-1C, Quantachrome Instruments) com o uso de isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  obtidas na temperatura do nitrogênio líquido. Antes da análise, foi realizado um pré-tratamento a 250 °C durante 2 horas sob vácuo, para retirar toda a umidade existente na amostra. O teste foi conduzido a uma temperatura criogênica, usando o nitrogênio líquido.

### **4.4.2 Difractometria de Raios-X**

A estrutura cristalina do óxido metálico foi determinada por difratometria de raios-X em um equipamento Rigaku modelo MiniFlex, com fonte de irradiação CuK $\alpha$  (1,540Å). As amostras foram finamente maceradas e introduzidas em um porta amostra. Os difratogramas foram realizados a temperatura ambiente com uma variação de ângulo  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $90^\circ$  com passo de  $0,02^\circ$  com um tempo de aquisição de 1 segundo por passo. A identificação das fases cristalinas presentes foi efetuada a partir dos cartões JCPDS do software da base de dados PDF2 (Power Diffraction Files) do ICDD (International Center of Diffraction data).

#### **4.4.3 Análise de Redução a Temperatura Programada**

Para determinação da faixa de temperatura de redução do catalisador, a amostra foi previamente mantida sob fluxo de N<sub>2</sub> (50mL.min<sup>-1</sup>) a 200°C durante 30 minutos. Após o resfriamento da amostra até temperatura ambiente, o N<sub>2</sub> foi substituído pela mistura gasosa H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 5,0% em H<sub>2</sub>. Pelo aumento programado da temperatura (5°C.min<sup>-1</sup>, 25°C até 900°C) foi determinado em que faixa de temperatura ocorre a redução das espécies metálicas pelo consumo de H<sub>2</sub>. O consumo de H<sub>2</sub> foi determinado através de um sistema de detecção de condutividade térmica (TCD), utilizando um cromatógrafo gasoso.

#### **4.5 Testes de Comportamento Catalítico**

Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa, sob pressão atmosférica. A massa de catalisador utilizada foi de aproximadamente 100 mg para todos os testes. Os catalisadores metálicos foram previamente reduzidos (ativação do catalisador) em atmosfera de 15% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a 700 °C durante 1 hora. A composição molar da mistura reacional foi de 1:1 entre os gases N<sub>2</sub> e etanol (álcool etílico P.A. 99%), empregando uma vazão de etanol de 0,04 mL.min<sup>-1</sup> (líquido) e 16,7 mL.min<sup>-1</sup> (gás) e uma vazão de nitrogênio, como gás diluente, de 16,7 mL.min<sup>-1</sup>.

#### **4.6 Decomposição Térmica do Etanol**

Para uma comparação com os testes catalíticos, foi feita a decomposição térmica do etanol. A reação foi realizada em diferentes temperaturas (entre 300, 400, 500, 600 e 700 °C) utilizando uma mistura 50:50 (EtOH:N<sub>2</sub>). Foi utilizado uma vazão

de etanol de  $0,04 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (líquido) e  $16,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (gás) e uma vazão de nitrogênio como gás diluente de  $16,7 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.7 Caracterização do carbono formado**

Para a caracterização dos carbonos formados, foram utilizadas as seguintes técnicas:

##### **4.7.1 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica permite seguir, em função da temperatura, a evolução da perda de massa da amostra, principalmente causada pela saída de água e pela destruição de matérias orgânicas que ela contém. Os registros são realizados com a ajuda de um termoanalisador Shimadzu TGA-50. A amostra foi colocada em um cadinho de platina e aquecida até  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  sobre uma vazão de ar de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  com uma rampa de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

##### **4.7.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Esta técnica fornece diretamente informações visuais do tamanho, forma e morfologia das nanoestruturas assim como a localização das partículas metálicas nos tubos formados. As imagens de microscopia foram obtidas pelo equipamento JEM-1011, com voltagem de aceleração máxima: 100 kV. Para a observação TEM, as amostras foram depositadas em grades porta-amostra de grafite.

##### **4.7.3 Espectroscopia Raman**

O carbono formado foi analisado utilizando a microscopia Raman que permite identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas que podem compor as amostras. As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas em temperatura ambiente utilizando um aparelho Renishaw – inVia Raman Microscope (RGH 22) utilizando laser de argônio (514,5 nm).

#### **4.8 Caracterização dos produtos gasosos formados**

Os diferentes produtos da reação de decomposição catalítica do etanol foram quantificados e analisados por cromatografia em fase gasosa através de um cromatógrafo gasoso (Cromatógrafo Shimadzu GC-8A) equipado com colunas empacotadas (Peneira Molecular 5A e Porapak Q) e detector de condutividade térmica.

## **5. Resultados e Discussão**

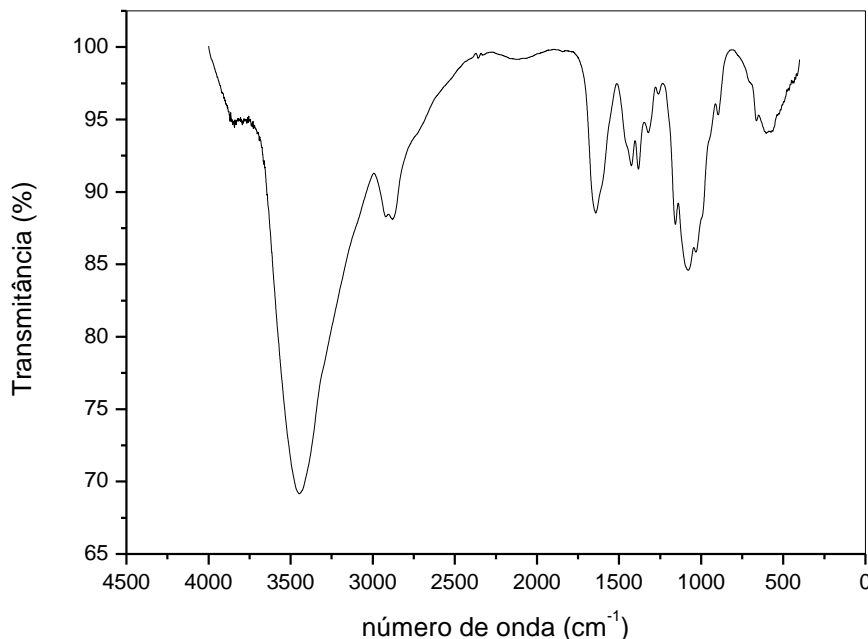
Os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores e na caracterização do material carbonáceo formado, bem como dos produtos gasosos formados, encontram-se a seguir.

### **5.1 Caracterização do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3$ formado pelo método de esferas**

#### **5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho**

A utilização de polímeros orgânicos na obtenção de materiais pode proporcionar características interessantes às amostras. Através da degradação do polímero precursor ocorre no interior do sólido a abertura de poros ou canais, através dos quais os produtos da decomposição térmica são liberados. Posteriormente, estes mesmos poros podem atuar como fatores determinantes na atividade e seletividade catalítica do material. A quitosana  $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})_n$ , um biopolímero derivado da quitina através de uma reação de hidrólise (desacetilação), possui habilidade para formar complexos com íons de metais de transição devido à presença dos grupos amino e hidroxila da unidade 2-amino-2desoxi-D-glicose. Após a complexação com o cátion metálico e a formação do compósito esférico metal-polímero em meio básico, através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma esfera porosa constituída do óxido do metal precursor e com elevados valores de área superficial é obtida. Além disso, catalisadores esféricos possuem a vantagem de permitir o empacotamento uniforme no leito catalítico.

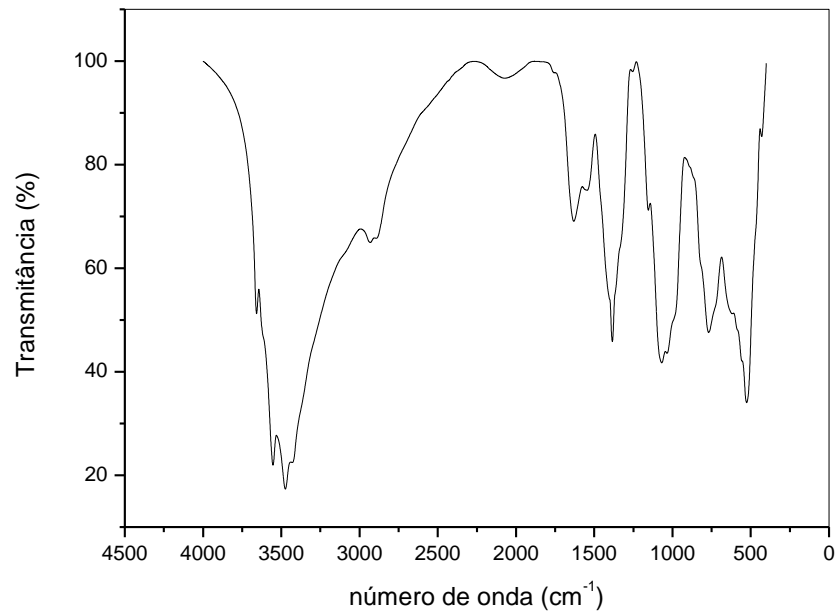
A partir das análises dos espectros no infravermelho (IR), foi possível acompanhar a interação da quitosana com o metal Al para a formação do óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). O espectro de infravermelho da quitosana pura (Figura 03) apresentou as seguintes bandas características: Em 3600 a 3000  $\text{cm}^{-1}$  : bandas de estiramento OH. Em 3000 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  bandas de estiramento C-H. A banda em 1655  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída à C=O da amida. E as bandas entre 1421 e 1350  $\text{cm}^{-1}$  estão atribuídas ao estiramento do anel glicosídico.



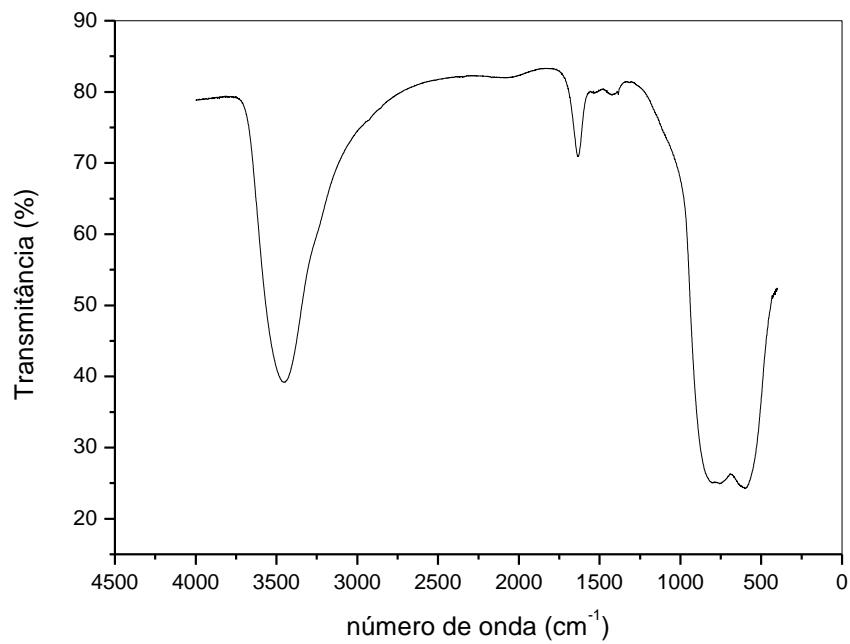
**Figura 03:** Espectro de infravermelho da Quitosana.

Os espectros de infravermelho da quitosana (Figura 03) e do complexo alumina-quitosana, antes da etapa de calcinação (Figura 04), fornecem informações interessantes sobre os grupamentos funcionais que participam na interação alumínio ou hidróxido de alumínio e o biopolímero num estágio intermediário do processo de síntese da alumina porosa. É possível ver uma diferença significativa entre o espectro da quitosana pura, e do espectro após a interação com o metal. Os diferentes modos de vibração como N-H, N-O (nitrato), Al-O-Al, bem como Al-O mostraram intensas bandas de absorção entre 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  [22].

O espectro de infravermelho da alumina formada pelo método de esferas está apresentado na Figura 05. Pode-se observar uma banda na região de alto número de onda ( $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) característica da deformação axial simétrica e assimétrica do grupo OH da água. Essa banda pode estar relacionada com as bandas de grupo Al-OH residuais e superficiais da alumina. Em  $1640 \text{ cm}^{-1}$  também tem-se a banda referente à ligação O-H da água. A banda entre  $488$  a  $607 \text{ cm}^{-1}$  é indicativo de vibrações interativas dos complexos  $\text{AlO}_4$  e  $\text{AlO}_6$  com grupos octaédricos isolados,  $\text{AlO}_6$ , e frequência de vibrações na faixa de  $740$  a  $860 \text{ cm}^{-1}$  também são indicativos de vibrações interativas dos complexos  $\text{AlO}_4$  e  $\text{AlO}_6$ , mas com grupos tetraédricos isolados,  $\text{AlO}_4$  [23].



**Figura 04:** Espectro de infravermelho do suporte alumina pelo método de precipitação em esferas antes de ser calcinado



**Figura 05:** Espectro de infravermelho do suporte alumina pelo método de precipitação em esferas depois de ser calcinado

## 5.2 Caracterização dos catalisadores

### 5.2.1 Adsorção Física de Nitrogênio

Dados obtidos de adsorção física de N<sub>2</sub> fornecem informações a respeito da área superficial total disponível (método BET) dos catalisadores. Os resultados obtidos para os catalisadores e para os suportes estão apresentados na Tabela 01.

**Tabela 01.** Caracterização dos catalisadores através da adsorção de nitrogênio

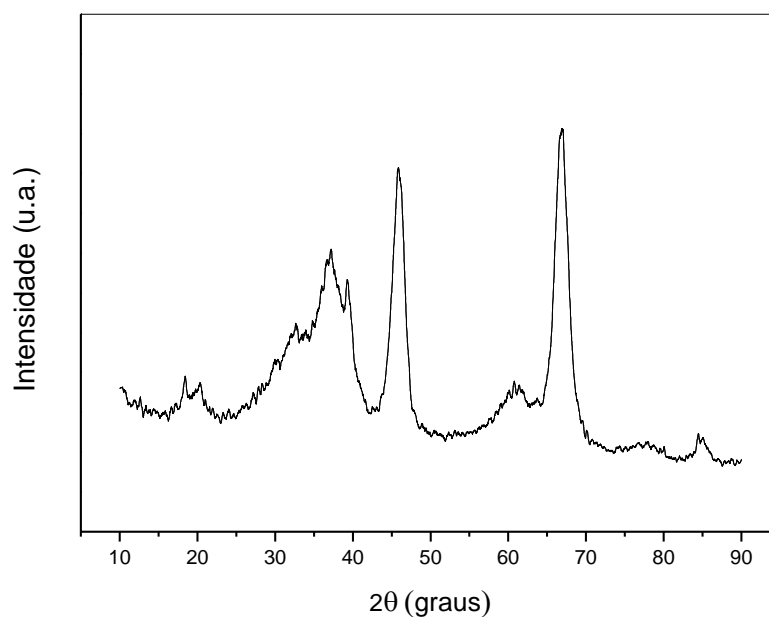
Catalisador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Esferas	195
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Comercial	204
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Esferas	108
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Comercial	129
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Esferas	101
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Comercial	104

Através desta análise foi possível observar os diferentes valores de área superficial específica devido ao tipo de suporte e metal empregado. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial apresentou uma área superficial de 204 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, enquanto que o suporte comercial impregnado com metal apresentou uma área de 195 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Todos os catalisadores tiveram sua área reduzida quando impregnados, indicando assim, que a adição do metal no suporte diminui a área superficial devido aos teores metálicos incorporados, independente da natureza do metal. O suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas apresentou uma a área superficial muito próxima quando comparado com o suporte comercial. Acredita-se que a área superficial com os catalisadores de níquel foram menores devido ao tamanho da partícula metálica, que pode ser maior, e com isso reduzir a área superficial do suporte.

### 5.2.2 Difratometria de Raios-X

A difração de raios-X fornece informações quanto às fases formadas e ao tamanho de partículas, que variam devido à composição e ao método de preparação empregado na preparação dos catalisadores.

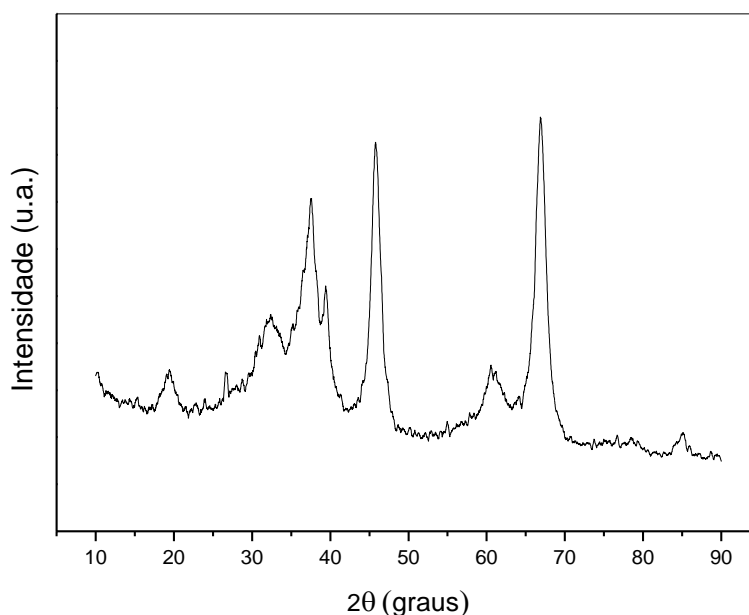
O difratograma do suporte comercial (Figura 06) apresentou picos de difração centrados nos ângulos de Bragg  $2\theta = 37, 39, 45, 61$  e  $66^\circ$ . Os picos apresentaram-se alargados e com baixa definição, podendo-se inferir que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa.



**Figura 06:** Difratograma de raio-X do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial.

O difratograma do suporte em esferas (Figura 07) apresentou picos de difração centrados nos ângulos de Bragg  $2\theta = 37, 39, 45, 61$  e  $66^\circ$ . Os picos também apresentaram-se alargados e com baixa definição, podendo-se inferir que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa. Ao comparar-se os dois difratogramas, é possível perceber que o suporte preparado pelo método de esferas possui o mesmo tipo de fases e estrutura da alumina comercial, pois apresenta os picos de difração nos mesmos ângulos.

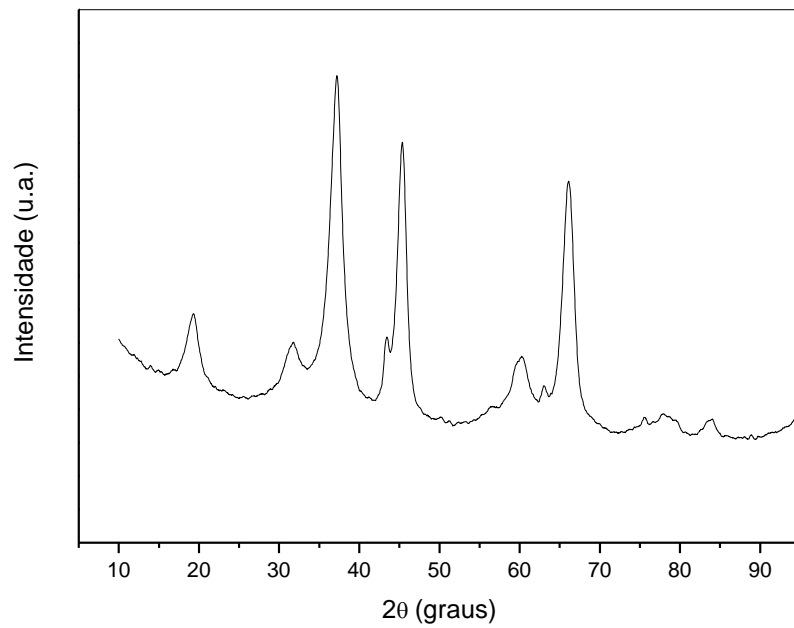




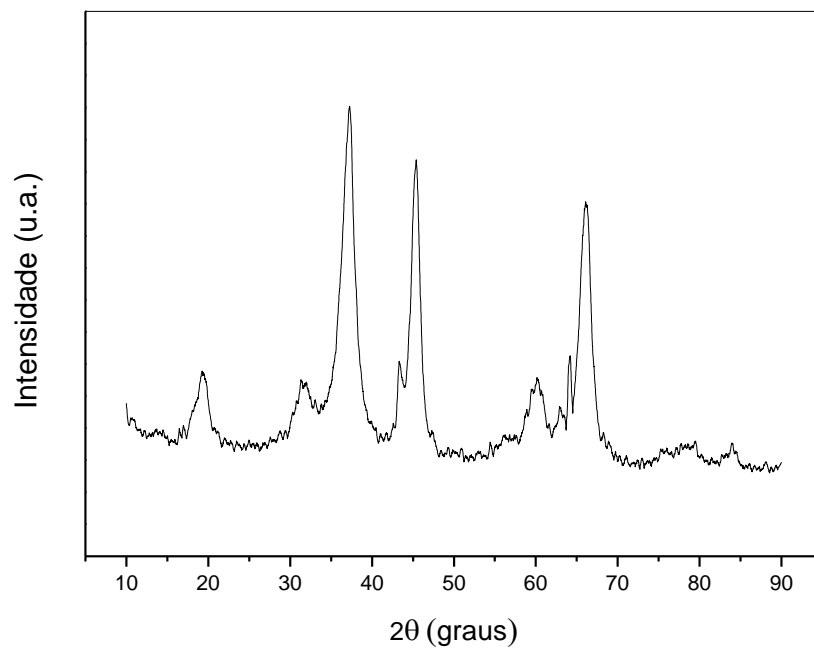
**Figura 07:** Difratoograma de raio-X do suporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  esferas.

Através dos difratogramas obtidos para os catalisadores 20%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial e esferas (Figuras 08 e 09) pode-se observar que o material obtido é de cristalinidade relativamente baixa, devido à presença de picos de difração alargados e com baixa definição. A baixa cristalização pode ter ocorrido devido à calcinação imposta ao material. Sob calcinação em  $700^\circ\text{C}$ , o  $\text{NiO}$  reage com o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  formando preferencialmente, o  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , que constitui-se em uma fase amorfa. Os picos localizados nas posições angulares ( $2\theta$ ) próximas de  $37$ ,  $45$ ,  $61$  e  $66^\circ$  são atribuídos a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . As espécies óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ) e aluminato de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) apresentam raias aproximadamente nas mesmas regiões das raias da alumina, o que dificulta a identificação de qual fase está presente nos catalisadores, pois as três fases possuem posições angulares muito próximas [24,25]. Além disso, devido à calcinação, parte do material pode estar na forma de óxido de níquel, e outra parte como aluminato de níquel diminuindo a concentração das fases e impossibilitando sua visualização devido ao limite de detecção do difratômetro que é acima de 5%.

Uma melhor caracterização quanto às fases presentes pode ser obtida pela interpretação dos dados de redução à temperatura programada.

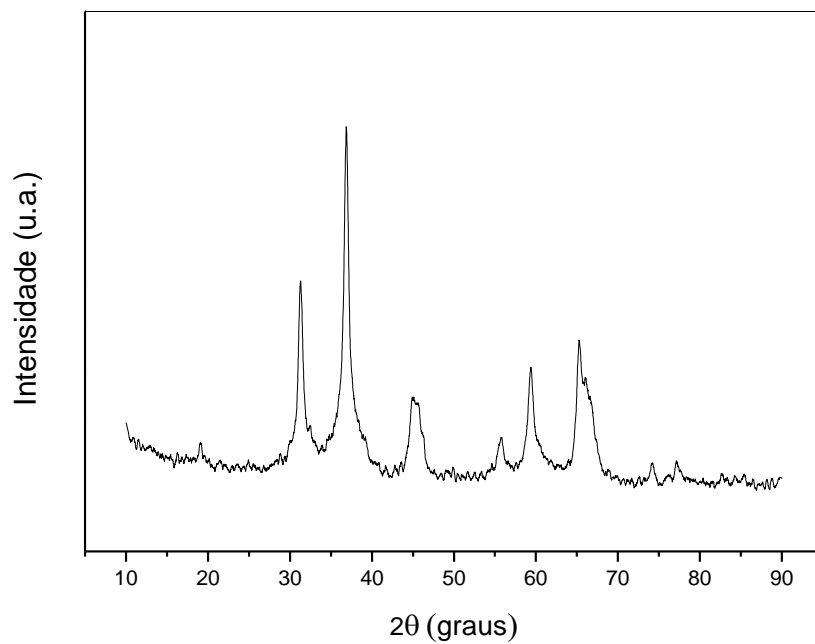


**Figura 08:** Difratoograma de raio-X do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.

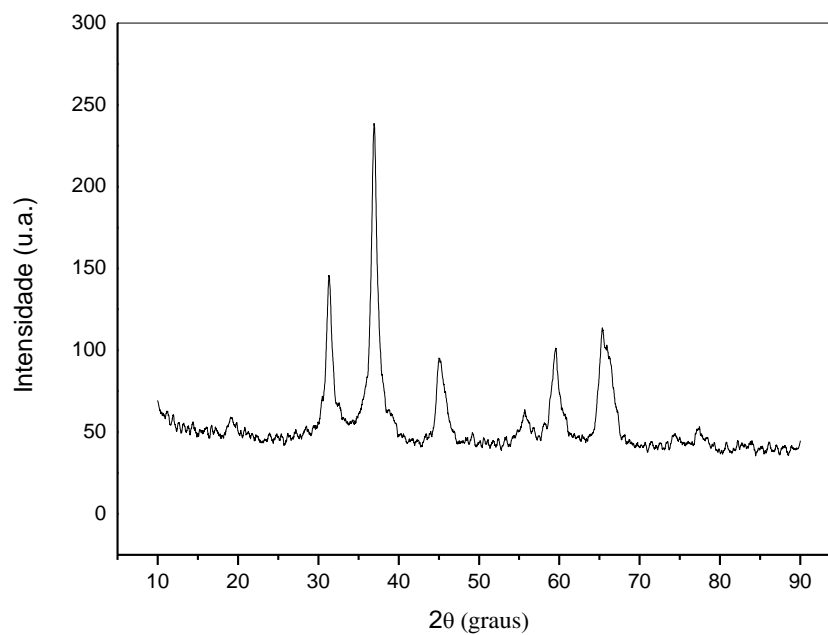


**Figura 09:** Difratoograma de raio-X do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas.

Os perfis de difração de raio-x para os catalisadores com 20% de cobalto, encontram-se nas Figuras 10 e 11. As duas amostras apresentaram picos de difração  $2\theta = 31, 36, 45, 55, 59$  e  $65^\circ$ , o que sugere a mesma formação de fases para as duas amostras. Também é notável que as duas possuem um grau de cristalinidade relativamente baixo devido ao alargamento dos picos.



**Figura 10:** Difratoograma de raio-X do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.



**Figura 11:** Difratoograma de raio-X do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas.

Os ângulos de Bragg em  $2\theta = 31, 36, 45, 60$  e  $65^\circ$  podem ser atribuídos à fase Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> espinélica quanto a fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, pois os padrões de difração de ambos os óxidos são muito próximos, dificultando a determinação de quais fases estão presentes [26].

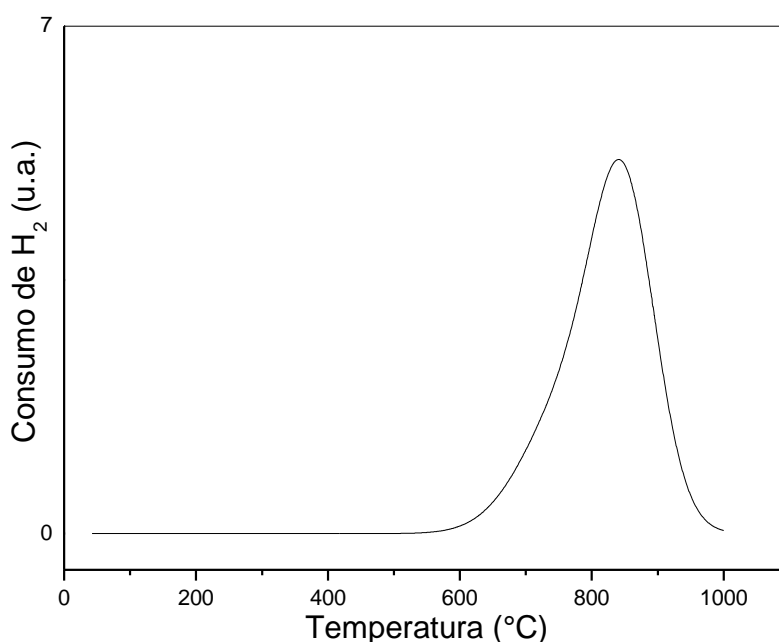
Uma melhor caracterização quanto às fases presentes pode ser obtida pela interpretação dos dados de redução à temperatura programada.

### 5.2.3 Análise de Redução a Temperatura Programada

Esta técnica analisa as espécies com diferentes redutibilidades presentes na superfície do catalisador e a temperatura na qual estas espécies se reduzem.

A literatura geralmente relata quatro tipos diferentes de espécies de óxidos, entre estas, podem-se citar espécies de óxido de níquel (NiO) redutíveis na faixa de temperatura de 250 a 350 °C, na forma de cristalitos segregados, com uma interação muito fraca com o suporte; os redutíveis na faixa de 350 a 500 °C que são espécies de NiO em íntimo contato com a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [27]; e as que apresentam picos de redução entre 500 e 750°C e têm estrutura de aluminatos de níquel não estequiométricos (NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Existem estruturas mais estáveis e que apresentam uma forte interação metal-suporte que formam estruturas tipo espinélio com a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o que leva a um aumento na temperatura de redução, com picos acima de 800 °C referente a espécies de níquel estequiométrico (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [28].

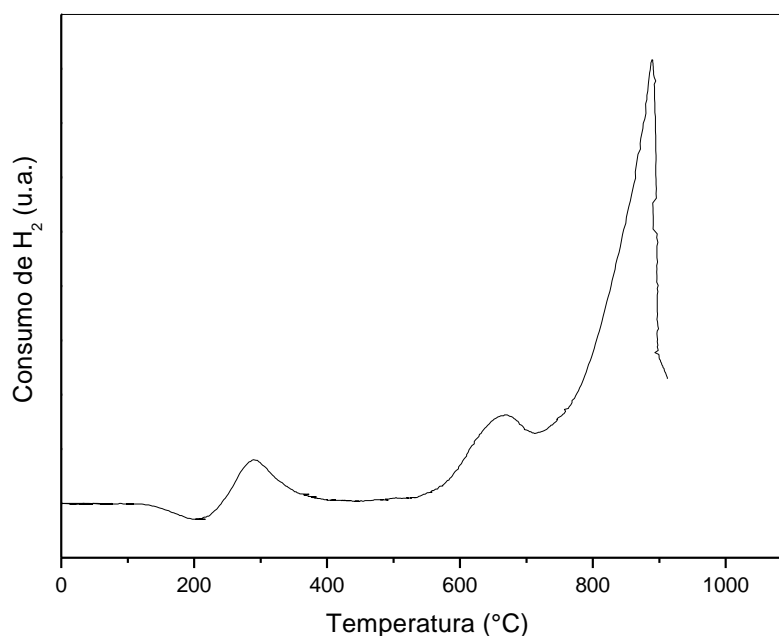
A amostra com o suporte comercial (Figura 12) apresentou um único pico iniciando em 800°C, tal pico de consumo de H<sub>2</sub> pode ser atribuído a presença ou formação da fase aluminato de níquel (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), indicando uma forte interação do metal com o suporte, devido a elevada temperatura de tratamento térmico imposto ao material [29-30].



**Figura 12:** Redução à temperatura programada do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial

Para o catalisador com suporte em esferas, houve 3 picos de redução com máximos em: 290°C, 660°C, e 900°C, indicando a formação de três tipos de óxido. O primeiro pico é devido, provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível (NiO), o segundo pico devido ao níquel em forma de aluminato de níquel não estequiométrico (NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), e o terceiro relativo à forma de aluminato de níquel estequiométrico (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Devido a presença de picos em temperatura de redução mais baixa, o catalisador em esferas possui maior quantidade de metal facilmente redutível, se comparado com o suporte comercial.



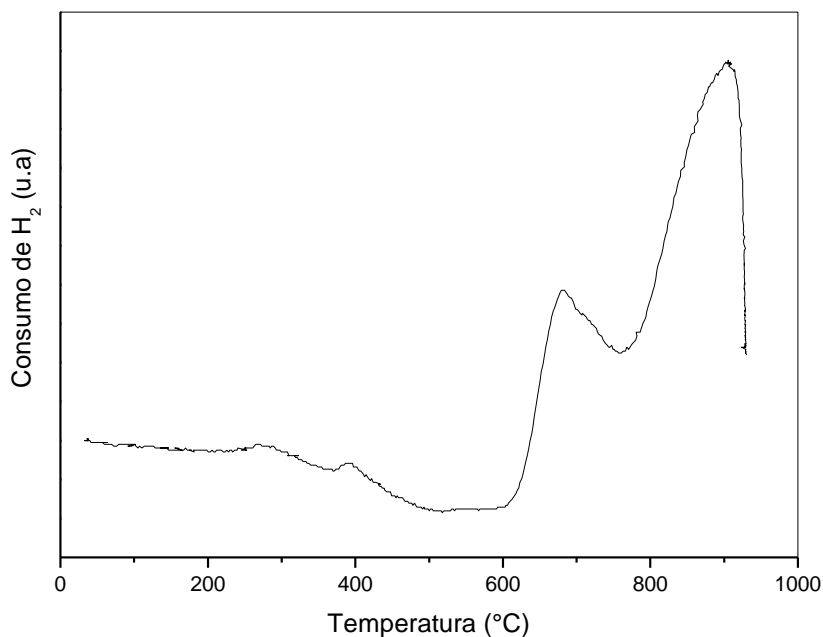
**Figura 13:** Redução à temperatura programada do catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas.

Os perfis de consumo de H<sub>2</sub> para os catalisadores 20% Co estão apresentados nas Figuras 14 e 15 com basicamente três picos de consumo de hidrogênio. Estes resultados mostram, inicialmente, que o tratamento térmico usado foi capaz de decompor todo o nitrato proveniente do sal precursor, pois não se observa a existência de picos em temperaturas menores que 300 °C [26].

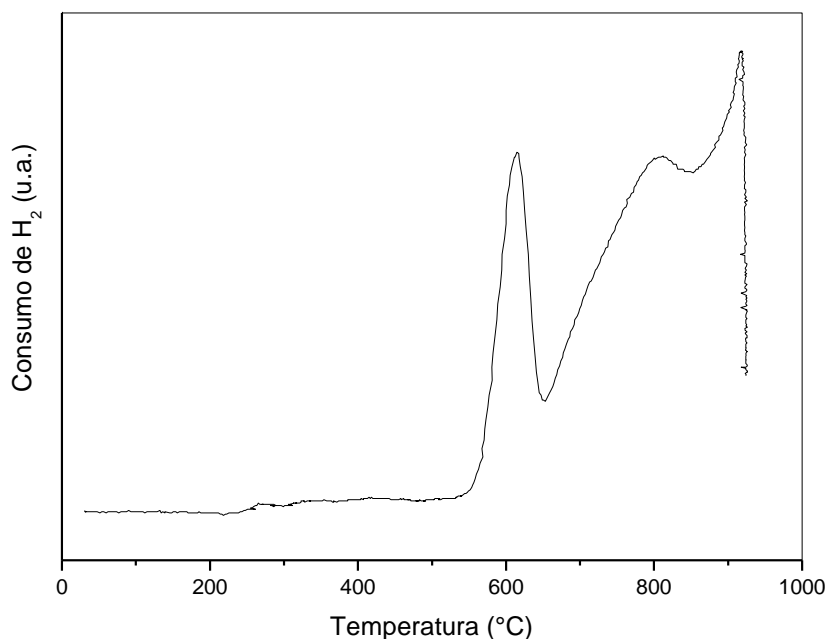
Para o catalisador com suporte comercial (Figura 14), houve 3 picos de redução em: 390°C, 680°C e acima de 900°C. O primeiro pico, iniciando em 360°C está relacionado a duas etapas de redução: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → CoO → Co<sup>0</sup> [26], o segundo iniciando em 650°C está relacionado com a redução de espécies Co<sup>2+</sup> [31], o terceiro pico encontra-se em 905°C e devido sua alta temperatura de redução é referente à

fase  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que tem uma maior interação com o suporte[32]. Para o catalisador com o suporte em esferas (Figura 15), os picos foram em:  $615^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ , e  $910^\circ\text{C}$ . O primeiro e o segundo pico estão relacionados com as espécies  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$  e o terceiro pico com a espécie  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Ambas as espécies  $\text{Co}^{+3}$  e  $\text{Co}^{+2}$  estão estabilizadas por interação com a alumina. Estas espécies podem ser  $\text{Co}_3\text{AlO}_6$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-AlO}_2$ ) e  $\text{CoO-Al}_2\text{O}_3$  [26].

Comparando-se os dois perfis de TPR, é possível concluir que o catalisador preparado com o suporte comercial pode ser reduzido mais facilmente, pois tem um primeiro pico em temperatura mais baixa, e dependendo de sua concentração em relação às outras fases, o catalisador pode ser reduzido completamente em uma temperatura menor, conseqüentemente tendo um menor gasto energético.



**Figura 14:** Redução à temperatura programada do catalisador  $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$  comercial



**Figura 15:** Redução à temperatura programada do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

### 5.3 Caracterização do carbono formado

A seguir encontram-se os resultados para as análises do carbono formado em cada reação.

**Tabela 02.** Massa de carbono formado após 4 horas de reação

Catalisador	m <sub>c</sub> (g)
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Comercial	0,0623
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Esferas	0,0420
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Comercial	0,0710
Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Esferas	0,0713

Quanto à quantidade formada de carbono, é possível inferir que os catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Comercial, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Comercial e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Esferas apresentaram praticamente a mesma massa de carbono, o que sugere a formação dos mesmos produtos ou mesmo mecanismo reacional. Por outro lado, quando o suporte é a alumina em esferas impregnada com níquel a produção de carbono é

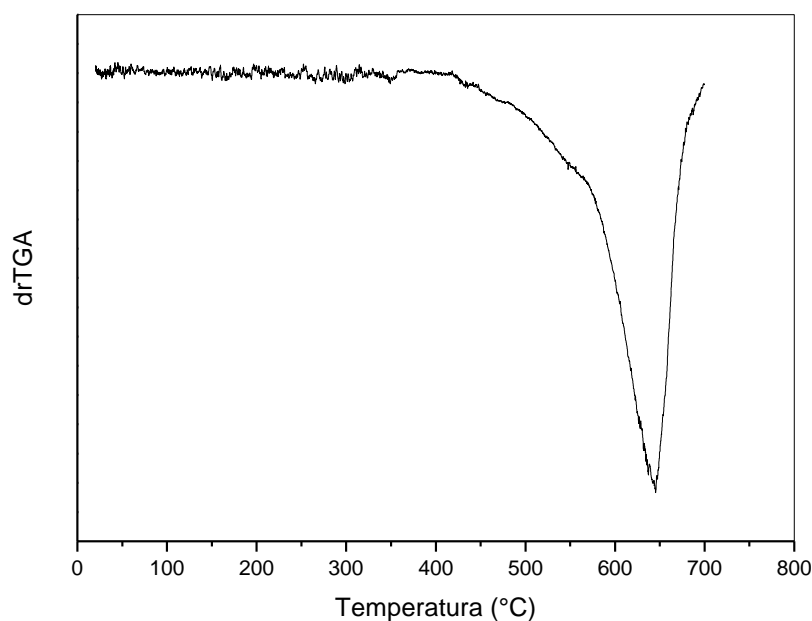
menor, sugerindo um mecanismo reacional diferente, onde outros produtos competem pelos átomos de carbono.

### 5.3.1 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica fornece informações qualitativas e quantitativas sobre os tipos de carbonos formados, já que cada forma apresenta uma temperatura de perda de massa no termograma bem distinta.

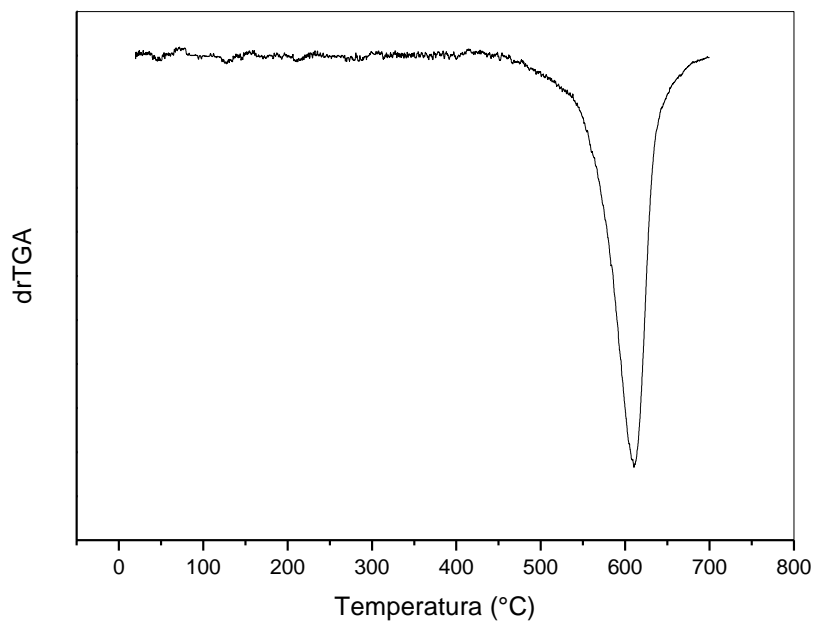
Para o carbono formado pelos catalisadores de níquel (Figuras 16 e 17), houve apenas a formação de apenas um tipo de carbono, evidenciado pela presença de apenas um único pico nos termogramas.

O catalisador de suporte comercial, Figura 16, teve uma temperatura máxima de perda de massa em 645°C, enquanto que o catalisador com suporte esferas, Figura 17, teve uma temperatura de perda de massa em 610°C. Esses resultados indicam que a formação de carbono nanoestruturado para o suporte comercial é um pouco mais estável que o formado utilizando o suporte esferas.



**Figura 16:** Análise termogravimétrica do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial

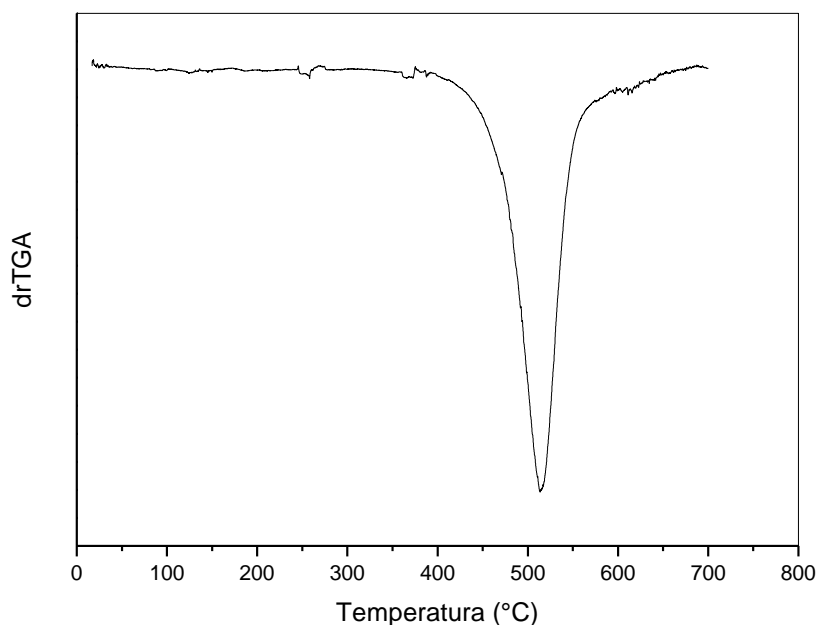




**Figura 17:** Análise termogravimétrica do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

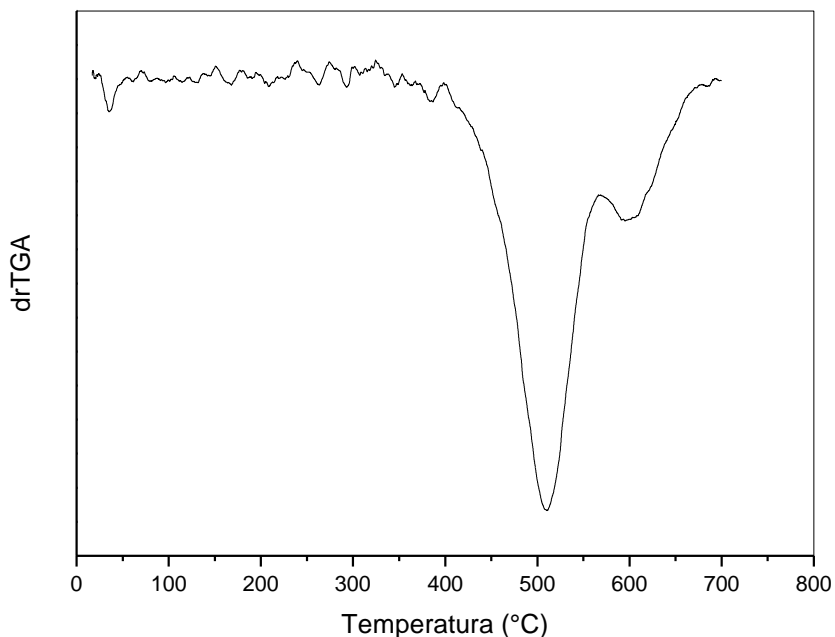
Os resultados obtidos para os catalisadores de cobalto encontram-se abaixo nas Figuras 18 e 19.

Para o catalisador com suporte comercial, houve a formação também de apenas um tipo de carbono, devido à presença de apenas um pico de perda de massa, em 513°C. Este material também é nanoestruturado, porém, menos estável do que os carbonos formados pelos catalisadores de níquel, e pode ser indicação da formação de nanofibras, pois estas se decompõem em uma temperatura menor ou nanotubos de parede múltipla com paredes menos espessas.



**Figura 18:** Análise termogravimétrica do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial

O catalisador de cobalto com suporte em esferas apresentou dois tipos de carbono, devido à presença de dois picos de perda de massa, um em 510°C e outro em 595°C, ambos nanoestruturados, e termicamente estáveis, porém, menos estáveis que o material formado pelos catalisadores de níquel. O pico em 510°C também pode ser indicação de nanofibras, ou nanotubos de paredes múltipla com paredes menos espessas. Este catalisador apresentou a formação de carbonos mais estáveis quando comparado com o catalisador comercial.



**Figura 19:** Análise termogravimétrica do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

Quanto às temperaturas nas quais ocorreram as taxas máximas de decomposição, verifica-se que estas variam ligeiramente de uma amostra para outra. Essa temperatura máxima pode ser afetada tanto pela presença de metal residual dentro ou fora dos carbonos estruturados que pode catalisar sua decomposição, quanto pela presença de defeitos na estrutura dos mesmos [33].

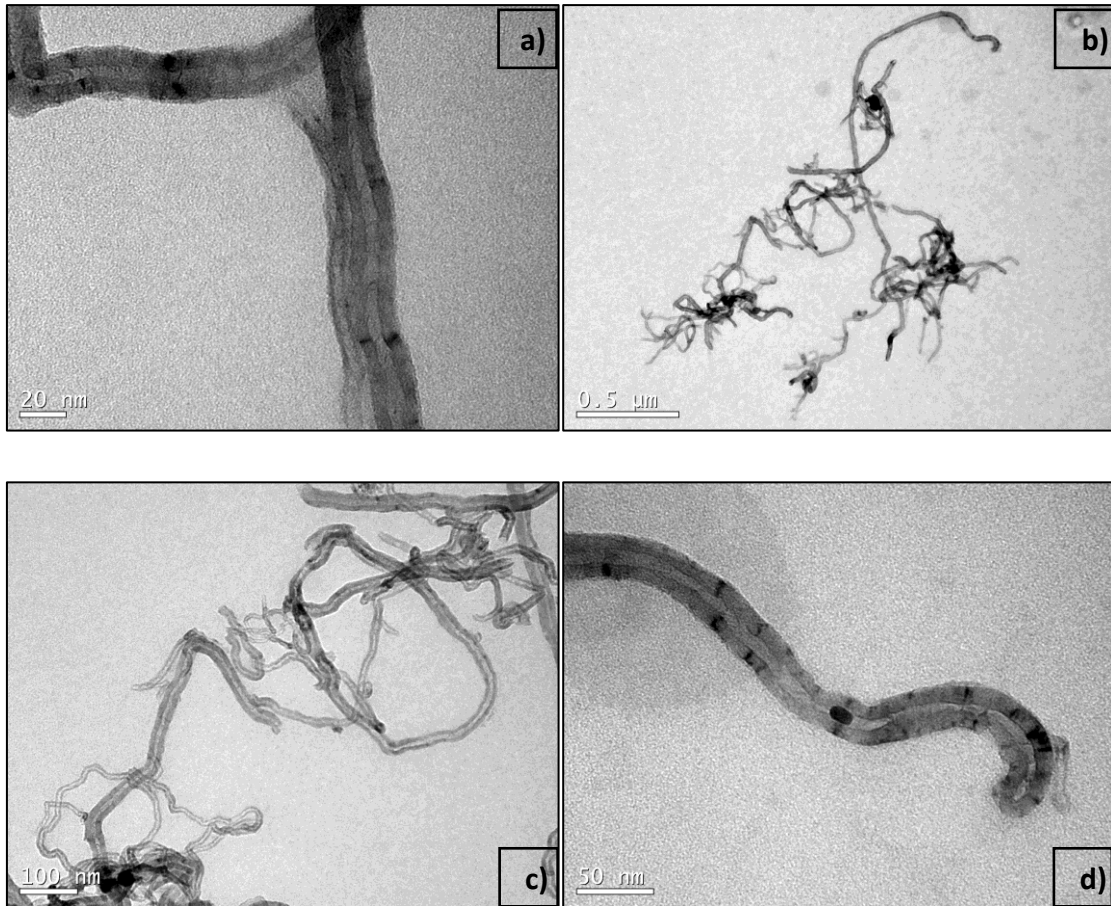
Entretanto, não é possível afirmar qual a natureza do material formado já que, nanotubos de carbono de múltiplas camadas se decompõem em temperatura próxima à das nanofibras de carbono. Verifica-se ainda a ausência de perda de massa característica de carbono amorfo, que ocorre em torno de 330°C [34].

### 5.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

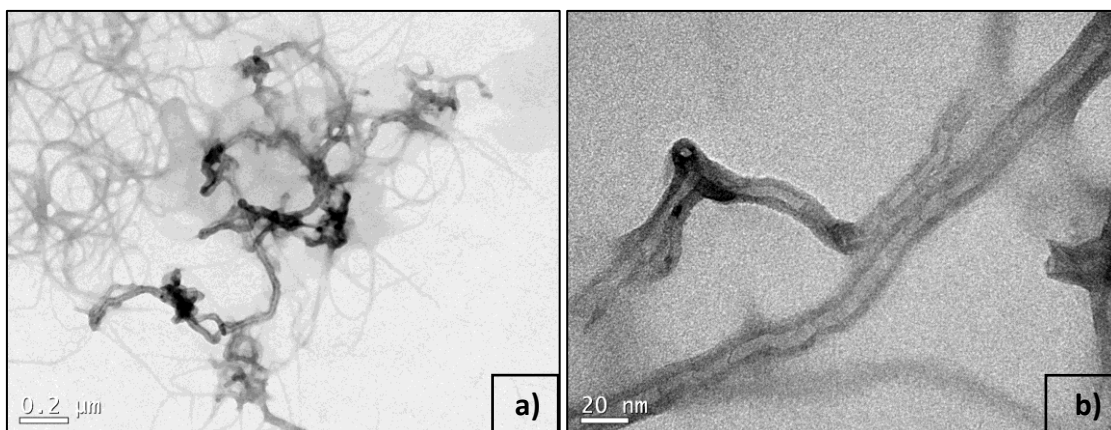
Utilizando a análise de microscopia eletrônica de transmissão é possível verificar o tipo de carbono formado após os testes catalíticos (carbono amorfo, nanotubos ou nanofibras de carbono).

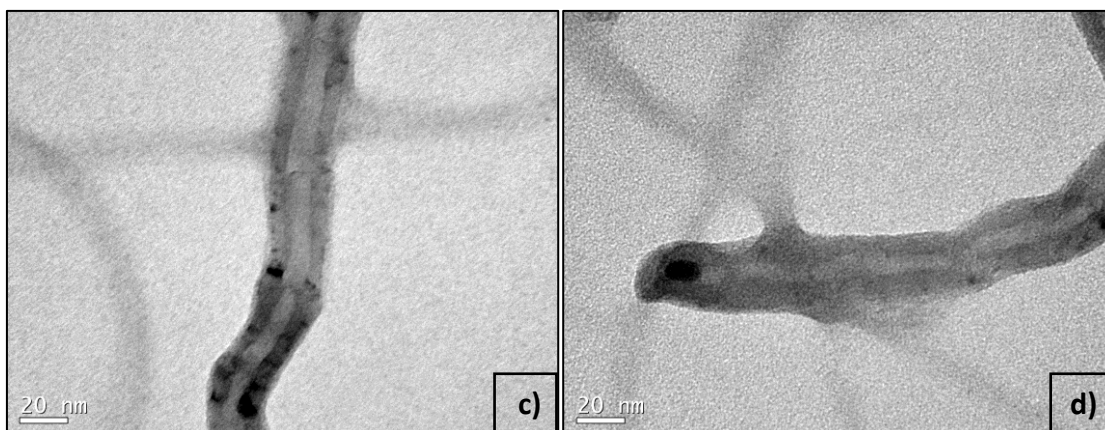
A imagem de microscopia para o catalisador de níquel com suporte comercial encontra-se na Figura 20, e a imagem para o catalisador com suporte em esferas, na Figura 21.

Pelas imagens, é possível ver que ambos os catalisadores formaram filamentos ocos, o que sugere a formação de material nanoestruturado.



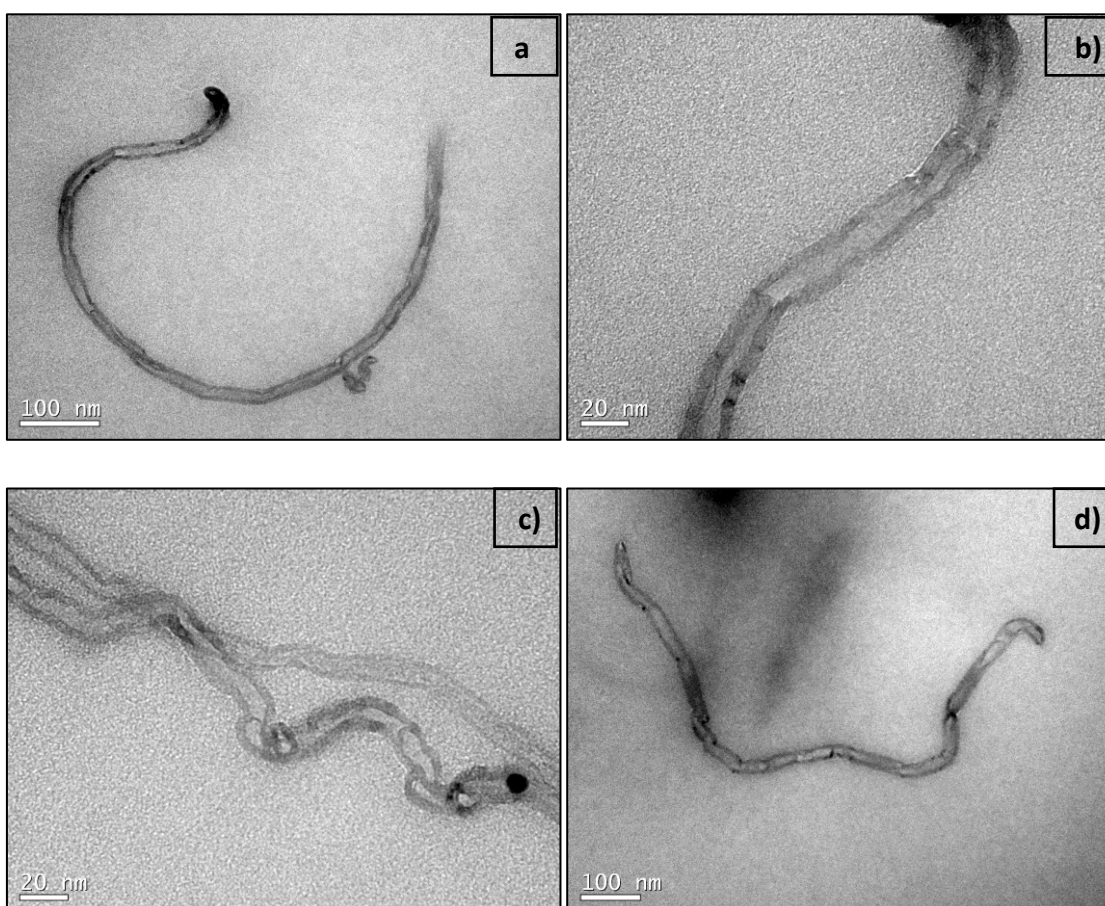
**Figura 20:** Imagens TEM do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial



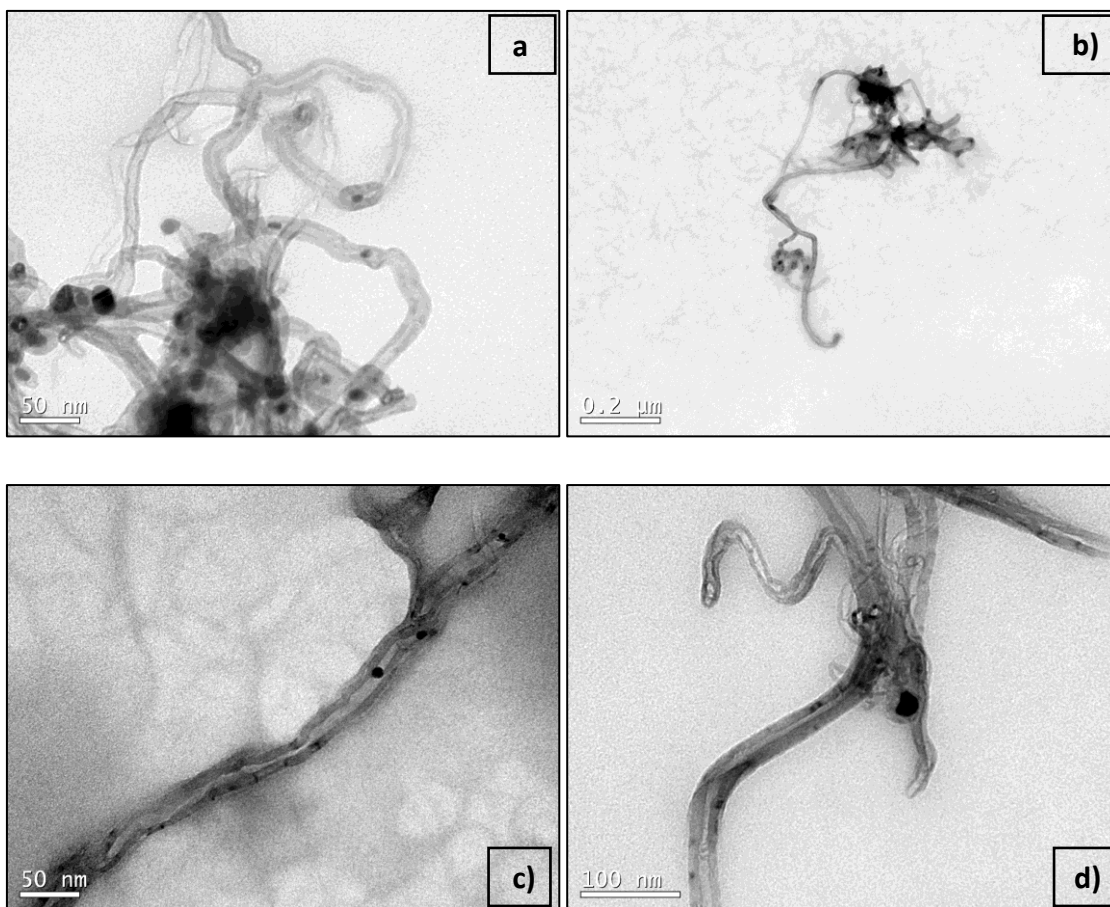


**Figura 21:** Imagens TEM do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

As imagens de microscopia para os catalisadores de cobalto encontram-se nas Figuras 22 e 23. É possível visualizar que ambos os catalisadores formaram filamentos ocos, o que sugere a formação de material nanoestruturado.



**Figura 22:** Imagens TEM do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial.



**Figura 23:** Imagens TEM do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas.

Em todas as imagens obtidas dos carbonos estruturados observou-se que as partículas metálicas encontram-se encapsuladas nas extremidades dos mesmos e não presos ao suporte. Este processo pode estar relacionado à baixa força de ligação entre suporte e metal, sendo que este último é “arrancado” no processo de crescimento dos nanotubos. A queda da atividade catalítica está estritamente relacionada com o bloqueio dos sítios ativos (metal) no interior dos tubos de carbono.

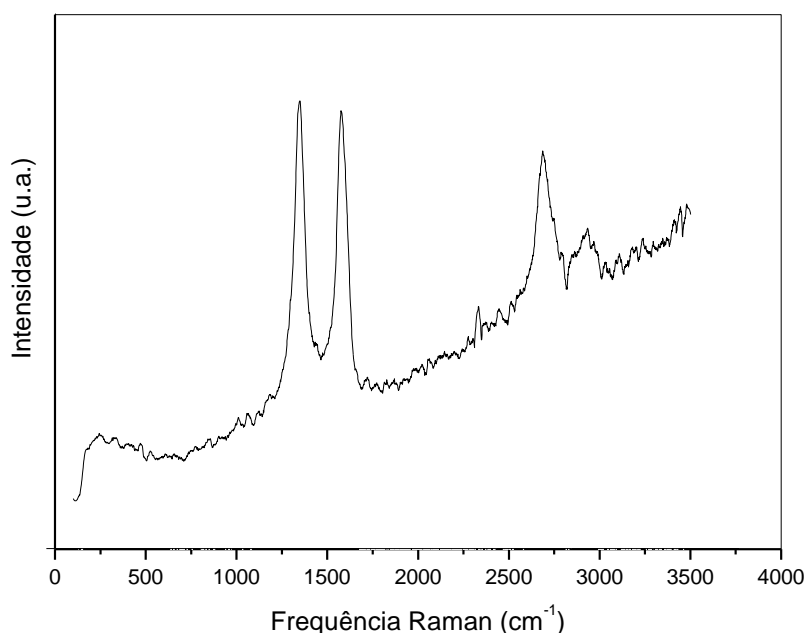
### 5.3.3 Espectroscopia Raman

Com esta análise é possível tirar conclusões sobre o tipo de carbono formado bem como verificar se os nanotubos formados são de parede simples ou parede múltipla. Pelas bandas obtidas na espectroscopia Raman também tem-se informações sobre o grau de perfeição dos nanotubos de carbono formados.

Os espectros Raman para nanotubos apresentam bandas em: baixas frequências, entre 100 e 300 cm<sup>-1</sup> chamadas bandas de respiração radial,

características de nanotubos de paredes simples,  $1590\text{ cm}^{-1}$  (banda G), e  $1350\text{ cm}^{-1}$  (banda D), a harmônica da banda D em  $2595\text{ cm}^{-1}$  (banda D'). A banda G corresponde à oscilação no plano de átomos de carbono  $\text{sp}^2$ , indicando estrutura ordenada nos nanotubos. A banda D representa as imperfeições na estrutura dos nanotubos, indicando defeitos e impurezas. Geralmente, as estruturas dos nanotubos podem ser avaliadas pela relação  $I_G/I_D$ , ou seja, a relação entre as intensidades das bandas D e G. Um grande valor de  $I_G/I_D$  significa uma estrutura relativamente perfeita e uma alta pureza [35]. Estudos prévios têm mostrado que essas bandas sofrem dispersão com a mudança do comprimento de onda da excitação laser, ou seja, as bandas variam sua posição no espectro [36].

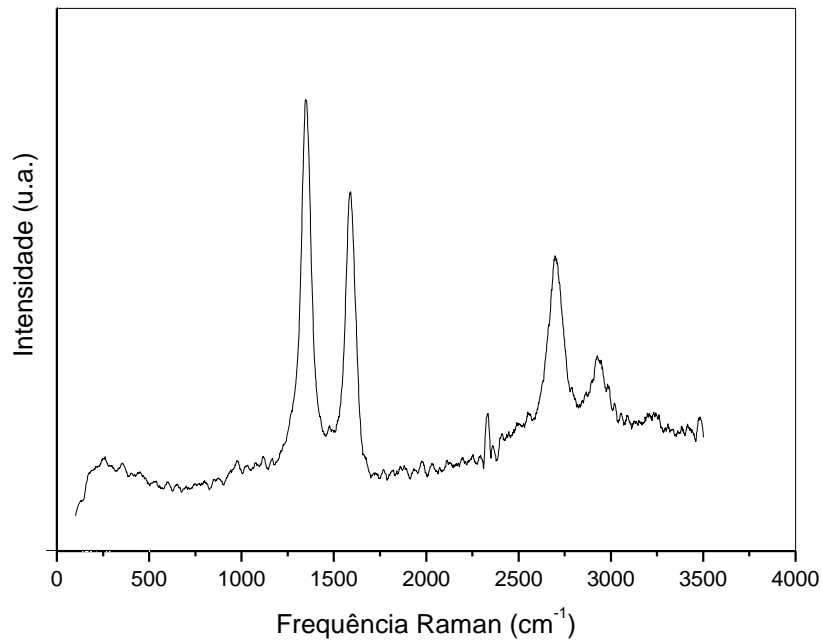
O espectro Raman para o material carbonáceo formado catalisador de níquel impregnado em suporte comercial encontra-se na Figura 24, e apresenta as seguintes bandas:  $1344\text{ cm}^{-1}$  (banda D),  $1572\text{ cm}^{-1}$  (banda G),  $2693\text{ cm}^{-1}$  (banda G') e  $2921\text{ cm}^{-1}$  (banda D'). A relação  $I_G/I_D$  foi 0,93, indicando a formação de nanotubos defeituosos.



**Figura 24:** Espectro Raman do material carbonáceo depositado sobre o catalisador  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  comercial

O espectro Raman para o material carbonáceo formado catalisador de níquel impregnado em suporte em esferas encontra-se na Figura 25, e apresenta as seguintes bandas:  $1344\text{ cm}^{-1}$  (banda D),  $1582\text{ cm}^{-1}$  (banda G),  $2703\text{ cm}^{-1}$  (banda G')

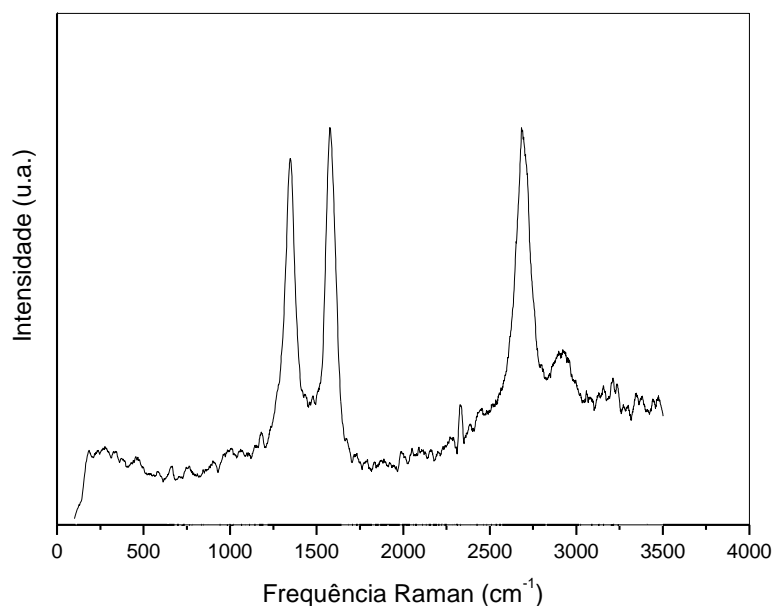
e  $2921\text{ cm}^{-1}$  (banda D'). A relação  $I_G/I_D$  foi 0,77, valor ainda menor do que o obtido para o catalisador impregnado em suporte comercial, indicando a formação de nanotubos ainda mais defeituosos.



**Figura 25:** Espectro Raman do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

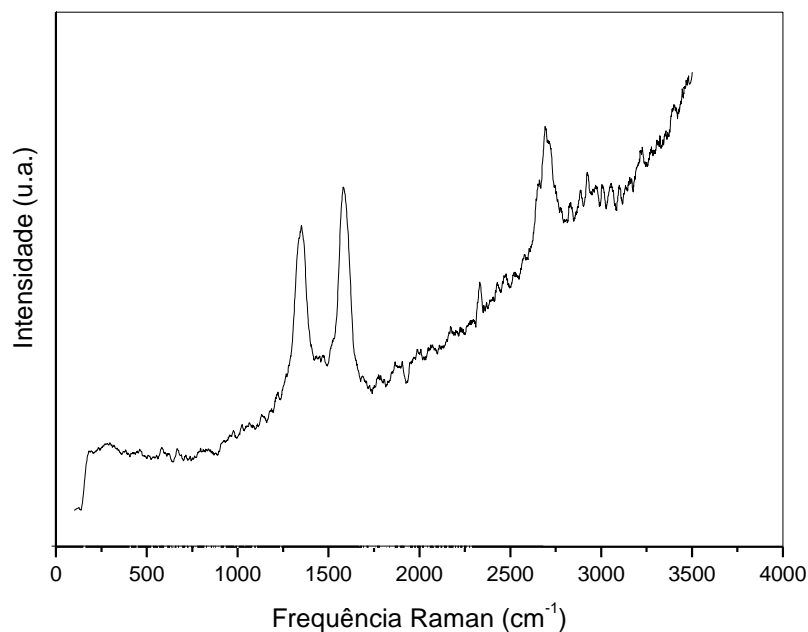
O espectro Raman para o material carbonáceo formado catalisador de cobalto impregnado em suporte comercial encontra-se na Figura 26, e apresenta as seguintes bandas:  $1344\text{ cm}^{-1}$  (banda D),  $1583\text{ cm}^{-1}$  (banda G),  $2693\text{ cm}^{-1}$  (banda G'). A relação  $I_G/I_D$  foi 1,08, valor um pouco maior do que o obtido para os catalisadores de níquel, indicando a formação de nanotubos menos impuros e sinuosos.





**Figura 26:** Espectro Raman do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial

O espectro Raman para o material carbonáceo formado catalisador de cobalto impregnado em suporte em esferas encontra-se na Figura 27, e apresenta as seguintes bandas: 1344 cm<sup>-1</sup> (banda D), 1593 cm<sup>-1</sup> (banda G), 2715 cm<sup>-1</sup> (banda G'). A relação  $I_G/I_D$  foi 1,15, valor maior do que o obtido para os catalisadores de níquel, indicando a formação de nanotubos menos impuros e sinuosos.



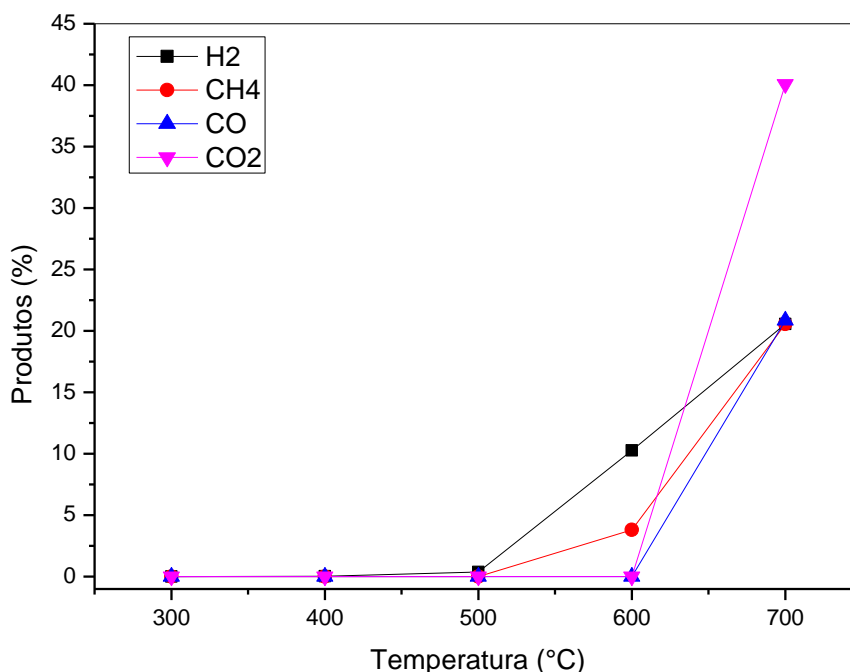
**Figura 27:** Espectro Raman do material carbonáceo depositado sobre o catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esferas

Pelos resultados apresentados nos espectros Raman, foi possível visualizar que nenhum deles apresentou a banda de respiração radial característica de nanotubos de parede simples, o que sugere a não formação destes e sim a de nanotubos de parede múltipla, ou outro tipo de carbono, como nanofibras. Estes resultados estão de acordo para os catalisadores de níquel, que apresentaram uma temperatura de perda de massa no TGA em  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , característica de nanotubos de parede múltipla, e para os catalisadores de cobalto, que apresentaram uma temperatura de perda de massa no TGA em  $\sim 500^{\circ}\text{C}$ , característica de nanofibras de carbono.

## 5.4 Caracterização dos produtos gasosos formados

### 5.4.1 Decomposição Térmica do Etanol

A Figura 28 representa a distribuição dos produtos gasosos em função da temperatura de pirólise.



**Figura 28:** Gráfico dos produtos gasosos formados durante a decomposição térmica do etanol

Como pode ser visto no gráfico acima, até a temperatura de  $400^{\circ}\text{C}$  não houve a formação de nenhum produto pela reação de decomposição térmica do etanol. Na temperatura de  $500^{\circ}\text{C}$  o H<sub>2</sub> começa a ser formado, mas sua quantidade é

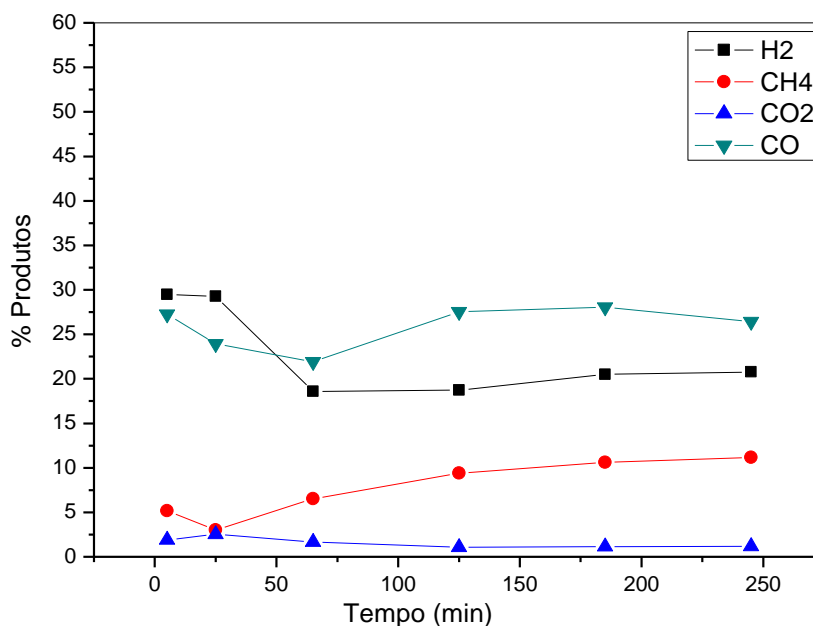
pequena, em torno de 3 %. A 600 °C a quantidade de H<sub>2</sub> formado sobe para 10% e forma-se também 8 % de metano. Na reação a 700 °C forma-se 20 % de H<sub>2</sub>, 20 % de CH<sub>4</sub>, 20 % de CO e 40 % de CO<sub>2</sub>.

De acordo com os produtos observados e a relação dos mesmos pode-se concluir que as reações que se tem maior importância durante a decomposição do etanol são:



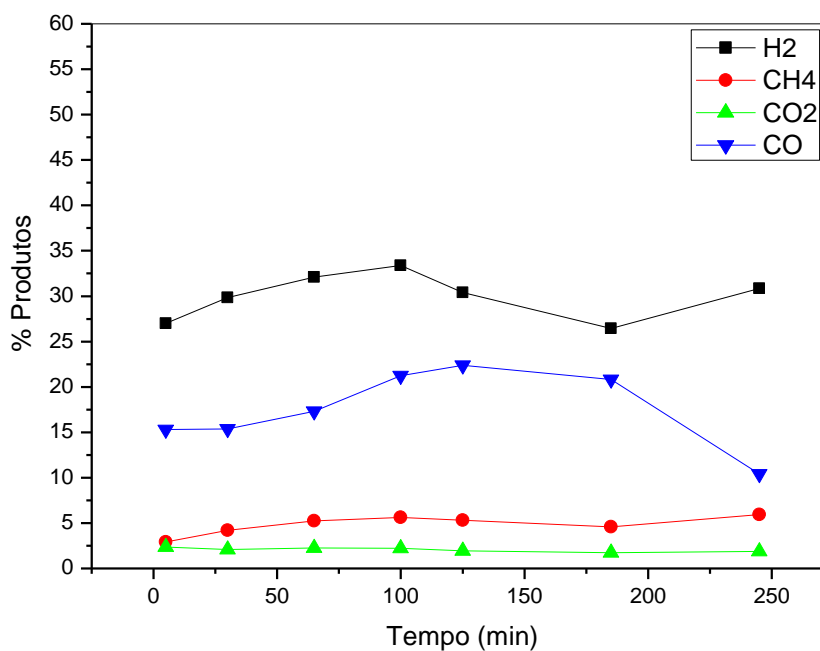
#### 5.4.2 Decomposição Catalítica do Etanol

A relação dos produtos gasosos formados para o catalisador de níquel impregnado em suporte comercial encontra-se na Figura 29. É possível visualizar que a quantidade de dióxido de carbono manteve-se praticamente inalterada e nula durante toda a reação, enquanto que a quantidade de metano aumentou significativamente. Na primeira hora de reação houve uma maior porcentagem de hidrogênio produzida, sendo que após 1 hora de reação aproximadamente, a produção de hidrogênio decaiu para quase metade da produção inicial. A produção de CO manteve-se quase inalterada, tendo apenas uma leve queda de produção no início de reação, e aumentando e mantendo-se praticamente estável nas próximas horas.



**Figura 29:** Gráfico dos produtos gasosos formados durante a decomposição catalítica do etanol utilizando o catalisador 20% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com suporte comercial

A relação de produtos gasosos formados na reação com o catalisador de cobalto impregnado com suporte comercial encontra-se na Figura 30. A produção de H<sub>2</sub> manteve-se praticamente inalterada, em torno de 30%, enquanto que a de CO teve um leve aumento, e depois uma queda brusca na sua produção. A formação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> manteve-se também praticamente inalterada, e praticamente nula.



**Figura 30:** Gráfico dos produtos gasosos formados durante a decomposição catalítica do etanol utilizando o catalisador 20% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com suporte comercial

## **6.Conclusões**

A complexação entre a quitosana e o íon alumínio, formando a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), foi confirmada através de espectroscopia no infravermelho. A fase de óxido de alumínio também foi confirmada quando o difratograma de raio-x do suporte preparado pelo método de esferas comparado com o difratograma do suporte comercial apresentaram bandas muito próximas sugerindo a mesma formação de fase para ambos. A área específica para os suportes foi praticamente a mesma, e esta diminui com a adição do metal, devido à obstrução parcial dos poros pelas partículas metálicas. Pelos perfis de TPR pode-se concluir que os catalisadores de níquel apresentaram as fases óxido de níquel, aluminato de níquel não-estequiométrico e aluminato de níquel estequiométrico para o suporte em esferas, e apenas a fase aluminato de níquel estequiométrico para o suporte comercial. Já, os catalisadores de cobalto apresentaram as fases de óxido de cobalto e aluminato de cobalto estequiométrico e não estequiométrico para ambos os suportes.

Através das análises de termogravimetria, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman foi possível concluir que todos os catalisadores foram capazes de depositar carbono nanoestrurado, sendo que os de cobalto apresentaram carbonos menos estáveis termicamente do que os de níquel. Isso sugere que os catalisadores com o níquel como metal, em reações a 700 °C produzem nanotubos de carbono, enquanto os catalisadores com o cobalto como metal, em reações a 700 °C produzem principalmente nanofibras de carbono.

O catalisador de cobalto em suporte comercial produziu aproximadamente 30% de hidrogênio em relação aos outros produtos formados, enquanto que o catalisador de níquel produziu aproximadamente 20% de hidrogênio em relação aos outros produtos formados.

## **7. Refêrencias Bibliográficas**

- [1] MIN, S.; ZHE-XUAN, M.; GUO-PING, S. et al, M. Hydrogen production from propionate in a biocatalyzed system with in-situ utilization of the electricity generated from a microbial fuel cell. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v.64, p.378-382, 2010.
- [2] DE BRUIJN, F. The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. *Green Chemistry*, v.7, p.132-150, 2005.
- [3] WENDT, H.; GÖTZ, M.; LINARDI, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, v.23, p.538, 2000.
- [4] BOUDGHENE STAMBOULI, A.; TRAVERSA, E. Fuel cells, an alternative to standard sources of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.6, p. 297, 2002.
- [5] GHENCIU, A. F. Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v.6, p. 389-399, 2002.
- [6] IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, v.56, p. 354, 1991.
- [7] CIOLA, R.; Fundamentos da Catálise. Editora Moderna, São Paulo, 1981.
- [8] FIGUEIREDO, J. L.; RAMÔA, F. R.; Catálise Heterogênea. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [9] Instituto Brasileiro de Petróleo. Manual de Catálise. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1984.
- [10] HÖLDERICH, W. F.; ROSËLER, J.; HEITMANN, G.; LIEBENS, A. T. The use of zeolites in the synthesis of fine and intermediate chemicals. *Catalysis Today*, v.37, p. 353-366, 1997.
- [11] VELOSO, C. O.; MONTEIRO, J. L. F. Aplicações da catálise básica à química fina. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Angra dos reis – RJ, v.2, p. 1168, 2003.
- [12] HATTORI, H. Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*, v.222, p. 247-259, 2001.
- [13] DUPONT, J. A catálise no Brasil nos últimos 25 anos: uma história de sucesso. *Química Nova*, v. 25, supl. 1, p. 12-13, 2002.
- [14] LI, W.; WANG, H.; REN, Z.; WANG, G.; BAI, J. Co-production of hydrogen and multi-wall carbon nanotubes from ethanol decomposition over Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.84, p. 433-439, 2008.

- [15] JEONG, N.; LEE, J. Growth filamentous carbon by decomposition of ethanol on nickel foam: Influence of synthesis conditions and catalytic nanoparticles on growth yield and mechanism. *Journal of Catalysis*, v.260, p. 217-226, 2008.
- [16] WANG, G.; WANG, H.; TANG, Z.; LI, W.; BAI, J. Simultaneous production of hydrogen and multi-walled carbon nanotubes by ethanol decomposition over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.88, p. 142-151, 2009.
- [17] LI, Z. H.; WANG, M.; ZHU, H. B.; SHANG, X. F.; XU, Y. B. The influence of ethanol on the growth and structure of carbon nanotubes. *Inorganic Materials*, v. 43 n° 2, p. 138-142, 2007.
- [18] ZHENG, L.; LIAO, X.; ZHU, Y.T. Parametric study of carbon nanotube growth via cobalt-catalyzed ethanol decomposition. *Materials Letters*, v.60, p. 1968-1972, 2006.
- [19] MOSTAFA, S.; CROY, J. R.; HEINRICH, H.; CUENYA, B. R. Catalytic decomposition of alcohols over size-selected Pt nanoparticles supported on ZrO<sub>2</sub>: A study of activity, selectivity, and stability. *Applied Catalysis A: General*, v.366, p. 353-362, 2009.
- [20] KAKEHI, K., NODA, S.; CHIASHI, S.; MARUYAMA, S. Supported Ni catalysts from nominal monolayer grow single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physical Letters*, v.428, p. 381-385, 2006.
- [21] FAJARDO, H. V.; MARTINS, A. O.; DE ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Materials Letters*, v.59, p.3963 - 3967, 2005.
- [22] BRAGA, T.P.; GOMES, E. C. C.; SOUSA, A. F.; CARREÑO, N. L. V.; LONGHINOTTI, E.; VALENTINE, A.; Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 355, p. 860–866, 2009.
- [23] SANIGER, J. M., Al-O infrared vibrational frequencies of Y-alumina, *Materials Letters*; v. 22, p. 109-113, 1995.
- [24] SHENGHUA, H.; MINGWEI, X.; CHEN, H.; JIANYI, S.; The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of aromatic rings over the supported nickel catalysts. *Chemical Engineering Journal*, v.162, p.371–379, 2010.
- [25] ALMEIDA, R.M.; FAJARDO, H.V.; MEZALIRA, D.Z.; NUERNBERG, G.B.; NODA, L.K.; PROBST, L.F.; 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*, v.259, p.328–335, 2006.
- [26] ZHANG, Y.; XIONG, H.; LIEW, K.; LI, JINLIN.; Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.237, p.172–181, 2005.

- [27] DONG, WEN-SHENG; ROH, HYUN-SEOG; JUN, KI-WON; PARK, SANG-EON; OH, YOUNG-SAM. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*, v. 226, p. 63-72, 2002.
- [28] MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor de Etanol Utilizando Catalisadores Cu/Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Química Nova*, v. 30, n. 2, p. 339-345, 2007.
- [29] VOS, B.; POELS, E.; BLIEK, A. Impact of calcination conditions on the structure of alumina-supported nickel particles. *Journal of Catalysis*, v.198, p.77, 2000.
- [30] LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y.; SHEN, S. Mechanistic investigations on the partial oxidation of methane to synthesis gas over a nickel-on-alumina catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v.174, p.121, 1998.
- [31] SANTOS, R. K. S.; BATISTA, M. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M.; Efeito do Teor Metálico em Catalisadores Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. *Química Nova*, v.28, n 4, p.587-590, 2005.
- [32] TANG, S.; JI, L.; ZENG, H.C.; LIN, J.; TAN, K. L. CO<sub>2</sub> reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from organometallic precursors. *Journal of Catalysis*, v.194, n.2, p.424-430, 2000.
- [33] SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., "Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis", *Applied Catalysis A: General*, v. 253 p. 337, 2003.
- [34] KITIYANAN, B., ALVAREZ, W.E., HARWELL, J.H., RESASCO, D.E., "Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts", *Chemical Physics Letters*, v. 317, p. 497-503, 2000.
- [35] LI, W.; ZHANG, H.; WANG, C.; ZHANG, Y.; XU, L.; ZHU, K.; XIE, S., "Raman characterization of aligned carbon nanotubes produced by thermal decomposition of hydrocarbon vapor". *Applied Physics Letters*. v.70, p.2684, 1997.
- [36] LOBO, A. O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E.F.; TRAVA-AIROLDI, V.J.; CORAT, E.J. "Caracterização De Materiais Carbonosos Por Espectroscopia Raman", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.