

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Giselle De Boit Nuernberg

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
DE Ni SUPORTADO EM ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ UTILIZADOS NA
REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO METANO PARA
OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE CARBONO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst

Co-orientador: Prof. Dr. Neftalí Lenin Villarreal Carreño

Florianópolis
2011

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

N964p Nuernberg, Giselle de Boit
Preparação e caracterização de catalisadores de Ni suportado em espinélio MgAl₂O₄ utilizados na reação de decomposição do metano para obtenção de hidrogênio e nanotubos de carbono [tese] / Giselle De Boit Nuernberg ; orientador, Luiz Fernando Dias Probst. - Florianópolis, SC, 2011.
172 p.: il., grafs., tabs.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências e apêndices

1. Química. 2. Catálise heterogênea. 3. Hidrogênio. 4. Nanotubos de Carbono. 5. Decomposição química. 6. Metano. I. Probst, Luiz Fernando Dias. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Giselle De Boit Nuernberg

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE Ni SUPORTADO EM ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ UTILIZADOS NA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO METANO PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE CARBONO

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 29 de Setembro de 2011.

Prof. Dr. Almir Spinelli.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof., Dr. Luiz F. D. Probst, Prof.,
Orientador (UFSC)

Dr. Neftali L.V. Carreño,
Co-Orientador (UFPEL/RS)

Prof., Dr. Humberto V. Fajardo,
(UFOP/MG)

Prof., Dr. Edson L. Foletto,
(UFSC)

Prof., Dr. Bruno Szpoganicz,
(UFSC)

Prof.^a, Dr.^a Cristiane Luiza Jost,
(UFSC)

Prof., Dr. Valfredo Tadeu de Fávere,
(UFSC)

Dedico esse trabalho aos meus pais, **Ademar** e **Lorena**, à minha irmã **Jéssica** e ao meu marido **Marcelo**, com todo meu amor, gratidão, admiração e carinho.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais Ademar e Lorena, minha irmã Jéssica e minha família, obrigado por estarem em minha vida, vocês moram em meu coração.

Ao meu marido Marcelo, pelo seu amor, carinho, atenção, dedicação e principalmente paciência.

Ao Prof. Dr. Luiz Probst, pela orientação sempre com liberdade e respeito, com sugestões e encaminhamentos precisos durante a realização do trabalho.

Ao Prof. Dr. Neftalí Carreño, pela orientação e conhecimentos transmitidos, além da ajuda para a realização das análises.

Aos membros da banca examinadora pela disposição em analisar e contribuir com este trabalho. Em especial ao relator, Dr. Edson Foletto, que foi o precursor de tudo isto, além da ajuda nas discussões das análises.

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Maduro Campos (DF-UFSC - LDRX) pelas análises de raios-X, Dr. Alexandre Lago (ECM-Labmat) pelas análises Raman e ao Dr. Humberto Vieira Fajardo (DQ-UFOP), pelo auxílio nas análises para caracterização dos catalisadores e pelo valioso conhecimento transmitido durante a realização deste trabalho.

Ao doutorando Eduardo de Almeida Isoppo (LCME-UFSC), pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, a Marli da Silveira Soldi pelas análises de ATG, ao doutorando Ismael pela ajuda na determinação da massa molar da quitosana, e ao IC Gian (UFPEL) pelas análises de DRX.

Aos amigos do LABOCATH pela amizade, companheirismo e por proporcionarem momentos agradáveis no laboratório.

Aos meus queridos amigos de Floripa, que na verdade estão espalhados pelo mundo, e se encaminhando na vida. Tenho a certeza de que posso contar com vocês sempre, independentemente de qualquer coisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, pela oportunidade de realização desse trabalho, e ao conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos secretários Graça e Jadir, da Pós-Graduação da UFSC, pelo atendimento realizado sempre com muito carinho e atenção.

Enfim, para todos os que participaram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova ideia, jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de catalisadores compostos por uma fase ativa contendo Ni suportado em espinélio MgAl_2O_4 preparado por dois métodos: o sol-gel, já descrito na literatura, e de complexação metal-quitosana, desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa – LABOCATH. Em ambos os métodos a fase ativa foi adicionada através do método de impregnação úmida. Em alguns dos catalisadores foi adicionado a platina (Pt) como promotor. Os catalisadores obtidos foram empregados na reação de decomposição do CH_4 para produção de H_2 e de materiais carbonáceos de alto valor agregado como os NTCs. Os suportes (MgAl_2O_4) e catalisadores ($\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ e $\text{Pt-Ni/MgAl}_2\text{O}_4$) foram caracterizados morfológicamente, e o comportamento dos catalisadores foi avaliado em diferentes condições operacionais, tais como razão molar ($\text{N}_2:\text{CH}_4$), temperatura reacional, tempo e temperatura de redução. Os materiais carbonáceos formados após os testes catalíticos também foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (ATG), Espectroscopia Raman e Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET). Os dois métodos de preparação do suporte apresentaram a formação do espinélio MgAl_2O_4 , sendo que no suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana, esta fase foi obtida a uma temperatura de calcinação menor ($500\text{ }^\circ\text{C}$) que a obtida pelo método sol-gel ($700\text{ }^\circ\text{C}$). Os suportes preparados pelos dois métodos apresentaram características morfológicas semelhantes. Os resultados indicaram que todos os catalisadores utilizados, foram ativos na reação de decomposição do CH_4 para a produção de H_2 ; que o comportamento catalítico é dependente da condição operacional empregada; que o catalisador de $20\%\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ apresentou maior estabilidade nesta reação; que os catalisadores de Ni apresentaram maior média de atividade e de tempo de reação que os catalisadores contendo Pt, porém os catalisadores com Pt apresentaram NTCs de melhor qualidade. Pode-se destacar que todos os catalisadores testados mostraram-se eficientes para a produção de H_2 quando comparados aos resultados observados na revisão bibliográfica realizada. Paralelamente estes catalisadores promoveram a formação de materiais carbonáceos de alto valor agregado como os NTCs, e com alto grau de grafitação. Observou-se que a qualidade dos NTCs está intimamente ligada ao menor tempo de atividade do catalisador, uma vez que materiais com uma estrutura mais organizada bloqueiam mais rapidamente os sítios ativos e danificam a estrutura granular do catalisador, o que resulta em uma desativação mais rápida.

Palavras-chave: Catálise heterôgenea, Hidrogênio, Nanotubos de carbono, Decomposição do metano.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of catalysts comprised of a Ni active phase supported on MgAl_2O_4 spinel prepared by two methods: the sol-gel, already described in the literature, and the metal chitosan complex, developed by our research group – LABOCATH. Both methods had the active phase added by humid impregnation. Some of the catalysts had Pt added as a promoter. The obtained catalysts were used in the methane decomposition reaction in order to produce H_2 and carbonaceous material with high value added as the CNTs. The supports (MgAl_2O_4) and the catalysts ($\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{Pt-Ni/MgAl}_2\text{O}_4$) were morphologic characterized and the catalysts behavior evaluated as a function of different operational conditions, such as molar ratio ($\text{N}_2:\text{CH}_4$), reaction temperature, reduction time and temperature. The obtained carbonaceous materials after the catalytic tests were also characterized by Termogravimetric Analysis (TGA), Raman Spectroscopy, Scanning and Transmission Electronic Microscopies (SEM and TEM). The spinel MgAl_2O_4 was obtained by both preparation methods, however the support prepared by metal chitosan complex was reached at a lower calcination temperature ($500\text{ }^\circ\text{C}$) than the one by sol-gel method ($700\text{ }^\circ\text{C}$). All supports presented similar morphologic characteristics. The results showed that all catalysts were active at methane decomposition reaction to produce H_2 ; the catalytic behavior was dependent on the operational condition; the catalyst 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 showed the highest stability in this reaction; the Ni catalysts presented the higher average activity and reaction time than the Pt catalysts, however the Pt catalysts produced better quality CNTs. All tested catalysts showed to be efficient to produce H_2 when compared to the results observed in the literature review. At the same time, these catalysts promoted the formation of CNTs with high graphitization grade. It was observed that the quality of CNTs is closely linked to the lower activity time of the catalyst, since materials with a more organized structure block more quickly the active site and damage the granular structure of the catalyst, leading to a faster deactivation.

Keywords: Heterogeneous catalysis. Hydrogen. Carbon nanotubes. Methane decomposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis.	6
Figura 2. Curva Volcano. Adaptado da referência 35.	8
Figura 3. Possíveis sítios de complexação da quitosana.	12
Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de crescimento do tipo ponta (<i>tip growth</i>) e base (<i>base growth</i>) de NTC. A IMS tem influência no mecanismo de crescimento dos NTCs. ¹⁰ Reproduzido com permissão da Elsevier.	14
Figura 5. Formas alotrópicas do carbono: (a) grafeno, (b) grafite, (c) fulereno, (d) diamante, (e) amorfo e (f) nanotubo.	19
Figura 6. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono (a) nanotubo de carbono de parede simples e (b) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.	20
Figura 7. Estrutura esquemática de (a) nanotubos de carbono (NTCs) e (b) nanofibras de carbono (NFCs). α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamental e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono. ⁷³ Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.	21
Figura 8. Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo (a) espinha de peixe e (b) bambu. Figura retirada da referência 73. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.	22
Figura 9. Representação esquemática da síntese utilizada para obtenção do suporte preparado pelo método sol-gel.	30
Figura 10. Representação esquemática dos equipamentos e da síntese utilizada para obtenção do suporte de complexação metal-quitosana. ...	32
Figura 11. Micrografias de MEV das esferas formadas (a) antes do processo de calcinação e (b) após o processo de calcinação. ⁶²	33
Figura 12. Fluxograma do método de impregnação úmida.	34
Figura 13. Representação do esquema da linha da reação de decomposição do CH ₄	37
Figura 14. Representação do cromatograma utilizado no cálculo de conversão do metano (CH ₄ %).	38
Figura 15. Isotermas (Volume do gás adsorvido (cm ³ .g ⁻¹) versus Pressão Relativa (P/P ₀)) do tipo I ao tipo VI. Classificação segundo a IUPAC.	41
Figura 16. Perfil do espectro Raman de nanotubos de carbono. Reproduzido com permissão da Elsevier.	45
Figura 17. Difrátogramas do precursor e das amostras calcinadas nas temperaturas de 600 a 1100 °C.	48

Figura 18. Tamanho do cristalito do espinélio (pó) como uma função da temperatura de calcinação.....	49
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H da quitosana em D ₂ O/HCl a 70 °C. Ao lado, a fórmula estrutural do anel glicopiranosídico e a unidade de repetição monomérica da quitosana. ⁹¹	50
Figura 20. Espectros de IV da quitosana (a) e do complexo quitosana-Mg-Al (b), antes da etapa de calcinação.	51
Figura 21. Difrátogramas do suporte calcinado nas temperaturas de 500 a 1100 °C.	52
Figura 22. Análise TG do complexo quitosana-Mg-Al (a) e da quitosana (b) antes da etapa de calcinação.....	53
Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ : curvas de (■) adsorção e (●) dessorção das amostras com o suporte preparado pelo método sol-gel.....	55
Figura 24. Curvas de distribuição de volume de poros utilizando o cálculo BJH a partir das isotermas de adsorção das amostras (●) MgAl ₂ O ₄ SG#500, (★) MgAl ₂ O ₄ SG#1100, (▲) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, (■) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, com o suporte preparado pelo método sol-gel.	56
Figura 25. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ : curvas de (■) adsorção e (●) dessorção para as amostras com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.	57
Figura 26. Curvas de distribuição de volume de poros utilizando o cálculo BJH a partir das isotermas de adsorção das amostras (▲)MgAl ₂ O ₄ E#500, (★) MgAl ₂ O ₄ E#1100, (●) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, (■) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.	58
Figura 27. Difrátograma de raios-X para os catalisadores (a) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG, (b) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E, (c) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E e (d) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG calcinados a 700 °C.	60
Figura 28. Perfil de RTP dos catalisadores (a) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG, (b) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E, (c) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E calcinados a 700°C.	61
Figura 29. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, a 550 °C, com razões molares de N ₂ :CH ₄ : (■) 7:1, (●) 1:1 and (▲) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.	64
Figura 30. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700 a 550 °C e razão molar de N ₂ :CH ₄ de 7:1.	

Condições da etapa de redução: (■)700/1 h, (★)700°C /3 h, (●)550 °C/1 h e (▲)550 °C/3h.....	66
Figura 31. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, a 550 °C, com razões molares de N ₂ :CH ₄ : (■) 7:1, (●) 1:1 and (▲) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.	68
Figura 32. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700 na temperatura de redução de 700°C e razão molar N ₂ :CH ₄ de 7:1. Condições da temperatura reacional e do tempo de redução: (■)550 °C e 1 h, (★) 550 °C e 2 h, (●) 700 °C e 1 h e (▲) 700 °C e 2 h.....	69
Figura 33. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700 a uma temperatura reacional de 550°C e razão molar de N ₂ :CH ₄ de 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C /1 h, (▲) 700 °C /2h, (●) 550 °C/1 h e (★) 550 °C/2 h.	71
Figura 34. Decomposição do metano sobre catalisadores 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ #700 a 550 °C, com razões molares de N ₂ :CH ₄ : (■) 7:1, (●) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.....	73
Figura 35. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700 na temperatura de redução de 700 °C/1h e razão molar de N ₂ :CH ₄ 7:1. Condições da temperatura reacional: (■) 550 °C e (●) 700 °C.	74
Figura 36. Decomposição do metano sobre catalisadores 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ #700 a 550°C e razão molar de N ₂ :CH ₄ de 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C/1 h, (●) 700 °C/3 h.....	75
Figura 37. Decomposição do Metano sobre o catalisador 0,1%-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700 a 550 °C com razões molares N ₂ :CH ₄ de: (■) 7:1, (●) 1:1 e (▲) 1:3. Temperatura de redução: 700 °C/1h.	76
Figura 38. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700 na temperatura de redução de 700 °C e razão molar de N ₂ :CH ₄ 7:1. Condições da temperatura reacional e tempo de redução: (■) 550 °C e 1 h, (▲) 550 °C e 2 h, (●) 700 °C e 1 h e (★) 700 °C e 2 h.....	77
Figura 39. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700 na temperatura reacional de 550 °C e razão molar de N ₂ :CH ₄ 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C /1 h, (▲) 700 °C /2 h, (●) 550 °C/1 h e (★) 550 °C/2 h.	79
Figura 40. Conversão do CH ₄ (%) em função de W/F para os catalisadores (■) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, (▣) 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, (⊞) 0,1%-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700 e (■) 0,1%-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700.	80

Figura 41. Espectro Raman do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a decomposição do metano a 550 °C. Condições operacionais: a) N₂:CH₄ = 1:3, reduzido a 700°C/1h, b) N₂:CH₄ = 7:1, reduzido a 700 °C /1h, c) N₂:CH₄ = 7:1, reduzido a 550 °C/1h e d) N₂:CH₄ = 1:1, reduzido a 700 °C/1h..... 82

Figura 42. Espectro Raman do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 após a decomposição do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/2h, (b) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 1:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/2 h, (e) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h, (f) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C/1 h e (g) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h..... 84

Figura 43. Espectro Raman do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a decomposição do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/3h, (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1h, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C /1h e (d) N₂: CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1h..... 86

Figura 44. Espectro Raman da amostra 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 após a decomposição catalítica do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C/1 h. 88

Figura 45. Análise TG da amostra 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a reação de decomposição do CH₄. Condições operacionais: N₂:CH₄= 1:1, redução a 700 °C/1h e reação a 550 °C. 90

Figura 46. Imagens MEV da superfície do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, (a) antes do teste catalítico e (b) N₂:CH₄ = 7:1 e redução a 550 °C/1h (c) N₂:CH₄ = 7:1 e redução a 700 °C/1h e imagens MET do mesmo catalisador (d) N₂:CH₄ = 7:1, redução a 700 °C/1h, (e) N₂:CH₄ = 1:1 e redução a 700 °C/1h e (f) N₂:CH₄ = 7:1 e redução a 550 °C/1h, após a reação de decomposição do CH₄ a 550 °C. 95

Figura 47. Imagens MEV da superfície do catalisador 20%-Ni/MgAl₂O₄E#700, (a) antes do teste catalítico e (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e imagens MET do mesmo catalisador, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (d) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (e) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h e (f) N₂:CH₄ = 7:1, reação a

550 °C e redução a 700 °C/2 h, após a reação de decomposição do CH₄.

..... 97

Figura 48. Imagens MEV da superfície do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700: (a) antes do teste catalítico e (b) N₂:CH₄ = 1:3, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h e imagens MET do mesmo catalisador, (c) e (d) N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (e) N₂:CH₄ = 1:3, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (f) N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 700 °C e redução a 700 °C/3 h, após a reação de decomposição do CH₄.

..... 98

Figura 49. Imagens MET da superfície do catalisador 0,1%Pt-15%-Ni/MgAl₂O₄E#700 após a reação de decomposição do CH₄: (a) e (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h.

..... 100

Figura 50. Tempo médio da atividade catalítica dos catalisadores (a) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, (b) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, (c) 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 e (d) 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 em função do grau de grafitação médio (I_D/I_G) das amostras obtidas após a reação de decomposição do CH₄.

..... 101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro (IUPAC).....	42
Tabela 2. Valores das áreas superficiais, do volume e diâmetro médio de poros das amostras obtidas pelo método sol-gel.	54
Tabela 3. Valores das áreas superficiais e do volume de poros das amostras obtidas pelo método de complexação metal-quitosana.....	56
Tabela 4. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (Figura 41) para o catalisador 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais. Temperatura reacional: 550°C.	83
Tabela 5. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman para o catalisador 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.	85
Tabela 6. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (Erro! Fonte de referência não encontrada.) para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.	87
Tabela 7. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (Figura 44) para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.	88
Tabela 8. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.	91
Tabela 9. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.	92
Tabela 10. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.....	93
Tabela 11. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura de taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl ₂ O ₄ E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.....	94

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ATG	Análise Termogravimétrica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret, Joyer e Halenda
C α	Carbono Monoatômico
C β	Carbono Menos Reativo que C α
DRX	Difratometria de Raios-X
GD	Grau de Desacetilação
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LABOCATH	Laboratório de Catálise Heterogênea
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTCs	Nanotubos de Carbono
DCM	Decomposição Catalítica do Metano
RBM	Modos de Respiração Radial
IV	Espectroscopia de Infravermelho
RVM	Reforma a Vapor do Metano
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TG	Termogravimétrica
GEE	Gases do Efeito Estufa
GSAS	Single Crystal and Powder Diffraction
RMN 1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
EIA	Energy Information Administration
IMS	Interação Metal-Suporte
RTP	Redução em Temperatura Programada
XPS	Espectroscopia de Fotoemissão de Elétrons
NTCPs	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
NTCPMs	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NFCs	Nanofibras de Carbono
ϕ	Diâmetro
h	Viscosidade Intrínseca
M	Massa Molar Média
V _p	Volume de Poros
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
S	Suporte
MP	Método de Preparação
SG	Sol-Gel
E	Complexação Metal-Quitossana
T	Temperatura de Calcinação
X	Teor Metálico
M	Metal
R:M	Razão Molar
W/F	Razão entre a Massa de Catalisador e Fluxo Molar do Reagente
I _D /I _G	Razão entre as Intensidades das Bandas D e G
T _{Red}	Temperatura de Redução
T _R	Temperatura Reacional

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	CATÁLISE	4
2.1.1.	EFEITO DO METAL	7
2.1.2.	EFEITO DO SUPORTE	8
2.1.3.	PREPARAÇÃO DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$	10
2.1.3.1	MÉTODO SOL-GEL	11
2.1.3.2	MÉTODO COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	11
2.1.4.	EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES	12
2.1.5.	INTERAÇÃO ENTRE METAL E SUPORTE (IMS)	13
2.1.6.	DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	15
2.1.6.1	SINTERIZAÇÃO	15
2.1.6.2	FORMAÇÃO DE COQUE	16
2.1.7.	REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	17
2.2.	NANOTUBOS DE CARBONO	18
2.3.	DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO CH_4 PARA PRODUÇÃO DE H_2	23
3.	OBJETIVOS	29
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1.	PREPARAÇÃO DOS SUPORTES	30
4.1.1.	PREPARAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO SOL-GEL	30
4.1.2.	PREPARAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	31
4.2.	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	33
4.2.1.	DEPOSIÇÃO DO METAL SOBRE O SUPORTE	33
4.2.2.	CATALISADOR 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO SOL-GEL	34
4.2.3.	CATALISADOR 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO SOL-GEL	34
4.2.4.	CATALISADOR 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	35
4.2.5.	CATALISADOR 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	36
4.3.	TESTES CATALÍTICOS	36
4.4.	CARACTERIZAÇÃO	38
4.4.1.	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN 1H)	39
4.4.2.	MÉTODO VISCOSIMÉTRICO	40
4.4.3.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)	40
4.4.4.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N_2	41
4.4.5.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	42
4.4.6.	REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)	43
4.4.7.	ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (ATG)	43
4.4.8.	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	44
4.4.9.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	45

4.4.10.	MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET)	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL	48
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	49
5.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 20%Ni E 0,1%Pt-15%Ni PELOS MÉTODOS SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	54
5.4	TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	63
5.4.1	CATALISADOR 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL	63
5.4.2	CATALISADOR 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	67
5.5	TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	72
5.5.1	CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL	72
5.5.2	CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	76
5.6	CONCLUSÕES PARCIAIS DOS TESTES CATALÍTICOS	81
5.7	CARACTERIZAÇÃO PÓS-TESTE CATALÍTICO PARA OS CATALISADORES 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ E 0,1%Pt-15%Ni/ $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA	82
5.8	CONCLUSÕES PARCIAIS DAS CARACTERIZAÇÕES PÓS-TESTE	102
6.	CONCLUSÕES	104
7.	PERSPECTIVAS	108
8.	REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE 1	Método viscosimétrico (massa molar quitosana)	123
APÊNDICE 2	Tabela de atividade e caracterização dos catalisadores	127

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios impostos pelo aumento contínuo da população global e do desenvolvimento econômico é disponibilizar mais energia sem aumentar a emissão de gases poluentes do efeito estufa (GEE). Um aumento dramático nas concentrações de CO₂, CH₄ e NO_x, diminuição do pH da superfície dos oceanos e aumento da temperatura atmosférica mostram que a atividade humana afeta o sistema geoquímico em uma escala global. As principais fontes de emissão de GEE são devido à queima de combustíveis fósseis para produção de calor, eletricidade, transportes e fins industriais. Início da parte textual do trabalho.^{1,2}

Uma alternativa imediata e bastante atrativa que já vem sendo implementada em muitos países com o intuito de reduzir a taxa de crescimento dos teores de GEE na atmosfera, é a substituição destes combustíveis fósseis mais poluentes por outros menos poluentes, como o gás natural. O mercado para o gás natural teve um rápido crescimento nos últimos anos devido ao aumento da demanda energética, sendo projetado um avanço de 40% ou mais nos próximos 20 anos (U.S. Energy Information Administration (EIA), 2007).^{3,4,5}

Esta fonte energética é encontrada na natureza em duas formas distintas: no subsolo terrestre e marinho, e através da biomassa. Apresenta teores baixos de dióxido de carbono, água, compostos de enxofre, nitrogênio e têm como maior constituinte o metano (60-80 %). Devido a maior relação entre átomos de carbono e hidrogênio, tem sido bastante estudado e direcionado para a produção de hidrogênio.^{6, 7, 8}

Atualmente, a maior parte do hidrogênio é proveniente da reforma do gás natural, que é responsável por cerca de 48 % da produção mundial, seguido pelo petróleo e pelo carvão com aproximadamente, 30 e 18 % da produção, respectivamente. E a eletrólise é responsável por não mais que 4 % dessa produção.⁹

Este hidrogênio produzido pode ser utilizado como combustível alternativo, pois apresenta uma grande capacidade de armazenamento energético. A quantidade de energia produzida durante a sua combustão, por unidade de massa chega a ser 4X maior do que para qualquer energia produzida por outros combustíveis, como metano, gasolina e carvão.^{9,10,11,12,13}

Uma tecnologia rápida emergente são as células a combustível, tecnologia eficiente que transforma energia química de um combustível diretamente em eletricidade e calor. Uma área de grande potencial para a aplicação das células a combustível é a indústria automotiva. Quando

utilizado hidrogênio, gera-se energia com altíssima eficiência, silenciosamente, emitindo apenas vapor de água na atmosfera, e é classificada como uma fonte ambientalmente correta.^{9,14, 15, 16, 17, 18, 19}

Os principais processos utilizando metano (gás natural) como fonte para a produção de hidrogênio se dão pelas reações de reforma a vapor (**Equação 1**), oxidação parcial (**Equação 2**) e decomposição catalítica (**Equação 3**). Os dois primeiros processos geram grandes quantidades de CO₂ e necessitam de estágios para a remoção desse gás, o que torna o processo dificultoso e caro. Para a reação de reforma a vapor é estimado a produção de 13,7 Kg de CO₂ (equivalente)/Kg de H₂ produzido. Outro problema está relacionado à utilização deste hidrogênio em células a combustível, uma vez que o produto pode vir acompanhado de impurezas tais como o CO₂ que se adsorvem fortemente sobre o catalisador, diminuindo de forma drástica sua atividade catalítica e afetando a eficiência das células a combustível.^{9,10,20,21,22,23}



Outra alternativa bastante interessante que vêm recebendo a atenção de pesquisadores é a decomposição catalítica (**Equação 3**).^{10, 24,25,26}



Alguns estudos têm sido realizados e sugerem que esta rota é promissora tanto para a geração de hidrogênio quanto para a produção de material carbonáceo de alto valor agregado como os nanotubos de carbono (NTCs), descobertos em 1991 por Iijima. Os NTCs apresentam uma estrutura altamente ordenada formando um arranjo hexagonal na forma de tubo com diâmetro em escala nanométrica e que vêm despertando a atenção de pesquisadores devido a suas propriedades.^{10,24,25,27}

A decomposição catalítica do metano (DCM) é um processo endotérmico, devido à forte ligação entre C-H, são necessárias altas temperaturas para promover a quebra destas ligações (em torno de 1200 °C sem catalisador), dependendo do tipo de catalisador utilizado a temperatura reacional para a decomposição diminui drasticamente podendo ficar em torno de 600 °C.^{9,10,22,28}

Uma grande vantagem da decomposição catalítica do metano é a possibilidade de obtenção de um efluente reacional rico em hidrogênio, livre de CO e CO₂, o que elimina a necessidade das etapas de remoção desses gases do efluente de reação. Isto simplifica significativamente o processo, o tornando potencialmente econômico e atrativo para aplicações em células combustíveis.

Os catalisadores mais utilizados nos últimos anos para promover essa reação são Ni, Co e Fe suportados em Al₂O₃, MgO e SiO₂, pois proporcionam temperaturas de decomposição do metano menores, como as citadas anteriormente, além de fornecerem maior estabilidade e atividade catalítica. Entretanto, o suporte MgAl₂O₄ não tem sido explorado nesta reação, pois não foram encontrados trabalhos na literatura envolvendo este material.

Com base nessas considerações, o foco desse trabalho foi avaliar a influência do método de preparação do suporte em catalisadores metálicos e estudar o seu comportamento frente às diferentes condições operacionais como, razão molar (N₂:CH₄), temperatura reacional, tempo e temperatura de redução, na reação de decomposição do metano para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono.

Foi utilizado como suporte para esta reação o espinélio MgAl₂O₄, este foi preparado pelo método sol-gel (síntese já explorada na literatura) e complexação metal-quitosana (síntese ainda não explorada) com o intuito de obter uma boa área superficial e diminuição da sua temperatura de síntese. Já o metal (Ni) e o promotor (Pt) foram adicionados ao suporte através do método de impregnação úmida. O promotor foi adicionado ao catalisador (Ni/MgAl₂O₄) com a intenção de verificar sua influência na atividade e estabilidade durante a reação.

Na primeira parte do trabalho, nas seções 2, 3 e 4 estão apresentadas uma revisão da literatura dos assuntos pertinentes a este trabalho, seus objetivos e em seguida, a descrição de materiais e metodologia empregadas no desenvolvimento desta tese, respectivamente. Os resultados das caracterizações do suporte e catalisadores, o comportamento dos catalisadores na reação de decomposição do metano e suas conclusões parciais, bem como a caracterização do carbono depositado sobre os catalisadores, estão apresentados na seção 5. Nas seções 6 e 7 estão apresentadas as principais conclusões e as perspectivas deste trabalho de tese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada uma breve revisão de alguns conceitos sobre catálise, envolvendo os suportes, metais e promotores mais utilizados na reação de decomposição do metano. Será abordado também, o efeito da interação entre metal-suporte, desativação do catalisador, regeneração e os principais trabalhos relacionados à produção de hidrogênio e nanotubos de carbono.

2.1 CATÁLISE

A velocidade de reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias que não fazem parte da estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática em diversos processos químicos como na produção da cerveja, do vinho e de queijos. Os cientistas *Jöns Jakob Berzelius* e *Wilhelm Ostwald* deram início aos estudos sobre este fenômeno, e em meados do século XIX, o designaram como catálise. As substâncias que participavam em pequenas quantidades do processo sem serem consumidas foram nomeadas catalisadores.^{29, 30, 31, 32, 33}

Atualmente, 90% de todos os produtos químicos industriais são produzidos com a ajuda de catalisadores. Indústrias químicas e de refinamento do petróleo são fundamentalmente dependentes da catálise industrial. Estima-se que em 2012, a demanda de catalisadores seja de \$16,3 bilhões de dólares, de acordo com *Freedonia Group*. As vendas estão divididas freqüentemente em produtos químicos, petroquímicos para refinamento de petróleo, polimerização e emissão ambiental.³³

O uso de catalisadores nas indústrias químicas vem crescendo, pois possibilita a realização de inúmeras reações difíceis, tornando as condições operacionais mais brandas do que se o catalisador estivesse ausente, resultando assim numa grande economia de energia.³³

Para a indústria química, uma dada reação é interessante quando é termodinamicamente favorável, mais completa, rápida e seletiva possível e, tudo isso, conseguido nas condições mais vantajosas economicamente. As melhores condições econômicas acontecem quando as pressões e temperaturas reacionais são baixas, devido à economia no custo dos equipamentos e nos gastos energéticos. No entanto, os catalisadores são considerados como uma das variáveis que além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato, permitem controlar a velocidade e direção de uma reação química.^{29,30,34}

O catalisador pode também ser definido como um agente que diminui a energia livre de ativação de uma reação permitida termodinamicamente. Além disso, um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato.²⁹

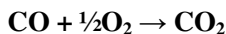
A catálise pode ser classificada como homogênea ou heterogênea. A homogênea apresenta o catalisador e os reagentes dispersos na mesma fase, gasosa ou líquida, e os produtos, entretanto, podem pertencer a uma fase distinta. Já a catálise heterogênea, também chamada de catálise de contato, implica numa transformação química onde o catalisador, quase sempre um sólido, reagente e produtos estão em fases diferentes.^{30,34}

Na catálise heterogênea a reação se desenvolve sobre pontos específicos da superfície do sólido, chamados sítios catalíticos. A velocidade da reação, em casos ideais, é diretamente proporcional ao número, intensidade ou força desses sítios. Este número cresce geralmente com a área específica ou a área total do catalisador.³⁴

Como descrito anteriormente, a reação se desenvolve na superfície do catalisador, sendo o ato catalítico formado de várias etapas químicas que ocorrem durante o contato dos reagentes com o catalisador. Cada processo é geralmente reversível e se produz nos sítios ativos. O primeiro passo desse mecanismo é a difusão dos reagentes da fase fluida até o sítio ativo; ela é seguida pela adsorção dos reagentes, que conforme a natureza das forças envolvidas distingue-se entre dois tipos: adsorção física, onde não há alteração química das moléculas adsorvidas (envolve forças de van der Waals); e adsorção química, que envolve formação de ligações químicas. A adsorção química diz-se não dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando a molécula é adsorvida com dissociação em dois ou mais fragmentos que se ligam à superfície, o processo é dito dissociativo. Na adsorção química, as moléculas a serem transformadas vão trocar ligações químicas com o sítio, ativando assim ligações específicas. Essas espécies ativadas podem, devido à pequena mobilidade, se juntar e formar um complexo ativado, precursor dos produtos da reação. Depois de um último rearranjo dos elétrons, os produtos da reação saem da superfície do catalisador numa etapa de desorção, liberando então os sítios para a adsorção de novas moléculas de reagentes. A eliminação dos produtos da esfera de atuação do catalisador por difusão no meio reacional é a última etapa do processo catalítico.^{29,30,34}

A **Figura 1** mostra uma representação gráfica das etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de

carbono no escape dos automóveis (**Equação 4**). O CO e o O₂ são adsorvidos no sítio metálico do catalisador suportado, ocorrendo um enfraquecimento nas suas ligações e proporcionando a oxidação do CO em CO₂, que posteriormente é desorvido da superfície como produto formado.



(Equação 4)

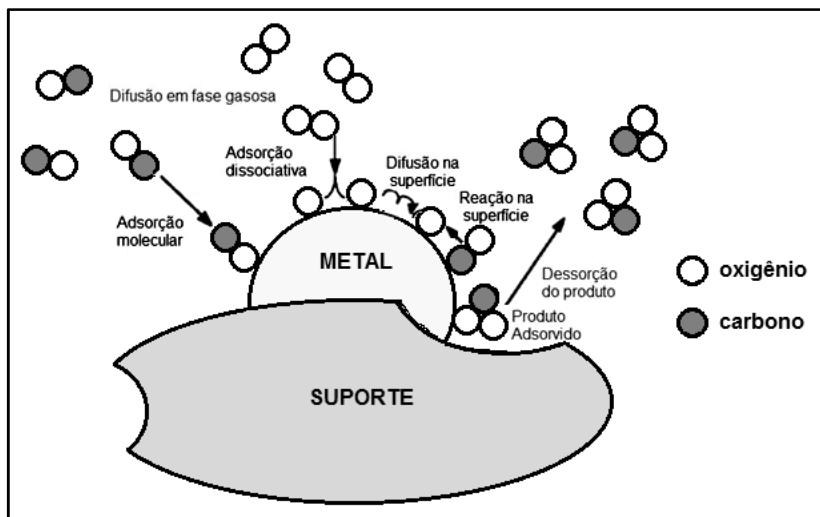


Figura 1. Etapas de adsorção da reação para o processo de eliminação de monóxido de carbono no escape dos automóveis.

Normalmente, os catalisadores são classificados como mássicos ou metálicos suportados, de acordo com o procedimento de preparação. Nos catalisadores mássicos, o próprio material já é a fase ativa, tais como, óxidos puros e carbono ativado. Nos catalisadores metálicos suportados, a fase ativa é introduzida ou fixada em um sólido já desenvolvido por um processo específico. Por exemplo, um catalisador metálico suportado pode ser constituído por dois ou três componentes: metal (fase ativa), suporte (óxido) e promotores (metais nobres).²⁹

A seleção de um catalisador para um novo processo requer algumas considerações técnicas e econômicas. No desenvolvimento de catalisadores, deseja-se que o mesmo apresente alta atividade, alta estabilidade e alta seletividade em uma determinada reação, além de

fornecer uma superfície com partículas metálicas dispersas e de tamanhos nanométricos, levando em conta o custo-benefício.

A natureza das espécies envolvidas, como o tamanho das partículas suportadas e suas interações com o suporte, bem como o método de preparação, determinam em sua grande maioria o comportamento catalítico dos catalisadores.

2.1.1 EFEITO DO METAL

A primeira etapa no desenvolvimento de um catalisador corresponde à escolha da fase ativa a ser empregada. Catalisadores metálicos são comumente utilizados em reações envolvendo hidrogênio e hidrocarbonetos, sendo o metal o principal componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química.

Os metais do grupo VIII, como Co, Ni, Fe, Pd, Pt são os mais comumente empregados na decomposição do CH_4 . Além disso, a utilização de metais não-nobres como Ni e Co, se torna atraente em função da disponibilidade e custo acessível desses metais. A abordagem quantitativa para a escolha do melhor catalisador para uma dada reação pode ser dada pelo princípio de Volcano que é relativo à força de quimissorção dos reagentes ao metal, sendo que numa reação unimolecular, a atividade catalítica é inversamente proporcional à força de quimissorção dos reagentes, desde que a adsorção seja suficientemente forte para que o adsorvido recubra grande parte da superfície do catalisador. A atividade ideal é obtida quando os catalisadores não se ligam muito fortemente com os intermediários, de modo a inibir a adsorção na superfície, nem interagem muito fracamente, de modo a não proporcionar o início da reação.³⁵

Na **Figura 2** está representada a curva de Volcano, que mostra a dependência da atividade catalítica com a força de adsorção do reagente (parte de baixo) e, a correspondente variação na superfície recoberta do catalisador (parte de cima).

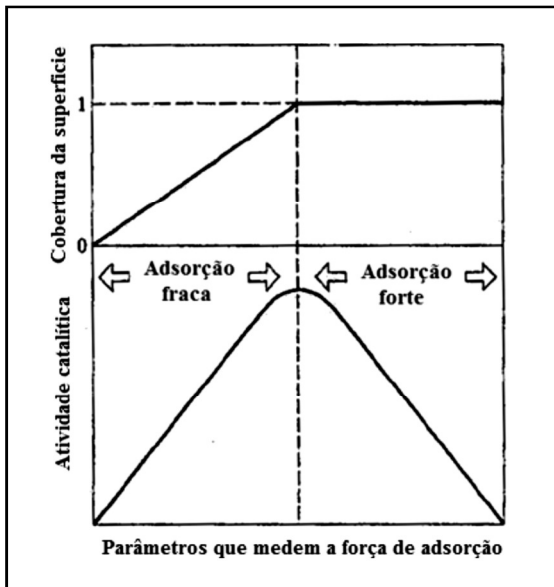


Figura 2. Curva Volcano. Adaptado da referência 35.

O tipo de metal influencia na atividade catalítica. Catalisadores a base de Ni e Co apresentam atividade catalítica na decomposição do CH_4 em temperaturas variando entre 450 e 1050°C, e para catalisadores a base de Fe apresentam atividade acima de 700°C. Zhang *et al.*³⁶ reportaram que catalisadores a base de Ni são mais ativos e estáveis que catalisadores de Co nas mesmas condições.

No geral, não há um acordo entre pesquisadores a respeito de qual metal promove a melhor atividade catalítica na decomposição do metano. Alguns autores retratam que a atividade dos metais nesta reação segue a seguinte ordem $\text{Co, Ru, Ni, Rh} > \text{Pt, Re, Ir} > \text{Pd, Cu, W, Fe, Mo}$. Já outros autores encontraram que Ni ou $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ promoveram as melhores atividades catalíticas.^{9,37}

2.1.2 EFEITO DO SUPORTE

O suporte apresenta um papel fundamental no desempenho catalítico, devendo ser escolhido de modo a melhorar as propriedades mecânicas, geométricas e químicas ao catalisador. As características mecânicas incluem resistência mecânica do catalisador, aumento da

dissipação de calor ou a geração de calor e diluição da fase ativa. Características geométricas incluem o aumento da área superficial, da porosidade e da fração exposta da fase ativa. As mudanças nas características químicas incluem a reação com a fase ativa, melhorando a atividade específica e/ou reduzindo a sinterização.³⁸

Deve-se salientar também que o suporte deve proporcionar uma maior distribuição do componente ativo, possibilitando a obtenção de área superficial ativa mais elevada. O tamanho das partículas do metal e sua localização no suporte (superfície externa ou interior de poros) afetam as propriedades e o comportamento do catalisador, onde um aumento da dispersão metálica com decréscimo do tamanho da partícula geralmente resulta em uma área superficial e atividade catalítica maior. Na decomposição do CH₄, os principais suportes utilizados são: C, Al₂O₃, SiO₂, ZnO, MgO, TiO₂, CeO₂.^{9,10}

Takenaka *et al.*³⁹ estudaram a decomposição do metano sobre catalisadores de Ni suportado em SiO₂, TiO₂, grafite, ZrO₂, SiO₂.Al₂O₃, Al₂O₃, MgO.SiO₂ e MgO, avaliando a atividade e o tempo de vida de cada catalisador. A reação foi conduzida a 500 °C sob pressão atmosférica. Os catalisadores de Ni suportados em SiO₂, TiO₂ e grafite apresentaram alta atividade, com conversões de metano em torno de 7% e um longo tempo de vida. Por outro lado, Ni/Al₂O₃, Ni/MgO.SiO₂ e Ni/MgO foram desativados muito rapidamente após o contato do metano com o catalisador. Isto mostra que o tempo de vida e a atividade catalítica dependem fortemente do tipo de suporte para o Ni.

• ESPINÉLIO MgAl₂O₄

O espinélio é um óxido ternário cuja fórmula química é AB₂O₄, onde A representa um cátion metálico divalente, que normalmente ocupa um sítio tetraédrico e B representa um cátion metálico trivalente, que normalmente ocupa um sítio octaédrico de um cristal de estrutura cúbica. O espinélio aluminato de magnésio (MgAl₂O₄) possui uma combinação específica de propriedades desejáveis, tais como: alto ponto de fusão (2135 °C), alta resistência ao ataque químico, boa resistência mecânica a temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, baixa constante dielétrica, excelentes propriedades ópticas, baixa expansão térmica e boas propriedades catalíticas. O uso deste material como suporte para catalisadores metálicos é uma nova aplicação que tem dado bons resultados. Como catalisador tem propriedades interessantes, como baixa acidez (é um óxido menos ácido que a alumina), caráter

hidrofóbico, alta resistência térmica e boa interação com a fase metálica.^{40,41,42}

A adição de Mg em catalisadores de Ni–Al melhora as propriedades deste material. Os catalisadores de Ni–Mg–Al são mais resistentes à desativação que os catalisadores de Ni–Al por causa da formação da fase espinélio de $MgAl_2O_4$, que fornece estabilidade as partículas de Ni, evitando sua sinterização e, conseqüentemente, sua desativação.⁴³

2.1.3 PREPARAÇÃO DO ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$

Sabe-se que diferentes métodos de preparação de catalisadores proporcionam materiais com propriedades diferentes que podem influenciar o comportamento catalítico. Alguns parâmetros podem ser controlados durante o processo de preparação como, a uniformidade do material, o tamanho das partículas do metal, sua dispersão e suas localizações no suporte. 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.

Espinélios $MgAl_2O_4$ não ocorrem na natureza. Diversas técnicas são empregadas para obtenção em escala laboratorial e industrial. Convencionalmente, o espinélio é preparado pelo processo de reação no estado sólido usando MgO e Al_2O_3 (óxidos, hidróxidos ou carbonatos) como materiais de partida. Neste processo, a mistura é calcinada a altas temperaturas como 1400-1600 °C. Para minimizar a temperatura de calcinação deste material, estudos de diferentes métodos de preparação têm sido realizados, e através do uso de processos via síntese química, como co-precipitação química e processos sol-gel, tem-se obtido a fase $MgAl_2O_4$ em temperaturas menores (700 °C). Entretanto, esses processos químicos apresentam desvantagens sobre o método convencional de reação no estado sólido. O método de co-precipitação apresenta a dificuldade no controle de pH para causar a precipitação dos sólidos, bem como requer a remoção de ânions, que permanecem nos sólidos como impurezas, alterando a sua composição. O método de sol-gel que usa uma mistura de sais de alumínio e de magnésio e, posteriormente, submetidos à pirólise, também apresenta o inconveniente da presença de impurezas nos sólidos, porém o material é mais homogêneo e altamente reativo.^{42,44}

2.1.3.1 MÉTODO SOL- GEL

Este processo consiste em qualquer rota sintética onde em um determinado momento ocorre uma transição do sistema sol para um sistema gel. Moléculas ou partículas coloidais em suspensão, sol, são misturadas com um líquido em suspensão que provoca a união destes em uma rede tridimensional contínua, chamado gel. O método de sol-gel consiste na hidrólise de uma solução de um alcóxido, por exemplo, o tetraetóxi-silano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) em um solvente orgânico, como o álcool, levando à formação de partículas com função silanol (Si-OH), as quais formam um sol pela polimerização (Si-O-Si) via condensação, e a continuação do processo leva a um gel. Esta transformação é designada transição sol-gel. Após secagem do gel, um xerogel (gel seco) é formado. As reações químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel influenciam fortemente a composição e as propriedades do produto final. As propriedades físicas (isto é, área superficial específica, tamanho médio dos poros e sua distribuição) de um gel seco dependem fortemente dos parâmetros utilizados no processo de sol-gel.^{45,46}

Outro método de síntese do espinélio que ainda pode ser explorado, pois não há trabalhos na literatura, é o método de complexação metal-quitosana. Este método foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa – LABOCATH (Laboratório de Catálise Heterogênea), para a obtenção de microesferas de Al_2O_3 com alta área superficial específica.⁴⁷

2.1.3.2 MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

Este método consiste na obtenção de um material com qualidades desejáveis para a formação de um bom catalisador, como por exemplo, porosidade, alta área superficial, distribuição adequada dos sítios ativos, maior homogeneidade. Através da complexação metal-quitosana obtém-se uma esfera híbrida, após coagulação em solução básica, composta pelos sais dos cátions metálicos (nitratos) e o polímero orgânico quitosana.

A quitosana ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$)_n, representada na **Figura 3**, é um biopolímero derivado da quitina, através de uma reação de hidrólise (desacetilação), possui conhecida habilidade para formar complexos com íons metálicos devido à presença em sua estrutura de grupos funcionais potencialmente reativos como grupos amino e grupos hidroxila ligados a carbonos primários e secundários.

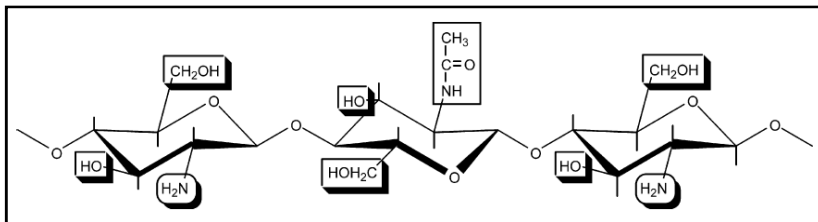


Figura 3. Possíveis sítios de complexação da quitosana.

Para a preparação dessas esferas (compósitos géis), a quitosana é dissolvida em soluções ácidas, geralmente ácido acético, uma vez que ela é insolúvel em água. A protonação dos grupos amina é que causam a solubilidade deste material em meio ácido. O polímero dissolvido em ácido forma uma solução viscosa que é bombeada para uma solução básica onde ocorre a coagulação. Uma consequência relacionada à protonação dos grupos amina é a diminuição da complexação dos cátions metálicos em soluções ácidas devido à competição entre prótons e cátions metálicos para interagir com estes grupos funcionais. A presença de um grande número de grupos amina no biopolímero explica a “captura” dos cátions metálicos pelos pares eletrônicos livres do nitrogênio em pH próximo ao neutro. A complexação destes cátions metálicos é controlada pelo pH e a competição de prótons reduz drasticamente a sorção de cátions abaixo do pH 4 - 4,5.⁴⁸

Através da degradação do polímero precursor no interior do sólido, ocorre 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. Assim, através da eliminação do biopolímero pelo tratamento térmico, uma esfera porosa e com elevados valores de área superficial é obtida.^{48,49}

2.1.4 EFEITO DA ADIÇÃO DE PROMOTORES

Promotor é um composto que possui baixa ou nenhuma atividade catalítica, mas quando adicionado ao catalisador, acarreta uma melhora na atividade, estabilidade ou seletividade da reação desejada.

A reação de decomposição do CH_4 forma carbono como um dos produtos, e este carbono pode promover a desativação do catalisador através do encapsulamento da partícula metálica. Com o intuito de minimizar o bloqueio dos sítios metálicos, é necessário encontrar um promotor adequado. Vários autores têm relatado que sistemas

bimetálicos podem melhorar a conversão do CH_4 . Uma variedade de promotores tem sido sugerida, tais como, as ligas metálicas de Cu, Rh, Pt, Ru e Pd em Ni, ou o uso de Mn e Mo. Foi encontrado que a adição de Pd e Cu aumenta a estabilidade de catalisadores de Ni/SiO₂ em temperaturas reacionais de 550 °C, devido ao efeito sinérgico.⁵⁰ Li *et al.*⁵¹ observaram que a adição de Cu em catalisadores de Ni/Al₂O₃ melhora o comportamento do catalisador na decomposição do CH_4 .

O efeito do Cu pode ser atribuído à formação de pequenos aglomerados de átomos de metais na superfície do catalisador, minimizando a interação das espécies de carbono adsorvidas, reduzindo então a taxa de formação de carbono encapsulante, que é responsável pela sua desativação.^{10, 50, 52}

2.1.5 INTERAÇÃO ENTRE METAL E SUPORTE (IMS)

As interações entre metal-suporte podem afetar apreciavelmente as propriedades superficiais e, portanto, a reatividade dos catalisadores. Estas interações dependem principalmente de fatores como a concentração das espécies metálicas, natureza do suporte, temperatura e tempo de calcinação, que por sua vez depende da seleção de materiais e do método de preparação.⁵³

Na reação de decomposição do metano, dependendo da natureza química do suporte, pode gerar uma barreira para a adsorção dos hidrocarbonetos, reduzir a solubilidade do carbono no metal e influenciar na difusão do metano.⁵⁴

Uma forte IMS diminui a mobilidade das partículas metálicas na superfície do suporte e, desta forma, a dispersão do metal é aumentada. Também pode mudar a cristalografia e o estado eletrônico das partículas metálicas, o que conseqüentemente afeta a atividade e estabilidade do catalisador na reação de decomposição do CH_4 .

A literatura mostra que uma fraca interação resulta num crescimento de nanotubos de carbono (NTCs) do tipo ponta (*tip growth*) a partir da ponta do metal, ou seja, a partícula metálica do catalisador é destacada pelo crescimento destes NTCs e continua ainda promovendo esse crescimento pela ponta, enquanto uma forte interação leva a um crescimento de nanotubos do tipo base (*base growth*), ou seja, o crescimento destes NTCs são feitos através da partícula metálica “enraizada” no suporte, como pode ser visto na **Figura 4**.^{10, 55}

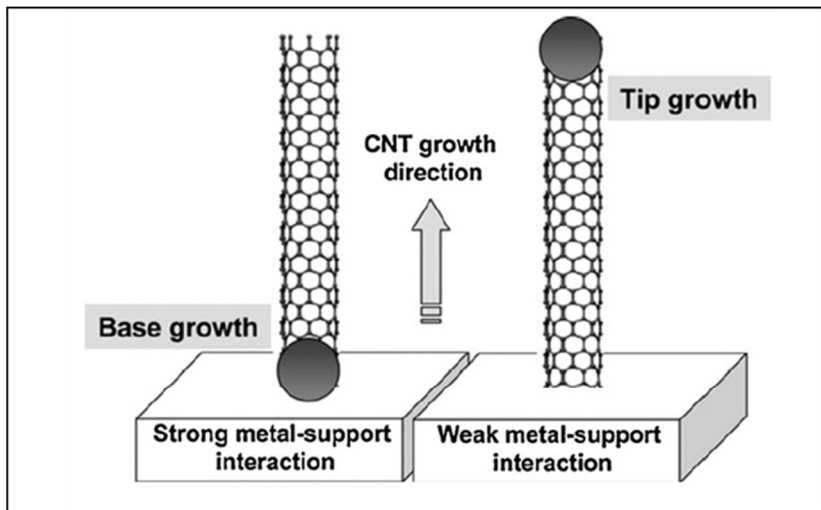


Figura 4. Representação esquemática do mecanismo de crescimento do tipo ponta (*tip growth*) e base (*base growth*) de NTC. A IMS tem influência no mecanismo de crescimento dos NTCs.¹⁰ Reproduzido com permissão da Elsevier.

Uma força adequada da interação entre metal-suporte facilita na prevenção de clusters metálicos a partir da agregação dos metais, e na formação de partículas grandes indesejáveis, que resultam na formação de partículas de grafite ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) defeituosos.¹⁰

Li *et al.*⁵⁶ adicionaram BaO, La₂O₃ e ZrO₂ ao suporte SiO₂ do catalisador 12% Co/SiO₂, e estudaram o efeito da interação metal-suporte (IMS) na decomposição do metano. A adição destes materiais modificou o comportamento de redução das espécies de cobalto e levou a uma mudança na dispersão do metal. Esta mudança é devido à modificação na interação metal-suporte entre espécies de cobalto e os suportes BaO/SiO₂, La₂O₃/SiO₂ e ZrO₂/SiO₂. As caracterizações por redução em temperatura programada (RTP) e espectroscopia de fotoemissão de elétrons (XPS) determinaram a força da IMS, sendo que os resultados indicaram um aumento na IMS na ordem Co/SiO₂ ≈ Co/BaO/SiO₂ < Co/La₂O₃/SiO₂ < Co/ZrO₂/SiO₂. A taxa de desativação do catalisador durante a decomposição do metano aumentou com o aumento da interação metal suporte (IMS).

2.1.6 DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores podem sofrer modificações na sua estrutura durante a reação, levando-os a desativação. Essa desativação é causada por diferentes fenômenos, que vão desde o envenenamento por depósito de coque, a sinterização de partículas e até a perda de fases ativas. O seu conhecimento é fundamental para avaliar o comportamento do catalisador durante este processo.

2.1.6.1 SINTERIZAÇÃO

O estudo da sinterização é feito pela observação das mudanças que ocorrem com o corpo sinterizante. Estas mudanças referem-se tanto às propriedades (mecânicas, elétricas e magnéticas) quanto à estrutura (dimensões, densidade e aspecto estrutural). Embora a natureza do sólido e a atmosfera à qual o catalisador esteja exposto influenciem o processo, o fenômeno de sinterização é basicamente dominado pela temperatura.⁵⁷

A sinterização é um processo natural em que um conjunto de partículas em contato mútuo, sob ação da temperatura, transforma-se em um corpo íntegro e de maior resistência mecânica, podendo, inclusive, tornar-se totalmente denso e levar, conseqüentemente, a uma diminuição da área específica do catalisador. A superfície das partículas é uma região de alta concentração de defeitos estruturais e de ligações rompidas. Em relação ao interior da estrutura cristalina, a energia da superfície é bastante superior. É justamente a possibilidade de diminuir sua energia total que leva o sistema a sinterizar. Como a superfície total de um sistema de partículas é a soma da superfície de cada partícula, pode-se notar o quanto é possível diminuir a energia do sistema, diminuindo-se sua área superficial. A área superficial ativa pode ser perdida tanto por aglomeração de cristais e crescimento das partículas de metal depositadas sobre o suporte, como pela diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior da partícula de um catalisador.^{57,58}

Em estudos realizados com catalisadores suportados em óxido de magnésio, a alta temperatura de calcinação leva à formação de solução sólida com fortes interações metal-suporte, conferindo estabilidade ao metal frente aos processos de sinterização.⁵⁹

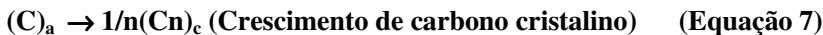
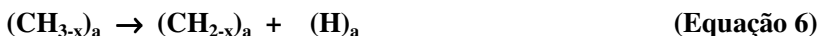
2.1.6.2 FORMAÇÃO DE COQUE

Durante a reação de decomposição do CH_4 , carbono é depositado continuamente no catalisador e forma estruturas grafiticas. A deposição de carbono ou a formação de coque são conhecidas como causas da desativação de catalisadores metálicos nas reações de processamento de hidrocarbonetos. O coque, geralmente refere-se à deposição de uma variedade de espécies de carbono, tais como carbonáceos, contendo estruturas poliaromáticas com alta razão C/H, carbonos amorfos e grafiticos. Supõe-se que as espécies de carbono grafitico recubram a superfície metálica provocando a desativação e danos na estrutura granular do catalisador devido à expansão do volume em vários processos comerciais.¹⁰

Muradov *et al.*⁶⁰ propuseram um mecanismo para a reação de decomposição do CH_4 em catalisadores de Ni, que inclui etapas de ativação e decomposição do CH_4 na superfície metálica. A reação inicia com a adsorção dissociativa da molécula do CH_4 na superfície dos sítios ativos:



Isto é seguido por uma série de etapas de reações de dissociação na superfície levando a formação de carbono e hidrogênio:



Onde, $0 < x < 2$, os subscritos (a), (c) e (g) denotam espécies adsorvidas, cristalinas e gasosas, respectivamente.

Durante a reação, as moléculas de CH_4 são inicialmente adsorvidas e decompostas na superfície metálica das partículas do catalisador, resultando na formação de espécies de carbono quimissorvidas e liberação de H_2 gasoso. As espécies de carbono se dissolvem e se difundem através da partícula metálica. A desativação ocorre quando a velocidade de difusão de saída do carbono através da partícula metálica do catalisador é menor do que a formação de carbono na superfície dos sítios de Ni. Sob essas circunstâncias, o carbono é

depositado na superfície do catalisador e eventualmente encapsula a partícula metálica, causando a perda da atividade.^{60, 61, 62, 63}

A formação de coque nas superfícies de níquel é bem estudada. Todavia, nem todos os aspectos do processo são completamente claros. Acredita-se que hidrocarbonetos dissociam-se para produzir carbono monoatômico ($C\alpha$) altamente reativo. $C\alpha$ é facilmente gaseificado por reações como a **Equação 9** para formar monóxido de carbono.^{30, 64}

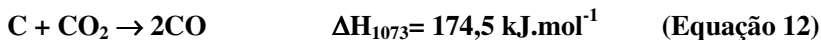
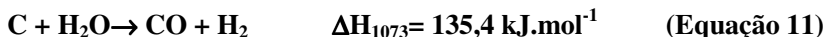
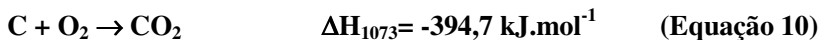


Todavia, se um excesso de $C\alpha$ é formado, ou se a gaseificação é lenta, ocorre um favorecimento da polimerização ou rearranjo a $C\beta$. Testes mostram que $C\beta$ é muito menos reativo que $C\alpha$, e que a gaseificação destas espécies é muito lenta. Como resultado, $C\beta$ pode acumular na superfície ou difundir no metal, precipitando na interface metal/suporte. Este processo contínuo leva a formação de filamentos de carbono, os quais deslocam o metal da superfície do suporte, levando inicialmente a uma maior exposição do sítio ativo. Porém, o contínuo crescimento leva à fragmentação do filamento, com perda da fase ativa e entupimento do leito reacional.³⁰

Em geral, catalisadores baseados em metais nobres originam baixa deposição de carbono, provavelmente devido à menor solubilidade do carbono nos metais nobres quando comparados ao níquel.^{65, 66}

2.1.7 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

A regeneração de catalisadores desativados por deposição de carbono é geralmente possível pelo processo de gaseificação. Este processo pode ser feito em atmosfera oxidante (O_2), vapor d'água (H_2O) e dióxido de carbono (CO_2) (**Equações 10, 11 e 12**, respectivamente).



Por outro lado, a gaseificação pode causar sinterização do catalisador devido à elevação da temperatura, que é consequência da forte exotermicidade da reação entre o carbono e alguns agentes

gaseificantes. É necessário desenvolver uma estratégia de regeneração do catalisador durante a produção contínua de H_2 . Em muitos casos, durante a reação de decomposição do CH_4 , o catalisador é submetido a vários ciclos consecutivos, como reação-regeneração e redução-reação-regeneração. Muitas vezes o sítio metálico é oxidado na etapa de regeneração, necessitando então reduzi-lo, o que torna o processo demorado e caro. Parte-se então da necessidade de otimizar o preparo de diferentes catalisadores de forma a conseguir que estes estejam mais resistentes a deposição de carbono, sem que no entanto, deixem de ser ativos nas reações desejadas. Outra questão relacionada à regeneração do catalisador é a formação de CO e CO_2 .^{9,10,67}

O efeito da regeneração dos catalisadores de Ni através da gaseificação do carbono depositado com CO_2 foi estudado por Takenaka *et al.*⁶⁸ A decomposição do CH_4 com subsequente gaseificação do carbono depositado por CO_2 chegou a regenerar 95% do carbono depositado. Após consecutivos ciclos, houve uma queda lenta e gradual da atividade catalítica, que segundo o autor, foi causado pela sinterização das partículas de Ni no catalisador.

A regeneração de catalisadores de Ni e Co foram estudadas por Li *et al.*⁶⁷. Os catalisadores foram regenerados através da reação do carbono depositado com O_2 e CO_2 em repetidos ciclos. A regeneração do carbono depositado com O_2 foi maior que 90% para ambos catalisadores, e fez-se necessária a etapa de redução do metal antes de cada etapa seguinte de decomposição do CH_4 . Nestas condições, os catalisadores de Ni foram mais estáveis que os de Co. A taxa de remoção do carbono depositado com CO_2 foi vinte vezes menor quando comparado ao O_2 . Vários ciclos de reação-regeneração foram completados nos catalisadores sem uma perda significativa na atividade para o Ni, e com desativação para o catalisador de Co. Segundo os autores, houve um pequeno aumento no tamanho das partículas de Ni, devido à sinterização do catalisador durante o processo de regeneração, e a desativação nos catalisadores de Co promovida pela formação de carbono encapsulante.

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Atualmente, os trabalhos reportados na literatura envolvendo a decomposição catalítica do CH_4 estão relacionados também a formação de materiais carbonáceos de alto valor agregado, como os nanotubos de carbono (NTCs).

O carbono tem a capacidade química de se ligar de diferentes formas para criar estruturas com propriedades completamente diferentes, como demonstrados na **Figura 5**. Este comportamento se deve a diferentes hibridizações que o carbono pode assumir (sp^1 , sp^2 e sp^3).⁶⁹

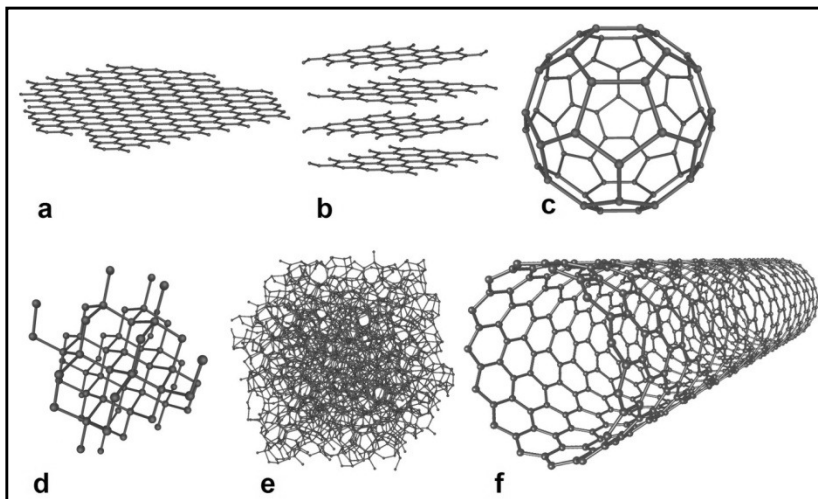


Figura 5. Formas alotrópicas do carbono: (a) grafeno, (b) grafite, (c) fulereno, (d) diamante, (e) amorfo e (f) nanotubo.

Os NTCs têm recebido considerável interesse de pesquisadores devido às suas estruturas diversificadas e propriedades notáveis (tamanho, estabilidade química, condutividade térmica, propriedades eletrônicas e mecânicas, capacidade de armazenar hidrogênio, sensores, etc).⁷⁰ Os NTCs são constituídos apenas por carbono e apresentam organização espacial muito bem definida, como se fossem folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica com diâmetros em escala nanométrica, cujas paredes são formadas por átomos de carbono ligados entre si em arranjos hexagonais. Dependendo do número de camadas de grafeno que constituem os nanotubos de carbono, podem ser classificados como: nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) **Figura 6(a)** ou paredes múltiplas (NTCPMs) **Figura 6(b)**. Os NTCPS são mais finos, pois são formados por uma única folha de grafeno, e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm. Já os NTCPMs são constituídos de 2 a várias dezenas de camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm e normalmente apresentam

diâmetros de 10 a 100 nm com comprimentos maiores que 10 micrometros, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno. São mais facilmente obtidos experimentalmente.⁷¹

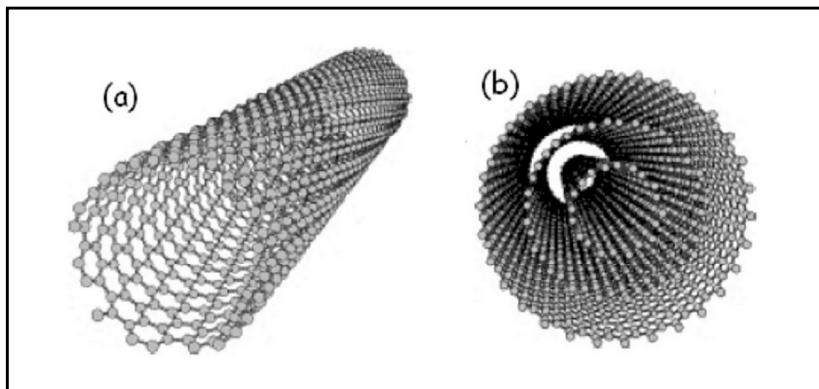


Figura 6. Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono (a) nanotubo de carbono de parede simples e (b) nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

Vários trabalhos descrevem que a formação da estrutura, textura e morfologia particular do carbono está intimamente ligada com as condições reacionais empregadas, como o catalisador, temperatura reacional e de redução, pressão, alimentação do fluxo reacional, entre outras.

Para a formação de NTCs é fundamental a presença de catalisadores metálicos (como Fe, Co, Ni), cujas partículas atuam como nucleantes (seção 2.1.5, pág. 13). Neste caso, as características do catalisador metálico são diretamente responsáveis pela qualidade dos nanotubos formados. Propriedades como diâmetro dos tubos, grau de pureza e grafitização, tipo do nanotubo (NTCPS ou NTCPMs), dentre outras, são fortemente dependentes do tipo, qualidade e distribuição das partículas do catalisador. Os diâmetros dos nanotubos, por exemplo, serão aproximadamente os mesmos diâmetros das nanopartículas utilizadas como catalisadores.⁷¹

Apesar dos avanços observados nos últimos anos, a síntese de nanotubos de carbono ainda é um campo a ser explorado, com grandes desafios a serem vencidos, no que diz respeito à obtenção de amostras com alta pureza, com distribuição homogênea de diâmetros, contendo somente NTCPS ou NTCPM, com alto grau de alinhamento dos

nanotubos, alto rendimento e taxa de produção elevada, e com baixo custo.^{71,72}

Outra forma de carbono filamental similar aos nanotubos de carbono são as nanofibras de carbono (NFCs). A principal diferença entre as duas formas é a maneira com que as folhas de grafeno se arranjam. Na **Figura 7** estão representados os dois diferentes tipos de material nanoestruturado: **(a)** nanotubos de carbono e **(b)** nanofibras de carbono. Em geral, nanofibras são formadas pelo empilhamento de camadas de grafeno curvadas que formam cones ou copos.

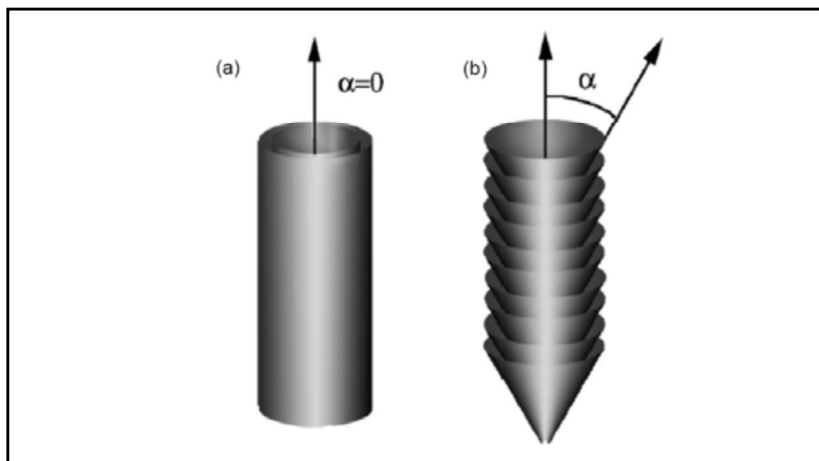


Figura 7. Estrutura esquemática de **(a)** nanotubos de carbono (NTCs) e **(b)** nanofibras de carbono (NFCs). α é o ângulo entre o eixo da estrutura filamental e a folha de grafeno, sendo sempre igual a zero para nanotubos de carbono.⁷³ Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.

A estrutura de empilhamento de cones é normalmente denominada de espinha de peixe (herringbone) uma vez que micrografias de MET (**Figura 8(a)**) da sua sessão transversal assemelham-se ao esqueleto de peixe. Em contrapartida, a estrutura de empilhamento de copos é normalmente conhecida como bambu, pois suas estruturas são parecidas com o caule do bambu (**Figura 8(b)**).⁷³

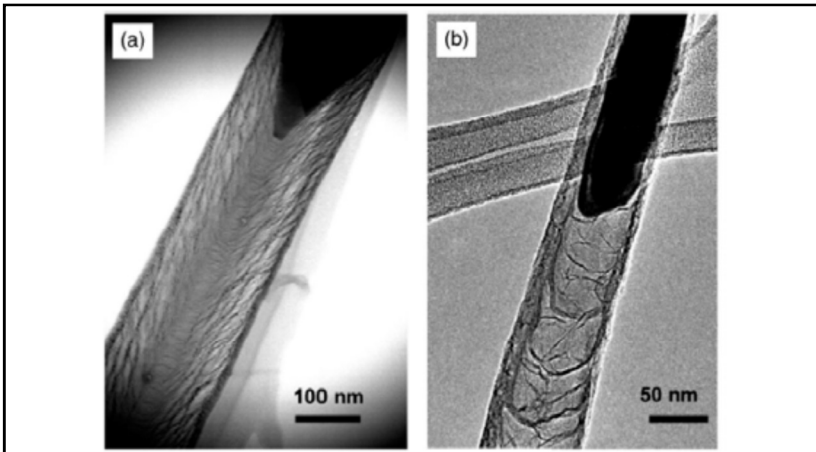


Figura 8. Micrografia de MET de nanofibra de carbono do tipo (a) espinha de peixe e (b) bambu. Figura retirada da referência 73. Reproduzido com permissão da American Institute of Physics.

Pinilla *et al.*⁷⁴ estudaram catalisadores de Ni, Ni:Cu, Fe ou Fe:Mo suportados em MgO e Al₂O₃ na DCM. De acordo com os resultados, foi observado que catalisadores à base de Ni produziram em grande escala nanofibras de carbono (NFCs) do tipo espinha de peixe, e que catalisadores à base de Fe promoveram a formação de nanofibras de carbono com estrutura altamente ordenada e nanotubos de carbono.

Shah *et al.*⁷⁵ conduziram a DCM utilizando catalisadores bimetalícos de Fe-M (M= Pd, Mo, Ni) suportados em Al₂O₃. Através das análises de alta resolução MET e MEV, observou-se que quase todas as amostras de carbono produzidas na temperatura entre 700 – 800 °C estavam na forma de NTCPMs. Em temperaturas maiores (> 900 °C) houve a formação de carbono na forma amorfa, aglomerados e NFCs. Logo, a morfologia do carbono produzido pode ser controlada através da temperatura reacional.

Catalisadores de Ni/Al₂O₃ calcinados em diferentes temperaturas (300, 600 e 750 °C) foram testados por Chen *et al.*⁷⁶ na decomposição do CH₄. Para a temperatura de calcinação de 300 e 600 °C, somente a fase NiO foi identificada, enquanto à 750 °C também houve a formação da fase espinélio NiAl₂O₄, indicando uma forte interação do metal com o suporte. Após a DCM, observou-se que para todas as amostras houve a formação de NFCs, independente da temperatura de calcinação e da interação entre metal-suporte.

A temperatura de redução do catalisador de Co-Mo/Al₂O₃ foi analisada por Siang-Piao *et al.*⁷⁷ no intuito de avaliar seu efeito no rendimento e na uniformidade do diâmetro dos NTCs produzidos. Os resultados mostraram que, de um modo geral, o catalisador reduzido promoveu maiores rendimentos em carbono. Os NTCs obtidos dos catalisadores não reduzidos e dos reduzidos a 400, 550 e 700 °C tiveram diâmetros de 9.0±1.4, 11.0±1.8, 11.2±1.8 e 12.1±2.7 nm, respectivamente, mostrando que um aumento na temperatura de redução promoveu um ligeiro aumento no diâmetro médio e na distribuição de diâmetro dos NTCs. Este aumento deve-se ao efeito de sinterização das partículas de Co provocada pela temperatura de redução. Através da espectroscopia Raman determinou-se que a qualidade dos NTCs produzidos aumentou com o aumento da temperatura de redução do catalisador.

2.3 DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO CH₄ PARA PRODUÇÃO DE H₂

Diversos trabalhos da literatura relatam a produção de H₂ pela decomposição catalítica do CH₄ (DCM), utilizando catalisadores metálicos suportados. Os artigos citados a seguir, envolvem, em sua grande maioria, componentes que serão também utilizados neste trabalho.

Gac *et al.*⁷⁸ investigaram o comportamento dos catalisadores de Ni-MgO-Al₂O₃ com diferentes razões de Ni (20 e 70%), MgO (0 e 50%) e Al₂O₃ (30%) na DCM para produção de H₂. Os resultados mostraram que a conversão do CH₄ aumentou com o conteúdo de Ni. A atividade catalítica em 1 min de reação foi de 41% para o catalisador 70%Ni/Al₂O₃, e após 6-8 min, a atividade passou para 75%, caindo rapidamente a seguir. Para os catalisadores com a adição de Mg, os melhores valores de conversão do CH₄ foram para o catalisador rico em Mg (20%Ni/50%MgO/Al₂O₃). A atividade catalítica em 1 min de reação foi de 7,5%, e após 6-8 min de 10%. A adição de Mg promoveu uma diminuição no tamanho dos cristalitos de Ni com fortes sítios de adsorção, melhorando a DCM e o tamanho dos cristalitos de Ni.

Pinilla *et al.*⁷⁹ investigaram o comportamento do catalisador de Fe-Mo/MgO na DCM em diferentes temperaturas de redução (550, 700 e 800 °C), na reação a 700 °C. O catalisador reduzido em diferentes temperaturas apresentou valores de conversão do CH₄ inicial de 48% (550 °C), 38% (700 °C) e 19% (800 °C). Após 30 min de reação, o

comportamento catalítico e a atividade foram semelhantes. De acordo com os perfis de RTP, este catalisador se reduz completamente a 800 °C. Para os autores, o catalisador poderia ter um comportamento melhor se reduzido a temperaturas maiores.

O comportamento catalítico dos catalisadores de Fe depende do tamanho dos cristalitos das espécies de Fe ativas cataliticamente, o qual é formado durante o tratamento de redução destas espécies com H₂. Observou-se que aumentando a temperatura de redução, aumentou substancialmente o tamanho dos cristalitos de Fe, indicando que o catalisador sofreu processo de sinterização a altas temperaturas. Diante disso, concluíram que a temperatura de redução a 550 °C foi selecionada como a melhor temperatura para reduzir as espécies de óxido de Fe em Fe metálico na DCM apresentada neste trabalho.⁷⁹

Estes mesmos autores estudaram o efeito do suporte e da adição de promotor em catalisadores a base de Fe, na mesma reação, a 800 °C e com temperatura de redução de 550 °C. Os catalisadores testados foram Fe/Al₂O₃, Fe-Mo/Al₂O₃, Fe/MgO e Fe-Mo/MgO. Os valores de conversão inicial do CH₄ para todos os catalisadores foi próximo a 80%, exceto para o catalisador de Fe/MgO (38%). Após, observou-se uma queda rápida e gradativa da atividade catalítica para os catalisadores Fe/Al₂O₃, Fe-Mo/Al₂O₃ e Fe-Mo/MgO, em até 180 min de reação, e para o Fe/MgO, em 150 min. O efeito do suporte e da adição do promotor no comportamento catalítico é altamente significante. Os valores de conversão do CH₄(%) para o catalisador de Fe suportado em Al₂O₃ é significativamente maior que para o suportado em MgO. Já a adição do promotor Mo a estes catalisadores melhora o comportamento catalítico do Fe/MgO, mas não tem efeito em catalisadores Fe/Al₂O₃. Para o catalisador de Fe-Mo/MgO, a melhora no comportamento catalítico é devido a forte interação entre as partículas de Fe com Mo, que previne a aglomeração das partículas de Fe causada pelas temperaturas reacionais e de redução empregadas. Nos catalisadores de Fe/Al₂O₃ não foi observada alguma alteração com a adição do promotor Mo. Os autores concluíram que a Al₂O₃ foi o melhor suporte para catalisadores de Fe.⁷⁹

Em outro trabalho, Pinilla *et al.*⁷⁴ estudaram a produção de H₂ através da DCM, utilizando catalisadores de Ni e Fe suportados em Al₂O₃ e MgO, com e sem a adição de promotores (Cu e Mo): Ni/Al₂O₃, Ni-Cu/MgO, Fe/Al₂O₃ e Fe-Mo/MgO. Os catalisadores à base de Ni foram conduzidos aos testes a 700 °C, e os à base de Fe, a 800 °C. De acordo com os resultados, os maiores valores de conversão do CH₄ em

H₂ foram para os catalisadores de Fe, com atividade inicial de 82% (Fe) e 87%(Fe-Mo). Os catalisadores de Ni apresentaram uma atividade inicial de 53%(Ni) e 61%(Ni-Cu). Todos os catalisadores obtiveram atividade constante até o final da reação, em até 180 min, exceto para o catalisador de Fe-Mo, no qual se observou uma queda gradativa da atividade para 41% no final da reação (180 min).

Venugopal *et al.*⁸⁰ estudaram a decomposição do CH₄ para a produção de H₂ em catalisadores de Ni/SiO₂ com variação do conteúdo nominal de Ni de 5-90%. Os catalisadores foram calcinados a 700 °C, reduzidos antes do teste com H₂ a 450 °C e conduzidos na reação a 600 °C. Os testes foram conduzidos até a desativação dos catalisadores. Os resultados revelaram que um aumento no conteúdo de Ni até 30% promoveu um aumento na conversão do CH₄, onde foi alcançado um máximo de conversão (32%), bem como a estabilidade do catalisador que se manteve ativo em até 650 min de reação. Acima de 30% de Ni, os valores de conversão do CH₄, bem como a estabilidade dos catalisadores, não ultrapassaram 325 min de reação. De acordo com os resultados, a atividade catalítica e a estabilidade do catalisador dependem fortemente do conteúdo metálico. Concluiu-se que catalisadores com 30%Ni suportado em SiO₂ são adequados quando aplicados na DCM.

Lázaro *et al.*⁸¹ observaram a influência do método de preparação (impregnação e fusão) no comportamento dos catalisadores de Ni/TiO₂ e Ni-Cu/TiO₂ para produzir H₂ na DCM, com temperatura de calcinação e reacional de 450 °C e 700 °C, respectivamente. Os catalisadores foram denominados de impNiTi e impNiCuTi para o método de impregnação e fusNiTi e fusNiCuTi para o método de fusão. Os valores de conversão inicial do CH₄ (%) para os catalisadores foram de 67% impNiTi , 59% impNiCuTi, 45% fusNiTi e 48% fusNiCuTi. Para todos os catalisadores, a atividade manteve-se constante, mas com uma ligeira diminuição para os catalisadores de Ni, e um ligeiro aumento para os catalisadores de Cu. Entretanto, para o catalisador impNiTi, houve uma queda rápida e gradativa da atividade catalítica até permanecer constante com 25% de conversão do CH₄. Para os demais catalisadores, a atividade manteve-se com valores de conversão próximos a 50-55% durante a DCM. Neste caso, o método de preparação do catalisador não influenciou nos valores de conversão do CH₄(%), porém a adição de Cu aos catalisadores promoveu melhores valores na atividade catalítica.

Para aumentar a atividade e estabilidade dos catalisadores de 30%Ni/SiO₂, foi adicionado uma série de promotores a este catalisador,

dentre eles, Ca, K e Ce com conteúdo metálico de 3%Ca-30%Ni/SiO₂, 3%K-30%Ni/SiO₂ e 30%Ce-30%Ni/SiO₂. O comportamento catalítico desses materiais na reação de DCM para a produção de H₂ a 580 °C foi investigado por Zapata *et al.*⁸² O catalisador contendo Ce como promotor promoveu uma conversão inicial do CH₄ de 90%. O catalisador com a adição dos promotores Ca e K, apresentou uma conversão inicial do CH₄ de 40%, e o catalisador de Ni, uma atividade inicial de 48%. Para todos os catalisadores, houve uma queda rápida da atividade catalítica, sendo de 65% para o Ce, 15% para Ca e 20% para K, o qual permaneceram constante até o final da reação em até 180 min. Para o catalisador contendo somente Ni, a atividade caiu para 3% até a perda total da atividade catalítica em 180 min de reação. Os resultados sugerem que a adição de Ce previne a sinterização das partículas de Ni durante a etapa de redução (antes do teste catalítico), mantendo a distribuição das partículas metálicas no suporte. Ao contrário, a adição de Ca e K inibe a atividade das partículas de Ni, além de não serem resistentes à desativação por carbono depositado. De acordo com o autor, o comportamento catalítico depende fortemente do tipo de promotor usado.

Ashok *et al.*⁸³ observaram a influência da temperatura reacional na atividade catalítica durante a DCM para produção de H₂, utilizando catalisador de Ni/Al₂O₃/SiO₂, calcinado a 450 °C. Os testes catalíticos foram realizados nas temperaturas reacionais de 500, 550, 600 e 650 °C. De acordo com os resultados de conversão do CH₄(%), a atividade catalítica inicial (a_i) aumentou com o aumento da temperatura reacional, sendo de 7,1% para o teste a 500 °C, 17,2% para o teste a 550 °C, 42% para o teste a 600 °C e 56% para o teste a 650 °C. Segundo os autores, a atividade catalítica inicial é diretamente proporcional a temperatura reacional, pois trata-se de uma reação endotérmica. Durante os 120 min de reação, o catalisador conduzido nas reações a 500 e 550 °C se manteve estável, porém em 550 °C houve um ligeiro aumento na atividade catalítica (25%). Para o catalisador conduzido a 600 e 650 °C, observou-se uma queda gradativa (600 °C) e rápida (650 °C) da atividade, até a perda da atividade em 75 min de reação para este último. Os autores sugeriram que a temperatura reacional de 550 °C é suficiente para obter bons resultados de atividade catalítica em catalisadores Ni/Al₂O₃/SiO₂, na DCM.

Takenaka *et al.*⁸⁴ estudaram a influência dos suportes MgO, Al₂O₃, SiO₂, CF (fibra de carbono) e TiO₂ em catalisadores contendo 2,5%Pd-27,5%Ni, a 550 °C na DCM para a produção de H₂. Os

resultados apresentaram valores de conversão inicial do CH_4 semelhantes (~14%) para todos os catalisadores, menos para os catalisadores contendo como suporte o MgO , na qual o valor de conversão inicial do CH_4 foi de 7%. No geral, o catalisador suportado em MgO apresentou menor atividade catalítica, enquanto que para os catalisadores suportados em CF , TiO_2 e SiO_2 , a atividade catalítica foi maior. O autor explica que a diferença na atividade catalítica entre catalisadores de Ni em diferentes suportes pode estar relacionada ao estado das espécies de Ni . Para o catalisador Pd-Ni/MgO , as espécies de Ni apresentaram-se como soluções sólidas NiMgO_x , sendo difíceis de reduzi-las à Ni metálico. Já para os demais suportes CF , TiO_2 e SiO_2 , o Ni apresentava-se principalmente na fase metálica. Concluiu-se que a conversão do CH_4 depende fortemente do tipo de suporte catalítico, sendo que a conversão do CH_4 tornou-se maior na seguinte ordem: $\text{Pd-Ni/CF} > \text{Pd-Ni/TiO}_2 > \text{Pd-Ni/SiO}_2 > \text{Pd-Ni/Al}_2\text{O}_3 > \text{Pd-Ni/MgO}$.

Em nosso trabalho de mestrado, realizou-se um estudo da DCM para a produção H_2 utilizando catalisadores Ni e Co com diferentes conteúdos metálicos, e suportados em Nb_2O_5 , Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 . Os catalisadores utilizados foram preparados com suportes obtidos pelo método de complexação metal-quitosana e comerciais. Estes catalisadores foram submetidos a diferentes condições operacionais, tais como fluxo dos gases, massas dos catalisadores, razões molares de $\text{N}_2:\text{CH}_4$, temperaturas reacionais e de calcinação.⁸⁵

Os resultados dos testes catalíticos apresentaram, em sua maioria, valores de conversão do CH_4 satisfatórios. Todos os catalisadores de Ni e Co , independente do suporte e do método de preparação, apresentaram-se ativos na reação de decomposição do CH_4 .

Os catalisadores de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ utilizando o suporte comercial e o preparado pelo método de complexação metal-quitosana, nas temperaturas reacionais de 800 °C e 600 °C, respectivamente, apresentaram os maiores valores de conversão inicial (62 e 61%, respectivamente) e média do CH_4 (33 e 37%, respectivamente). Os valores de conversão obtidos sugerem que, independente do suporte Al_2O_3 utilizado e da temperatura reacional, apresentaram comportamentos e atividades semelhantes. Também observou-se a semelhança nos perfis de RTP para estas amostras, devido a uma forte interação metal-suporte, originada pela formação da fase espinélio NiAl_2O_4 .⁸⁵

Para os catalisadores utilizando como fase ativa Ni e Co , suportados em Al_2O_3 preparada pelo método de complexação metal-quitosana, foram observados valores de conversão média do CH_4 de

33% (Ni) e 22% (Co), na temperatura reacional de 800 °C. Mostrando que o tipo de metal influenciou na atividade catalítica para esta reação. Já quando os catalisadores foram preparados utilizando a SiO₂ como suporte, foram observados comportamentos e atividades semelhantes (~18%) para as amostras de Ni e Co, a 700°C. Pode-se notar que, neste caso, o tipo de metal não influenciou no comportamento catalítico. De acordo com os perfis de RTP, ambos os metais apresentaram fraca interação com o suporte SiO₂.⁸⁵

Para catalisadores de Ni/ZnO calcinados em diferentes temperaturas (550 e 700°C) e submetidos na reação a 550 e 700 °C, foram observados comportamentos e atividades semelhantes. Conforme os resultados apresentados por DRX e RTP, observou-se que estes catalisadores são estruturalmente e/ou morfologicamente semelhantes. Os catalisadores de Ni/Nb₂O₅ apresentaram atividade somente quando conduzidos aos testes a 800°C, sugerindo que a temperatura reacional influencia no comportamento deste catalisador.⁸⁵

Em todos os testes não foi observada a formação de nanotubos de carbono. Os catalisadores estudados apresentaram grande potencial para geração de H₂ livre de CO e CO₂, tornando o processo economicamente atrativo, particularmente para sua aplicação em células combustíveis.⁸⁵

Durante a revisão realizada não foram observados na literatura trabalhos envolvendo o suporte espinélio MgAl₂O₄ para catalisadores metálicos. Isso serviu de estímulo para explorar sua síntese e sua aplicação na reação de decomposição do metano, escopo desta tese.

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo desenvolver catalisadores metálico-suportados, ativos e estáveis, avaliando sua estrutura e seu comportamento catalítico frente à reação de decomposição do CH_4 para produção de hidrogênio e de materiais carbonáceos de alto valor agregado, tais como, os nanotubos de carbono.

ESTRATÉGIAS

Para alcançar o objetivo deste trabalho, foram elaboradas as seguintes etapas:

- Preparar o suporte espinélio MgAl_2O_4 através dos métodos sol-gel e complexação metal-quitosana, com o intuito de avaliar o efeito do método de síntese em função da temperatura de formação do espinélio (MgAl_2O_4), além de obter um material com elevado valor de área superficial, porosidade, resistência à sinterização e homogeneidade.

- Avaliar o efeito da temperatura de calcinação sobre a estrutura do suporte MgAl_2O_4 .

- Utilizar o método de impregnação úmida na preparação de catalisadores à base Ni, para os suportes preparados pelos métodos citados acima.

- Caracterizar físico-quimicamente os suportes e os catalisadores visando obter informações sobre a estrutura destes materiais.

- Arquitetar e montar a planta de bancada para realização dos ensaios catalíticos.

- Verificar a influência da adição do promotor Pt ao sistema Ni/ MgAl_2O_4 .

- Realizar testes, com o intuito de avaliar o comportamento dos catalisadores com o suporte preparado por diferentes métodos, em função da atividade e estabilidade, em diferentes condições operacionais como, razão molar ($\text{N}_2:\text{CH}_4$), temperatura reacional, tempo e temperatura de redução, na DCM.

Caracterizar e avaliar a formação do carbono na reação em estudo, utilizando técnicas de espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (ATG) e microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARAÇÃO DOS SUPORTES

Para realizar o estudo da preparação do suporte MgAl_2O_4 e sua influência sobre as propriedades catalíticas, utilizaram-se dois métodos de preparação: Sol-gel e complexação metal-quitosana.

4.1.1. PREPARAÇÃO DO SUPORTE MgAl_2O_4 PELO MÉTODO SOL-GEL

A preparação do suporte MgAl_2O_4 pelo método sol-gel foi realizada de acordo com a metodologia desenvolvida por Foletto *et al.*⁴² e está representada na **Figura 9**.

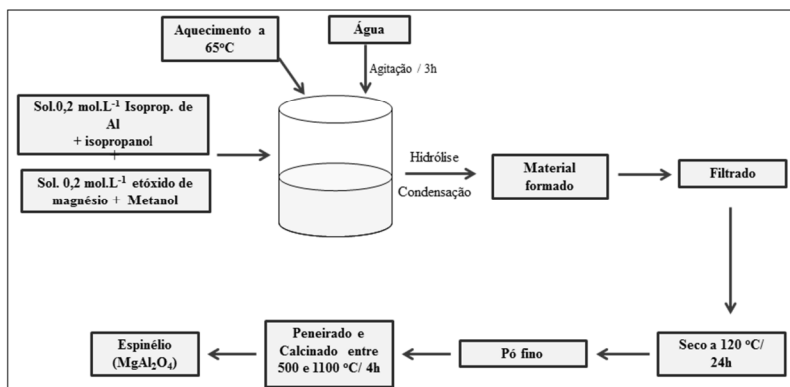
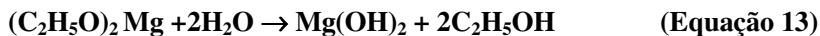


Figura 9. Representação esquemática da síntese utilizada para obtenção do suporte preparado pelo método sol-gel.

Para formar o composto sólido de forma espinélio, foi utilizada a relação de $\text{MgO}:1,4\text{Al}_2\text{O}_3$. Na preparação do precursor, os seguintes reagentes foram utilizados: isopropóxido de alumínio $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ e óxido de magnésio $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{Mg}$, ambos provenientes da Aldrich (pureza > 98%). Estes reagentes foram escolhidos por proporcionar uma temperatura menor de síntese, maior pureza e uma composição final do produto adequada em função da estequiometria.

Para a síntese do precursor, duas soluções $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de alcóxidos metálicos foram preparadas utilizando alcoóis como solventes. A primeira solução foi preparada pela dissolução de 62,8 g de

isopropóxido de alumínio (0,308 mol) em 1540 mL de isopropanol, e a segunda solução foi preparada pela dissolução de 12,56 g de etóxido de magnésio (0,110 mol) em 550 mL de metanol. Ambas as soluções foram misturadas em um b quer de 5 L e, então, aquecidas   temperatura de ebuli o do metanol. Logo após, 330 mL de água foi adicionado ao sistema, sob vigorosa agita o. A quantidade de água adicionada ao sistema foi 5 vezes maior que a estequiométrica de modo a ocorrer a hidrólise dos alcóxidos, como demonstrados na seq ncia (**Equa es 13 e 14**).



Após a adi o de água, o sistema foi mantido sob aquecimento e agita o por 3 h para completar a rea o de hidrólise. O material formado foi separado do álcool por filtra o, e então seco em um forno a 120  C por 24 h, resultando em um pó fino. Este pó fino (mistura de hidróxidos de Mg e Al) foi peneirado (100 mesh) e calcinado em uma atmosfera oxidante (ar)   temperaturas entre 500 e 1100  C por 4 h, para formar a fase espinélia.

4.1.2. PREPARA O DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ PELO MÉTODOS DE COMPLEXA O METAL-QUITOSANA

Este método, ilustrado na **Figura 10**, foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa – LABOCATH com o intuito de obter uma temperatura menor de síntese do suporte, maior pureza, materiais mesoporosos com elevada área superficial específica, e também, como compara o do método sol-gel.^{47, 62, 63}

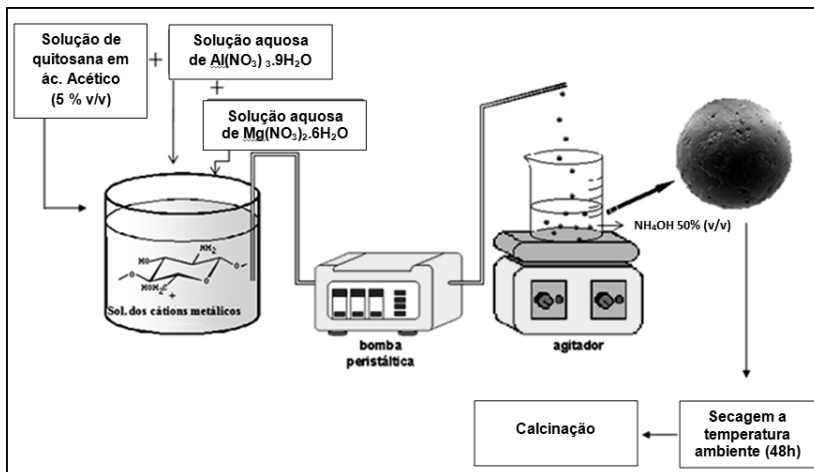


Figura 10. Representação esquemática dos equipamentos e da síntese utilizada para obtenção do suporte de complexação metal-quitosana.

Para formar o composto sólido espinélio, usou-se a seguinte razão molar: 1,5 quitosana: 1,0 MgO: 1,4 Al₂O₃. Para a preparação do suporte MgAl₂O₄, 5,0 g do biopolímero quitosana [(C₆H₁₁O₄N)_n] (Purifarma) foram dissolvidos em 167 mL de uma solução de ácido acético (5% v/v). Concomitantemente, 21,35 g de nitrato de alumínio [Al(NO₃)₃.9H₂O] (Vetec) foram dissolvidos em 50 mL de água destilada e 5,21 g de nitrato de magnésio [Mg(NO₃)₂.6H₂O] (Vetec) foram dissolvidos em 6 mL de água destilada. As soluções aquosas de Mg e Al foram então misturadas à solução do polímero. A solução de quitosana-Mg-Al foi gotejada, com o auxílio de uma bomba peristáltica (Gilson – Minipuls 3), à uma solução básica de NH₄OH 50 % (v/v) sob agitação. Após o processo de gotejamento, as esferas de quitosana-Mg-Al formadas permaneceram na solução de NH₄OH por, aproximadamente, 3 horas para completar o processo de geleificação. Em seguida, as esferas (Erro! Fonte de referência não encontrada.) foram removidas da solução básica e secas a temperatura ambiente por 48 h e, então, calcinadas em atmosfera oxidante nas temperaturas entre 500 e 1100°C por 4 h, para formar a fase espinélio.

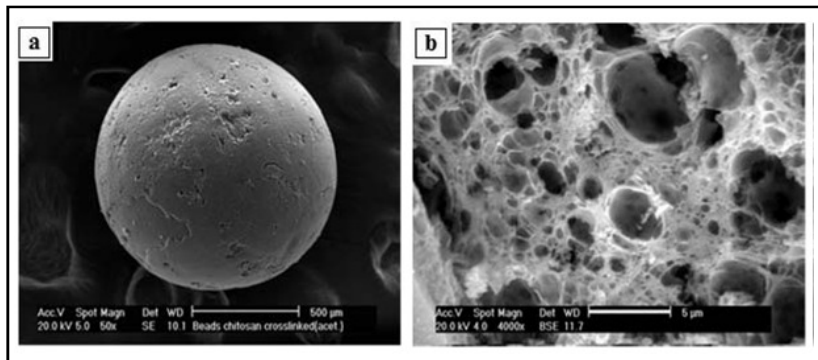


Figura 11. Micrografias de MEV das esferas formadas (a) antes do processo de calcinação e (b) após o processo de calcinação.⁶²

4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram preparados pelo método de impregnação úmida, como descrito nas seções a seguir.

4.2.1. DEPOSIÇÃO DO METAL SOBRE O SUPORTE

No preparo dos catalisadores suportados, é de grande importância a etapa de impregnação das espécies ativas (metal), que devem estar altamente dispersas com a finalidade de apresentar elevada atividade catalítica. O método de adição dos metais empregado durante a preparação dos catalisadores desse trabalho foi o de impregnação úmida.

Este método é muito utilizado e envolve basicamente três etapas. Primeiramente, é realizado o contato do suporte com a solução por certo período de tempo, permitindo uma completa homogeneização. Na segunda etapa, faz-se a secagem do sistema para a remoção dos solventes e, por último, a ativação do catalisador através da calcinação, redução ou outro tratamento apropriado.^{86, 87} Existem duas diferentes formas de impregnação e essas são classificadas de acordo com o volume da solução adicionada ao suporte. Quando utilizado um pequeno volume da solução, igual ao volume dos poros do suporte, a solução entra nos poros por capilaridade e o método é chamado de “impregnação seca” ou “impregnação úmida incipiente”. Caso um excesso de solução seja utilizado, a impregnação ocorre por difusão.⁸⁸

O método escolhido na impregnação do suporte $MgAl_2O_4$ foi o de impregnação úmida. O procedimento mostrado na **Figura 12**, consistiu-

se em adicionar ao suporte uma solução aquosa do sal do metal com a concentração necessária para se obter o percentual de massa metálica desejado. Depois, a solução foi agitada e o solvente eliminado através de lenta evaporação. Os suportes impregnados foram secos em estufa, moídos e peneirados, seguido de calcinação na faixa de temperatura e tempo desejados.

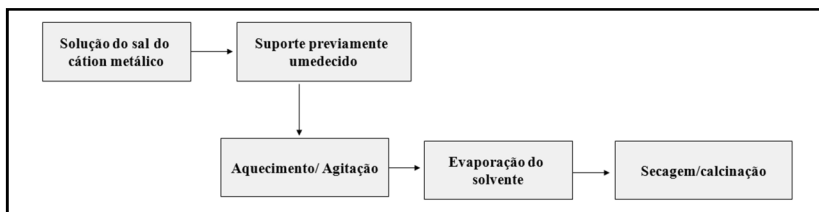


Figura 12. Fluxograma do método de impregnação úmida.

4.2.2. CATALISADOR 20%Ni/MgAl₂O₄ PELO MÉTODO SOL-GEL

Para a obtenção dos catalisadores de Ni, foi utilizado o suporte (MgAl₂O₄) calcinado a 1100 °C, pois este material apresentou maior resistência a sinterização.⁴² O Ni foi impregnado ao suporte através de impregnações úmidas sucessivas. Para impregnação, pesou-se 4,0418 g do suporte que foi previamente umedecido com água destilada (quantidade suficiente para umedecê-lo). A este foi adicionado uma solução aquosa com 1,2514 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₃.6H₂O] (Sigma-Aldrich), com conteúdo nominal de 5% (m/m). A impregnação foi conduzida a 80 °C. Este processo foi repetido por mais três vezes, até completar o conteúdo nominal de 20% Ni (m/m) no catalisador. A amostra foi seca em uma estufa por 12 h a 100 °C, e em seguida foi calcinada ao ar a 700 °C por 5h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄ foi macerado e peneirado.

4.2.3. CATALISADOR 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ PELO MÉTODO SOL-GEL

Este catalisador foi testado como forma de comparação ao catalisador descrito anteriormente. A adição de um promotor melhora a dispersão metálica e sua estabilidade, além de controlar o tamanho da partícula, gerando partículas de tamanho suficiente para promover a reação.⁸⁹ É conhecido que a adição de metais nobres em quantidades pequenas ao catalisador pode provocar mudanças nas propriedades do

material, principalmente no grau de redução do Ni, pelo efeito “spillover de H₂”.⁴²

O método de preparação do catalisador 15%Ni/MgAl₂O₄ foi o mesmo descrito anteriormente na seção 4.2.2. Para impregnação, pesou-se 3,7835 g do suporte (MgAl₂O₄), que foi previamente umedecido com água destilada. A este foi adicionado uma solução aquosa com 1,1025 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₃.6H₂O] (Sigma-Aldrich), com conteúdo nominal de 5% (m/m). A impregnação foi conduzida a 80 °C. Este processo foi repetido por mais duas vezes, até completar o conteúdo nominal de 15% Ni (m/m) no catalisador. A amostra foi seca em uma estufa por 12 h a 100 °C, e em seguida foi calcinada ao ar a 500 °C por 5 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ antes da impregnação com a Pt. Para formar o catalisador de Pt-Ni, pesou-se 2,5494 g do catalisador de 15%Ni/MgAl₂O₄ e, a este, foi adicionado uma solução aquosa com 0,0066 g de ácido hexacloroplátinico [H₂PtCl₆.6H₂O] (Sigma-Aldrich), com conteúdo nominal de 0,1% (m/m). A impregnação foi conduzida a 80 °C. O material foi seco em uma estufa por 12 h a 100 °C, e em seguida, foi calcinado ao ar a 700 °C por 5 h com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. O catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ foi macerado e peneirado.

4.2.4. CATALISADOR 20%Ni/MgAl₂O₄ PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

Para obtenção de catalisadores de Ni, o espinélio MgAl₂O₄ calcinado a 1100 °C foi utilizado como suporte neste trabalho e, também, como forma de comparação ao método sol-gel. O níquel foi impregnado ao suporte por impregnação úmida. Neste caso, o suporte (4,1173 g) foi previamente umedecido com água destilada. A este, foi adicionado uma solução aquosa com 5,0990 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₃.6H₂O] (Sigma-Aldrich), com conteúdo nominal de Ni de 20% (m/m). A impregnação foi conduzida a 80 °C, com vagarosa agitação até a evaporação do solvente. A amostra então foi seca em uma estufa a 90 °C por 16h, seguida pela calcinação a 700°C em um fluxo de ar por 5 h, e com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Após a etapa de calcinação, o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄ foi macerado e peneirado.

4.2.5. CATALISADOR 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ PELO MÉTODO DE COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

O método de preparação do catalisador 15%Ni/MgAl₂O₄ foi o mesmo descrito anteriormente na seção 4.2.4. Para impregnação, pesou-se 4,0002 g do suporte (MgAl₂O₄), que foi previamente umedecido com água destilada. Para impregnação, preparou-se uma solução aquosa com 3,4970 g de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₃.6H₂O] (Sigma-Aldrich), com conteúdo nominal de Ni de 15% (m/m). A impregnação foi conduzida a 80 °C, com vagarosa agitação até a evaporação do solvente. A amostra então foi seca em uma estufa a 90 °C por 16h, seguida pela calcinação a 500°C em um fluxo de ar por 5 h e com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ antes da impregnação com a Pt. Para obtenção do catalisador de Pt-Ni, pesou-se 3,2305 g do catalisador de 15%Ni/MgAl₂O₄ e a este, foi adicionado uma solução aquosa com 0,0086 g de ácido hexacloroplatínico [H₂PtCl₆.6H₂O] (Sigma-Aldrich) com conteúdo nominal de 0,1% (m/m). O material foi então calcinado a 700 °C em um fluxo de ar por 5 h, e com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹. O catalisador de 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ foi macerado e peneirado.

4.3. TESTES CATALÍTICOS

A reação de decomposição catalítica do CH₄ (DCM) foi conduzida em um reator de quartzo de fluxo contínuo e leito fixo, aquecido por um forno elétrico. Os catalisadores (100 mg) foram pré-tratados *in situ* com um fluxo de H₂. Os experimentos foram conduzidos sob pressão atmosférica, em diferentes temperaturas reacionais. A alimentação da linha foi composta por um fluxo de gases de N₂ e CH₄ em diferentes razões molares, sendo que o fluxo total de gases na alimentação foi de 80 mL.min⁻¹. O N₂ foi utilizado como diluente e como padrão interno. O reagente e os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-8A, equipado com uma coluna peneira molecular 5A e um detector de condutividade térmica. O argônio foi utilizado como gás de arraste.

A **Figura 13** representa o esquema da linha reacional, desenvolvida no LABOCATH para o processo de DCM.

Neste trabalho, a escolha das condições reacionais (ativação, temperatura reacional, composição do catalisador e fluxo) devem-se a observações feitas na literatura, relacionadas à produção de H₂ e de NTCs na decomposição catalítica do CH₄.

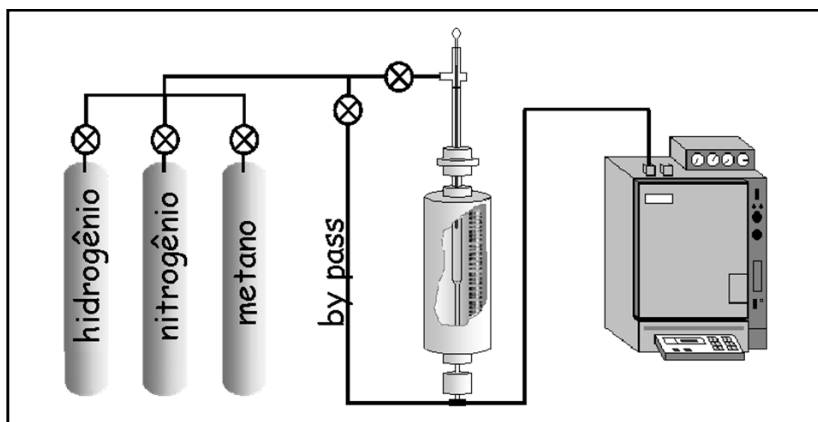


Figura 13. Representação do esquema da linha da reação de decomposição do CH_4 .

A atividade catalítica foi avaliada em termos de conversão do metano ($\text{CH}_4\%$), e expressa na **Equação 15**.

$$\text{CH}_4(\%) = 100 - 100 \times \frac{\text{CH}_4(t)}{\text{N}_2(t)} \times \frac{\text{N}_2(i)}{\text{CH}_4(i)} \quad (\text{Equação 15})$$

Onde, $\text{CH}_4(i)$ e $\text{N}_2(i)$ são as concentrações iniciais (*by pass*) e $\text{CH}_4(t)$ e $\text{N}_2(t)$, são as concentrações no tempo t após o início da reação.

As concentrações foram medidas considerando-se as áreas dos picos de metano e nitrogênio no cromatograma **Figura 14**.

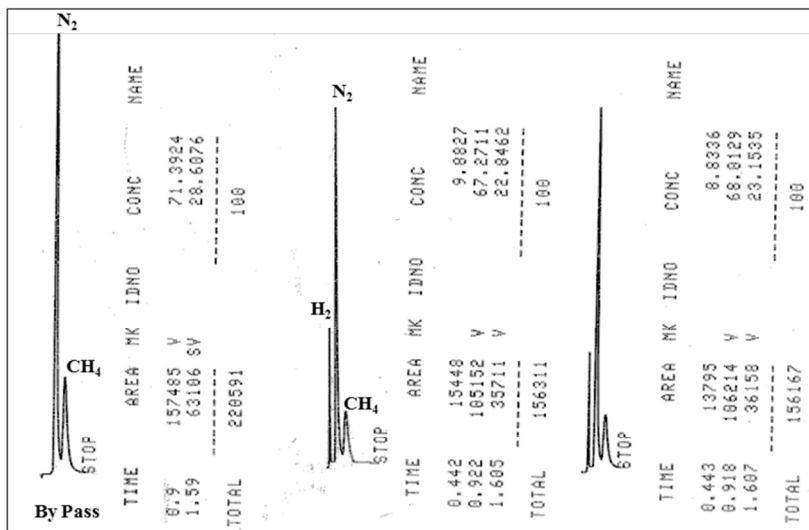


Figura 14. Representação do cromatograma utilizado no cálculo de conversão do metano (CH_4 %).

Devido à variedade de condições operacionais empregadas neste trabalho, estas serão descritas detalhadamente na parte de resultados e discussão (seção 5) para uma melhor compreensão.

4.4. CARACTERIZAÇÃO

Para relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Por isso, em catálise heterogênea, as caracterizações físico-químicas dos catalisadores e materiais precursores são de grande importância para se obter informações como composição, textura e estrutura química.

Para tais informações, é necessário o uso de algumas técnicas. Neste trabalho, foram utilizadas as seguintes técnicas para a caracterização do suporte e do catalisador, tais como: Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), Método Viscosimétrico, Espectroscopia de Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (ATG), Isotermas de Adsorção – Dessorção de N_2 , Absorção Atômica, Difração de raios-X (DRX), Redução em Temperatura Programada (RTP), Espectroscopia Raman, Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET).

4.4.1. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO (RMN1H)

A quitosana, como precursor, foi caracterizada por Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN H¹), com o intuito de obtermos informações sobre o seu grau de desacetilação (GD%).

A quitosana, como já foi descrito anteriormente (seção 2.1.3.2, pág. 11), pode ser obtida através da desacetilação da quitina. O processo de desacetilação envolve a remoção dos grupos acetil (-COCH₃) da cadeia molecular da quitina e a formação de grupos amino (-NH₂). A quitosana tem uma grande capacidade de formar complexos com íons de metais de transição devido aos grupos NH₂ presentes em sua estrutura. A versatilidade deste biopolímero está relacionada ao seu alto grau dos grupamentos NH₂.^{90, 91}

O espectro foi obtido em um aparelho de ressonância magnética nuclear Varian Mercury Plus 400-MHz, a partir do procedimento descrito por Signini e Campana-Filho.⁹² Aproximadamente 10 mg de amostra de quitosana foi adicionada em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. A este, foi adicionado 1 mL de solução de HCl/D₂O 1 % (v/v). A amostra foi solubilizada em 24 horas formando uma solução viscosa a qual foi analisada a 70 °C. Os deslocamentos químicos são apresentados em partes por milhão (ppm) e foram comparados com dados encontrados na literatura.^{92, 93, 94}

O grau de desacetilação (GD%) foi determinado utilizando a Equação 16:

$$GD = 100 - \left(\frac{I_{met}}{3 \times I_{H_2}} \right) \times 100 \quad \text{(Equação 16)}$$

Onde, I_{met} corresponde a integral do sinal dos prótons metila dos grupos acetamida, e I_{H₂} é a integral do sinal do hidrogênio ligado ao carbono 2 do anel glicosídico. Estas áreas foram escolhidas por estarem relativamente livres das influências do pico do solvente.^{92, 93, 94}

4.4.2. MÉTODO VISCOSIMÉTRICO

As relações entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e massa molar média $[M]$ são comumente usadas para avaliar o grau de polimerização de macromoléculas. A viscosimetria, embora seja um método não absoluto, é um dos processos mais utilizados para a determinação da massa molar de polímeros. Para essa medida, preparou-se uma solução 3 mg.L⁻¹ de quitosana utilizando uma solução tampão de ácido acético com o sal acetato de sódio (solução estoque: AcOH 0,3 mol.L⁻¹ – AcONa 0,2 mol.L⁻¹ – pH = 4,5), que foi mantida à temperatura ambiente durante 12 horas para total dissolução da quitosana no meio. A partir dessa solução estoque, foram preparadas outras soluções com diferentes concentrações, na faixa de 0,9 – 3,0 mg.L⁻¹, utilizando essa mesma solução tampão como diluente.^{95,96}

As medidas foram realizadas com base no tempo de escoamento do solvente e das soluções diluídas do polímero em um capilar de vidro ($\phi = 0,63$ mm) termostatizado em 25 °C, utilizando-se um viscosímetro Cannon-Fenske, conectado a um leitor ótico SCHOTT. Essas medidas foram realizadas em duplicata.

Os valores da massa molar média (M) foram determinados utilizando a equação de Mark–Houwink–Sakurada⁹⁵ (**Equação 17**):

$$\eta = K.M^{\alpha} \quad \text{(Equação 17)}$$

Onde η é a viscosidade intrínseca, M é a massa molar média, e K e α são constantes empíricas que dependem da natureza do polímero, do solvente e da temperatura. Os valores de $K = 0,076$ e $\alpha = 0,797$ foram obtidos da literatura.⁹⁵

Os demais cálculos e as medidas de escoamento realizadas no aparelho viscosímetro Cannon-Fenske encontram-se em anexo (**APÊNDICE 1**).

4.4.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

A análise de IV foi utilizada para identificar a interação dos íons dos metais magnésio e alumínio com os grupamentos da quitosana após o método de complexação e antes da etapa de calcinação. Os espectros obtidos foram realizados em espectrômetro Perkin-Elmer modelo 283, na região de 400 a 4000 cm⁻¹, utilizando pastilhas de KBr misturadas com a amostra de quitosana.

4.4.4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO – DESSORÇÃO DE N₂

Os catalisadores foram caracterizados através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂ obtidas na temperatura do nitrogênio líquido em um instrumento automático de fisissorção (Autosorb-1C, Quantachrome Instruments). Antes da análise, os catalisadores foram degaseificados a vácuo a 200 °C durante 2 horas, para remoção de impurezas. Os valores de áreas superficiais específicas foram calculados a partir do ramo de adsorção, conforme o método descrito por Brunauer-Emmett-Teller (BET).⁹⁷ As distribuições do diâmetro médio dos poros foram obtidas conforme o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).⁹⁸

A forma de uma isoterma de adsorção nos revela detalhes importantes sobre as características do material estudado, como sua área específica e estrutura porosa.

As isotermas obtidas foram comparadas de acordo com a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)^{99, 100, 101} (**Figura 15**).



Figura 15. Isotermas (Volume do gás adsorvido (cm³.g⁻¹) versus Pressão Relativa (P/P₀)) do tipo I ao tipo VI. Classificação segundo a IUPAC.

O tipo de isoterma está relacionado ao efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção. De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros, segundo a IUPAC, em função de seu diâmetro, e está apresentada na **Tabela 1**.⁹⁹

O volume de poros (V_p) das isotermas obtidas neste trabalho, também foi classificado segundo a IUPAC.

Tabela 1. Classificação dos poros segundo seu diâmetro (IUPAC).

Classificação	Diâmetro (Å)
Microporos	$\phi < 20$
Mesoporos	$20 < \phi < 500$
Macroporos	$\phi > 500$

ϕ =diâmetro

4.4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Os padrões de Difração de Raios-X de uma parte das amostras foram obtidos em um equipamento PanAnalytical (X'pert PRO Multi-Purpose Diffractometer) dotado de um detector rápido (Xcelerator – RTMS) em geometria Bragg-Bretano, com radiação $K\alpha$ de um tubo de Cu (1,5418 Å), operando com tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, fendas soller, de divergência e antiespalhamento de 0,04 rad, $1/4^\circ$ e $1/2^\circ$, respectivamente. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente com uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 90° . Outra parte das amostras foram analisadas em um equipamento Siemens D-5000 (Karlsruhe), com radiação $K\alpha$ do Cu e monocromador de grafite, utilizando-se uma variação de ângulo 2θ entre 10 e 90° . Os tamanhos médios dos cristalitos foram obtidos através da largura à meia altura dos picos de maior intensidade dos difratogramas, utilizando a equação de Scherrer.⁴²

A caracterização estrutural de algumas amostras se deu com a simples identificação das fases cristalinas presentes, através de comparação dos difratogramas experimentais com um banco de dados cristalograficos ICSD. Já o cálculo de tamanho médio dos cristalitos das amostras foram realizados a partir de refinamentos de estrutura cristalina através do método Rietveld usando os dados de DRX, informações instrumentais e modelos estruturais teóricos (extraídos do banco de dados ICSD) como dados de entrada do programa GSAS+EXPEGUI. As contribuições de alargamento de linha instrumental foram obtidas a partir do refinamento Rietveld de um padrão DRX de uma amostra de

referência Y_2O_3 , gentilmente cedida pelo Prof. Luis Gallego do IPEN/SP.^{102, 103, 104, 105, 106}

4.4.6. REDUÇÃO EM TEMPERATURA PROGRAMADA (RTP)

A análise de redução em temperatura programada (RTP) foi utilizada para determinar as espécies redutíveis presentes na superfície do catalisador (antes dos testes reacionais), e a temperatura na qual estas espécies são reduzidas, através do consumo de H_2 . Esta análise permite avaliar também, a interação entre o metal e o suporte.

Esta técnica é amplamente utilizada para a caracterização de materiais compostos de um óxido metálico, de uma mistura de óxidos e de óxidos metálicos dispersos sobre um suporte. A reação entre um óxido (M_xO_y) e o hidrogênio pode ser representada de uma maneira geral pela **Equação 18**.^{107, 108}



As análises foram conduzidas em um aparelho Micromeritics Chemisorb 2705, utilizando 50 mg do catalisador e operando em uma faixa de temperatura de 25 a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Foi utilizada uma mistura contendo 5% H_2/N_2 com velocidade de fluxo de 30 mL.min⁻¹. Antes da análise, os catalisadores foram pré-tratados a 200 °C durante 2 horas sob fluxo de N_2 .

4.4.7. ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA (ATG)

Para analisar a temperatura de decomposição térmica do precursor e do complexo quitosana-Mg-Al (antes da etapa de calcinação), e do catalisador após os testes catalíticos, foi utilizada a análise termogravimétrica. No caso do precursor e do complexo quitosana-Mg-Al, pode-se identificar em qual temperatura o material orgânico se decompõe, e para o complexo metálico, além do material orgânico, pode-se identificar a temperatura de decomposição dos nitratos. Através da diferença entre as análises TG para o precursor e o complexo metálico, pode-se observar se houve uma possível interação entre eles e, além disso, através da sua temperatura de decomposição, determinar em qual temperatura esse material poderá ser calcinado.^{90,91} Para o catalisador após a reação de decomposição do CH_4 , pode-se verificar a pureza dos nanotubos de carbono. Também é possível

identificar a presença de impurezas, como carbono amorfo. Em atmosfera oxidante, a combustão do carbono amorfo ocorre a baixas temperaturas, em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e simples (NTCPS), a oxidação acontece em temperaturas médias, e em temperaturas mais altas ocorre a perda de massa de nanofibras de carbono (NFC).^{109, 110}

As análises termogravimétricas foram realizadas no aparelho Shimadzu TGA-50, localizado no Departamento de Química da UFSC. Para o precursor e o complexo metálico, as análises foram conduzidas sob fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25-900 $^\circ\text{C}$, e para alguns catalisadores, após o teste catalítico, foi utilizado um fluxo de ar nas mesmas condições mencionadas anteriormente. Outra parte dos catalisadores, após o teste catalítico, foram analisadas com a ajuda de um termoanalisador SDT 2960 da TA Instruments, localizado na Universidade de Poitiers – França. As análises foram conduzidas sob fluxo de ar de $1,67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25-900 $^\circ\text{C}$.

4.4.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O conteúdo de Ni no catalisador foi determinado através de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (ContrAA 700 Analytik Jena AG (Jena, Alemanha), com lâmpada de arco de Xe, operada a 300 W e comprimento de onda de 232.003 nm. As leituras das amostras foram feitas em triplicata, com 3 pixels e 20 μL de volume injetado no forno. As amostras foram digeridas com auxílio de micro-ondas, sendo utilizada: 0,5 mg (amostra), 2 mL de HNO_3 , 2 mL de HF e 8 mL de HCl. O equipamento está localizado no Departamento de Química da UFSC.

4.4.9. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de nanotubos de carbono. Todas as formas alotrópicas de carbono, como fulereno, carbono amorfo, nanotubo de carbono e diamante, são ativas na espectroscopia Raman, sendo a posição, largura e a intensidade relativa das bandas modificadas de acordo com a forma de carbono.¹¹¹ Esta análise nos fornece também informações sobre o grau de perfeição dos nanotubos.

Um espectro Raman de uma amostra contendo NTCs apresenta regiões bastante distintas de identificação, conforme demonstrado na **Figura 16**, e revela informações importantes sobre suas diferentes propriedades.

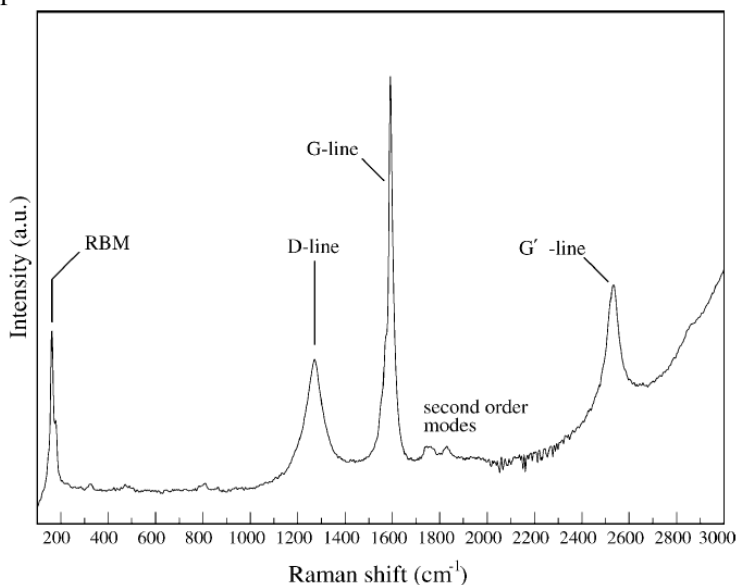


Figura 16. Perfil do espectro Raman de nanotubos de carbono.¹¹² Reproduzido com permissão da Elsevier.

Os modos vibracionais chamados de respiração radial (RBM – *radial breathing modes*) apresentam bandas em baixas frequências (< 300 cm^{-1}), e são característicos de nanotubos de paredes simples (NCPS). A banda D, atribuída à presença de estruturas desordenadas, como nanotubos defeituosos e carbono não cristalino, é observada por volta de 1350 cm^{-1} , enquanto a banda G' é observada em 2700 cm^{-1} . Uma banda de alta frequência, denominada G, está presente próximo a

1575 cm^{-1} e está associada à nanotubos perfeitos. O aparecimento da banda D é um indício da formação de NTCPM.

A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G), também chamado de “parâmetro de qualidade”, permite-nos informar sobre o grau de grafitação do material, o qual reflete a proporção de nanotubos perfeitos numa amostra. Quanto mais próximo de zero for essa razão, maior o grau de grafitação do material e, portanto, melhor a qualidade dos nanotubos formados.^{62, 113, 114, 115}

Para verificar a formação dos nanotubos de carbono na reação de decomposição catalítica do metano, os catalisadores foram analisados após os testes catalíticos por espectroscopia Raman. Foi utilizado o equipamento espectrômetro Raman (Renishaw - RGH22) com laser de Ar e comprimento de onda de excitação de 514,5 nm.

4.4.10. MICROSCOPIAS ELETRÔNICAS DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET)

Estas técnicas fornecem diretamente informações visuais do tamanho, forma e morfologia das nanoestruturas assim como, a localização das partículas metálicas nos tubos formados.

Com a ajuda destas técnicas pode-se visualizar o mecanismo de crescimento do carbono para a formação dos NTCs, uma vez que o mecanismo proposto para o crescimento de carbono é através das partículas metálicas presentes na superfície dos catalisadores por um mecanismo de dissolução-precipitação (seção 2.1.6, pág.15).^{30,116} A visualização do tamanho das nanoestruturas traz informações importantes na caracterização deste material. Por exemplo, o diâmetro externo de um NTCPM pode alcançar até 100 nm, e isto pode variar devido ao número de camadas dos nanotubos que vai de duas a várias dezenas.¹¹⁰ Outra informação relevante é que, indiretamente fornece o tamanho das partículas metálicas presentes na superfície do catalisador.

A morfologia das amostras foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um aparelho Philips XL30, operando com uma voltagem de aceleração de 20kV e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), utilizando um aparelho JEM – 1011, operando em uma voltagem de aceleração de 120 kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram sintetizados, caracterizados físico-quimicamente e tiveram suas atividades catalíticas avaliadas frente à reação de decomposição do metano. Os resultados obtidos serão mostrados e discutidos nesta seção, que está dividida em 6 itens:

- Caracterização do suporte MgAl_2O_4 – Sol-Gel;
- Caracterização do suporte MgAl_2O_4 – Complexação Metal-Quitosana;
 - Caracterização dos catalisadores 20%Ni/ MgAl_2O_4 e 0,1%Pt-15%Ni/ MgAl_2O_4 pelos métodos Sol-Gel e Complexação Metal-Quitosana;
 - Testes Catalíticos dos catalisadores 20%Ni/ MgAl_2O_4 – Sol-Gel e Complexação Metal-Quitosana;
 - Testes Catalíticos dos catalisadores 0,1%Pt-15%Ni/ MgAl_2O_4 – Sol-Gel e Complexação Metal-Quitosana;
 - Caracterização pós-teste catalítico para os catalisadores 20%Ni/ MgAl_2O_4 e 0,1%Pt-15%Ni/ MgAl_2O_4 - Sol-Gel e Complexação Metal-Quitosana.

Devido ao número de amostras estudadas, foi adotada a seguinte nomenclatura, de acordo com o suporte, catalisador, metal, temperatura de calcinação e método de preparação utilizado. Para os suportes foram dados os códigos:

S MP # T

onde, S= suporte; MP= método de preparação (SG = sol-gel e E = complexação metal-quitosana); T= temperatura de calcinação; por exemplo: $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#1100$; e para os catalisadores os códigos:

X M / S MP # T

onde, X= teor metálico; M = metal, no caso, Ni e Pt-Ni; S= suporte; MP= método de preparação (SG = sol-gel e E = complexação metal-quitosana); T= temperatura de calcinação; por exemplo: **20%Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#700$**

5.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ – SOL-GEL

Inicialmente serão apresentados os resultados de caracterização do suporte $MgAl_2O_4$ preparado pelo método sol-gel. As análises de raios-X, cujos difratogramas estão apresentados nas **Figuras 17 e 18**, foram realizadas pelo grupo de pesquisa do professor Dr. Edson L. Foletto, no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria.

A **Figura 17** ilustra os difratogramas do precursor e das amostras calcinadas nas temperaturas de 600 a 1100 °C.

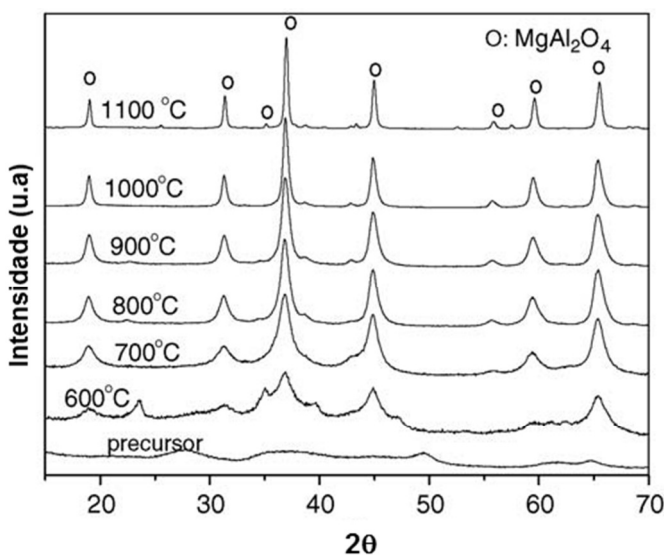


Figura 17. Difratogramas do precursor e das amostras calcinadas nas temperaturas de 600 a 1100 °C.

Pode-se observar que o precursor, que é uma mistura de hidróxidos de alumínio e magnésio, é um material amorfo. Após a calcinação a 600 °C inicia-se a formação da fase espinélia. Contudo, o sólido formado contém impurezas, provavelmente devido à presença de hidróxidos de alumínio e de magnésio. A calcinação à temperatura de 700 °C ou maiores, promovem a formação da fase espinélia pura. Comparando estes dados com os da literatura, este método de preparação permite a formação da fase espinélia pura a partir de 700 °C.

Pode-se observar que aumentando a temperatura, há um aumento na intensidade e uma redução na largura dos picos de difração de raios-X.⁴²

A influência da temperatura de calcinação sobre o tamanho dos cristalitos, está apresentada na **Figura 18**.

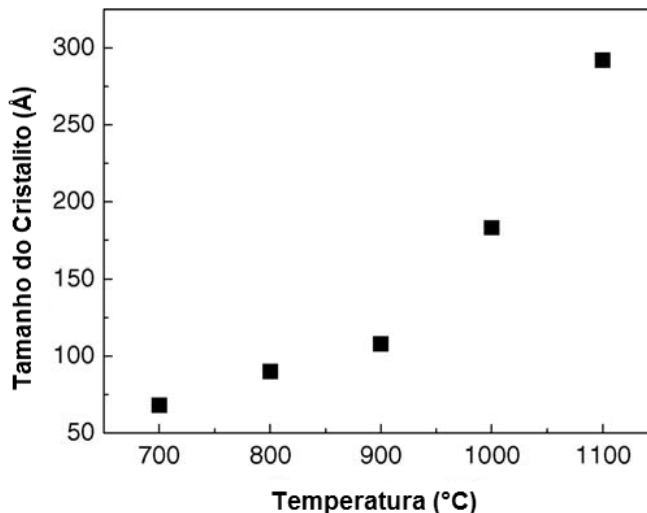


Figura 18. Tamanho do cristalito do espínélio (pó) como uma função da temperatura de calcinação.

Os dados da **Figura 18** revelam que aumentando a temperatura de calcinação, há um aumento exponencial no tamanho dos cristalitos. Por exemplo, a amostra calcinada a 1100 °C tem um tamanho do cristalito da ordem de 342 Å, ou seja, 5 vezes maior que o cristalito da amostra calcinada a 700 °C (68 Å).⁴²

5.2. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE $MgAl_2O_4$ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

Na sequência do trabalho, foi caracterizado o suporte obtido pelo método da complexação metal-quitosana. Primeiramente, foi utilizada a técnica de RMN¹H e a **Equação 16** (seção 4.4.1, pág.39) para determinar o grau de desacetilação (GD%) da quitosana empregada para o preparo do suporte $MgAl_2O_4$ pelo método de complexação metal-quitosana, A região do espectro de RMN¹H utilizada para esse cálculo está identificada no espectro da **Figura 19**, onde a atribuição dos sinais foi feita de acordo com a literatura.^{92,93,94,96}

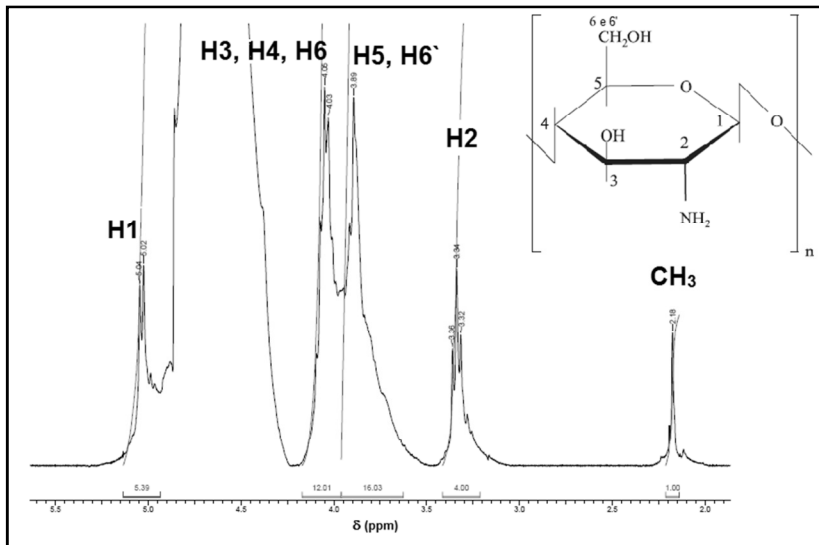


Figura 19. Espectro de RMN ^1H da quitosana em $\text{D}_2\text{O}/\text{HCl}$ a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Ao lado, a fórmula estrutural do anel glicopiranosídico e a unidade de repetição monomérica da quitosana.⁹¹

Espectro RMN ^1H (**Figura 19**) apresentou cinco picos característicos da quitosana. Observa-se um sinal em 2,18 ppm o qual é referente aos hidrogênios da metila do grupo acetamida; um tripleto em 3,34 ppm, atribuído aos hidrogênios H2 do anel glicosídico; em 3,89 ppm um pico relacionado aos hidrogênios H5 e H6' do anel glicosídico; um sinal em 4,0 ppm, referente aos hidrogênio H3, H4 e H6 do anel glicosídico; e em 5,0 ppm, um pico atribuído ao hidrogênio H1.

Substituindo-se os valores das integrais obtidas a partir da **Figura 19** ($I_{\text{met}} = 1$ e $I_{\text{H}_2} = 4$) na **Equação 16**, obteve-se um grau de desacetilação de 91,67 %, confirmando a presença de grupos amina referente à estrutura da quitosana.^{93,94,96}

A massa molar média (M) da quitosana pode ser determinada utilizando o método viscosimétrico, conforme citado anteriormente na seção 4.4.2. Esta informação é de grande importância, pois quanto maior o valor da massa molar média, maior o número de monômeros presentes no polímero, indicando uma maior disponibilidade de grupos a serem complexados. Os resultados experimentais e os cálculos obtidos pelo método viscosimétrico para a obtenção do valor da viscosidade intrínseca (η) estão demonstrados no **APÊNDICE 1**.

Através da **Equação 17** (pág. 40) e com os valores das constantes $K = 0,076$ e $\alpha = 0,797$ obtidos da literatura,⁹⁵ foi possível calcular os valores da massa molar média (M) da quitosana, que foram de 46.403,8 e 48.677,4 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, indicando ser um polímero com massa molar elevada e possuindo um grande grau de polimerização.

Para acompanhar a interação da quitosana com os íons metálicos, foi realizada uma análise de infravermelho (IV). A **Figura 20** apresenta os espectros de (IV) da quitosana e do complexo quitosana-Mg-Al antes da etapa de calcinação.

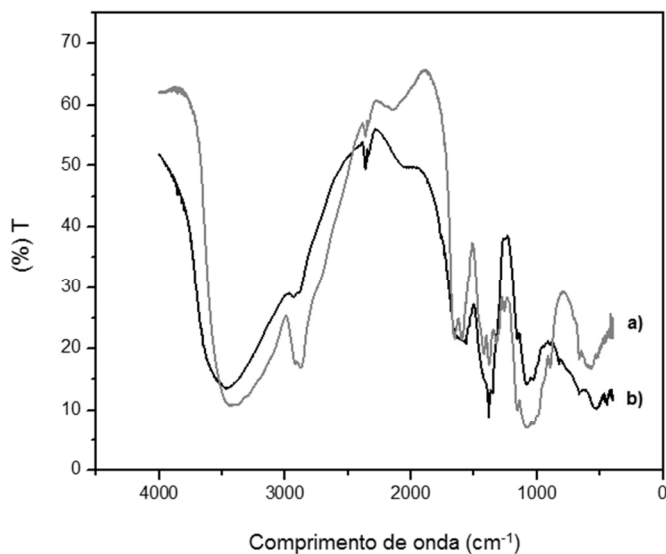


Figura 20. Espectros de IV da quitosana (a) e do complexo quitosana-Mg-Al (b), antes da etapa de calcinação.

Através dos espectros de infravermelho (**Figura 20**), pode-se observar que houve diferença entre o espectro da quitosana e do complexo quitosana-Mg-Al, indicando a ocorrência da interação da quitosana com os metais. Os espectros apresentam uma diminuição da intensidade das bandas em determinadas regiões características de grupos funcionais do biopolímero (C-N, C-O, N-H), susceptíveis à interação com o Mg e Al. Observou-se que tal comportamento deve-se a interação da quitosana com Mg e Al através do oxigênio da hidroxila ligada ao anel glicosídico. Os íons magnésio e alumínio são preferencialmente ligados ao oxigênio. Não houve deslocamento em relação ao número de onda, indicando que as reações intermoleculares,

através de ligações de hidrogênio do polímero, foram mantidas. A diminuição das bandas abaixo de 2000 cm^{-1} estão relacionadas à interação do magnésio e alumínio com os grupamentos C=O (carbonila) provenientes de quitina parcialmente desacetilada, e com a diminuição dos estiramentos característicos de grupamentos C-O relativo ao carbono ligado ao grupamento O-H (álcool primário C6) da quitosana pela interação com os cátions.^{45, 94, 117}

Para determinação das fases presentes nos materiais preparados foi realizada uma análise de raios-X. A **Figura 21** ilustra os difratogramas do suporte calcinado nas temperaturas de 500 a 1100 °C .

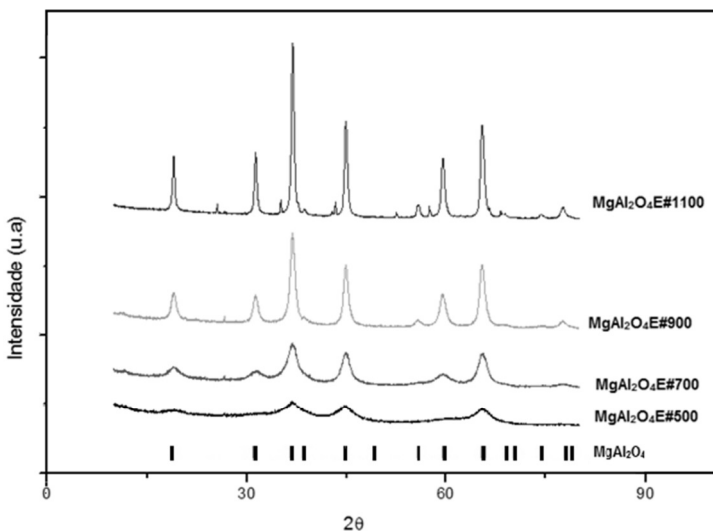


Figura 21. Difratogramas do suporte calcinado nas temperaturas de 500 a 1100 °C .

Através da **Figura 21**, pode-se observar que os suportes preparados pelo método de complexação metal-quitosana e posteriormente calcinados apresentaram a formação da fase espinélio (MgAl_2O_4). Esta simples constatação revela uma grande vantagem deste método de preparação, pois conseguiu-se obter o espinélio a uma temperatura de calcinação menor (500 °C) que as encontradas na literatura (a partir de 700 °C). Também observou-se que, um aumento na temperatura de calcinação promoveu um aumento na intensidade dos picos da fase espinélio, sugerindo uma melhor qualidade destes cristallitos.^{40,42,118}

A análise TG foi realizada visando determinar se houve interação do biopolímero com a fase metálica. A **Figura 22** mostra a análise TG do complexo quitosana-Mg-Al e da quitosana antes da etapa de calcinação.

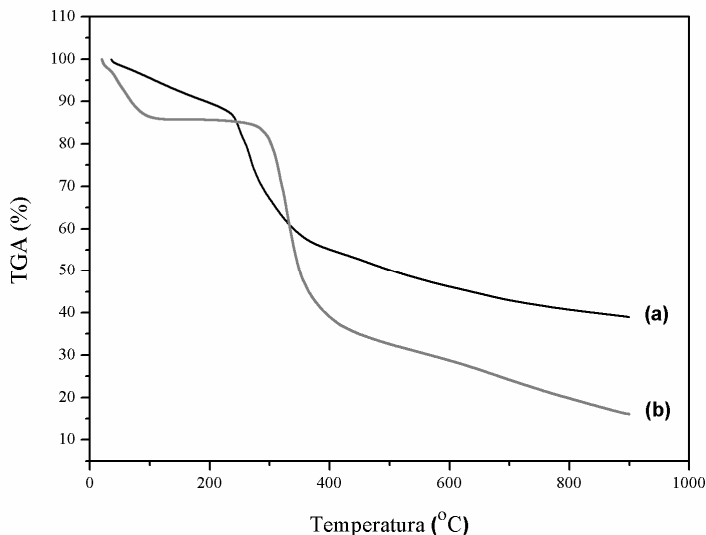


Figura 22. Análise TG do complexo quitosana-Mg-Al (a) e da quitosana (b) antes da etapa de calcinação.

Pode-se observar que existe diferença entre as curvas de decomposição das amostras, indicando que houve interação entre as cadeias poliméricas e o magnésio e o alumínio. Foi observada a eliminação do material em até 500 °C. A temperatura de decomposição situada próxima a 300 °C do complexo quitosana-Mg-Al é atribuída, principalmente, à eliminação do material orgânico, sugerindo uma interação entre as cadeias poliméricas e os cátions metálicos, os quais são facilmente eliminados, juntamente com os nitratos residuais. Já a temperatura em torno de 500 °C é devido ao carbono residual presente no interior das esferas. O perfil da curva de ATG sugere temperaturas maiores que 500 °C para a eliminação total do material residual.^{45, 91, 119}

5.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES 20%Ni E 0,1%Pt-15%Ni PELOS MÉTODOS SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

Os valores das áreas superficiais, do volume e diâmetro médio de poros do suporte MgAl_2O_4 calcinado nas temperaturas de 500 e 1100 °C ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#500$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#1100$, respectivamente) e dos catalisadores 20%Ni/ MgAl_2O_4 e 0,1%Pt-15%Ni/ MgAl_2O_4 calcinados a 700 °C (20%Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#700$ e 0,1%Pt-15%Ni/ $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#700$, respectivamente), com o suporte preparado pelo método sol-gel, estão apresentados na **Tabela 2**.

Tabela 2. Valores das áreas superficiais, do volume e diâmetro médio de poros das amostras obtidas pelo método sol-gel.

Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	ϕ_m de Poros (Å)
MgAl₂O₄SG#500	134,6	0,711	211
MgAl₂O₄SG#1100	33,2	0,342	412
20%Ni/MgAl₂O₄SG#700	26,2	0,126	183
0,1%Pt15%Ni/MgAl₂O₄SG#700	24,5	0,112	192

ϕ_m = Diâmetro médio

Como pode ser verificado na **Tabela 2**, os valores das áreas superficiais, bem como o volume de poros diminuem significativamente com o aumento da temperatura de calcinação da amostra e com a impregnação do metal. A diminuição da área superficial e do volume do poro para o suporte calcinado a 1100 °C, quando comparado ao calcinado a 500 °C, é devido à sinterização do material a alta temperatura, e se comparado ao catalisador com impregnação de 20%Ni, pode estar relacionado às espécies de Ni presentes no interior dos poros, bem como um crescimento destas partículas na superfície do suporte, devido à alta temperatura de calcinação. O acréscimo da platina ao catalisador promoveu uma área superficial e um volume de poro menor se comparado ao catalisador contendo somente níquel. A adição de Pt pode ter promovido uma aglomeração das partículas metálicas, o que ocasionou ainda mais a diminuição destes valores.^{120, 121} Deve-se observar que o teor de Ni na amostra contendo o promotor é menor, justificando também esta diferença nos valores de área superficial e volume de poros obtidos.

As isotermas de adsorção-desorção de N_2 obtidas para os suportes $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#500$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#1100$ e os catalisadores

20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 e 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, estão representadas na **Figura 23**.

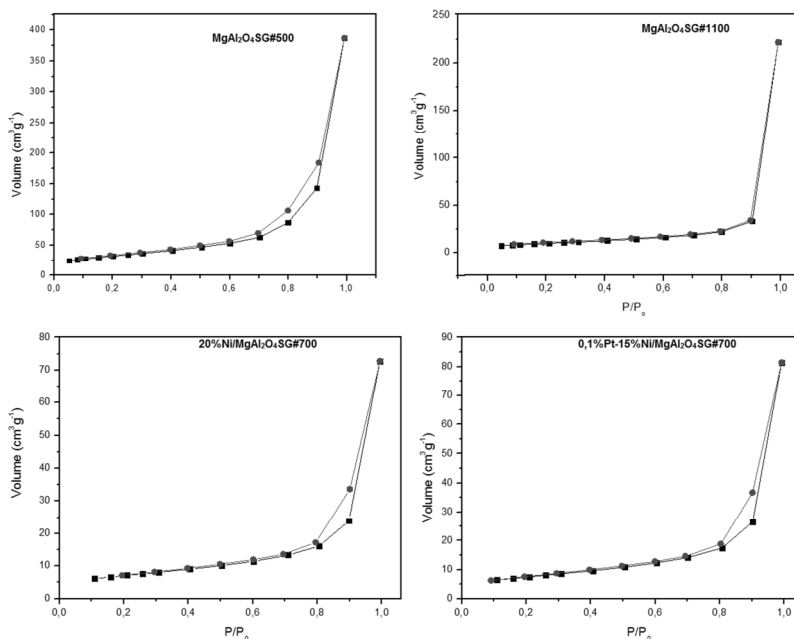


Figura 23. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂: curvas de (■) adsorção e (●) dessorção das amostras com o suporte preparado pelo método sol-gel.

As curvas apresentadas na **Figura 23**, segundo a IUPAC (ver Figura 15, pág. 41), mostram que as isotermas são do tipo IV, características de material mesoporoso, com exceção da amostra MgAl₂O₄SG#1100, em que a isoterma é do tipo III característica de sólido não poroso associado a mesoporos.^{99,100}

Na **Figura 24** estão representadas as curvas de distribuição de volume de poros para as mesmas amostras.

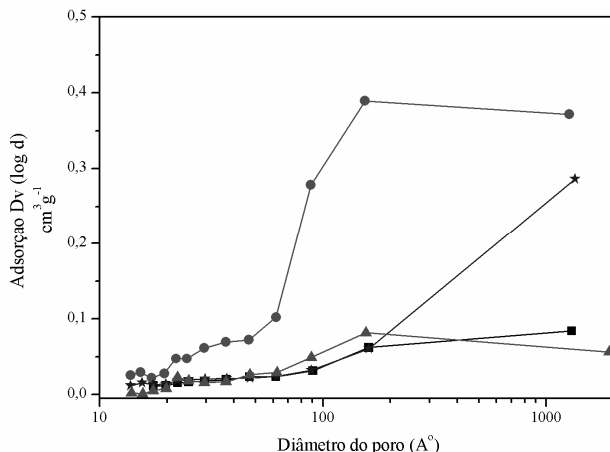


Figura 24. Curvas de distribuição de volume de poros utilizando o cálculo BJH a partir das isotermas de adsorção das amostras (●) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#500$, (★) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#1100$, (▲) $20\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#700$, (■) $0,1\%\text{Pt}-15\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{SG}\#700$, com o suporte preparado pelo método sol-gel.

Através das curvas de distribuição de volume de poros (**Figura 24**) e do diâmetro médio de poros (**Tabela 2**), pode-se notar que para as quatro amostras foram observadas a formação de poros com diâmetros variando entre 183 e 412 Å, características com predominância de materiais mesoporos (20 – 500 Å).

A **Tabela 3** apresenta os valores das áreas superficiais, do volume e diâmetro médio de poros do suporte MgAl_2O_4 calcinado nas temperaturas de 500 e 1100 °C ($\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#500$ e $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#1100$, respectivamente) e dos catalisadores $20\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}$ e $0,1\%\text{Pt}-15\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}$ calcinados a 700 °C ($20\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#700$, $0,1\%\text{Pt}-15\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#700$, respectivamente), com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

Tabela 3. Valores das áreas superficiais e do volume de poros das amostras obtidas pelo método de complexação metal-quitosana.

Amostras	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Volume de Poros ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	ϕ_m de Poros (Å)
MgAl₂O₄E#500	280,3	0,411	58
MgAl₂O₄E#1100	36,2	0,176	194
20%Ni/MgAl₂O₄E#700	28,2	0,125	177
0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700	20,6	0,112	218

ϕ_m = Diâmetro médio

Os valores das áreas superficiais e volume de poros observados na **Tabela 3** seguem o mesmo comportamento descrito para os catalisadores preparados pelo método sol-gel, descrito anteriormente (**Tabela 2**).

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 obtida para os suportes $MgAl_2O_4E\#500$, $MgAl_2O_4E\#1100$ e para os catalisadores $20\%Ni/MgAl_2O_4E\#700$ e $0,1\%Pt-15\%Ni/MgAl_2O_4E\#700$, estão ilustradas na **Figura 25**, respectivamente.

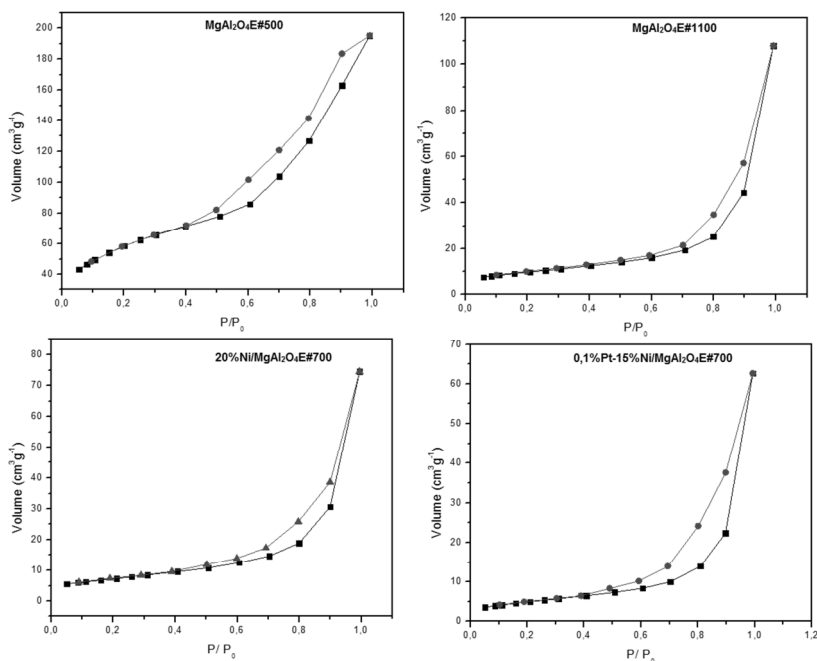


Figura 25. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 : curvas de (■) adsorção e (●) dessorção para as amostras com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

As isotermas apresentadas na **Figura 25**, segundo a IUPAC, são do tipo V para as amostras $MgAl_2O_4E\#1100$, $20\%Ni/MgAl_2O_4E\#700$ e $0,1\%Pt-15\%Ni/MgAl_2O_4E\#700$, característica de sólidos com mesoporos, com exceção da amostra $MgAl_2O_4E\#500$, em que a isoterma é do tipo II, característica de sólidos não porosos ou com macroporos. 99,100

A **Figura 26** apresenta as curvas de distribuição de volume de poros obtidas para as mesmas amostras.

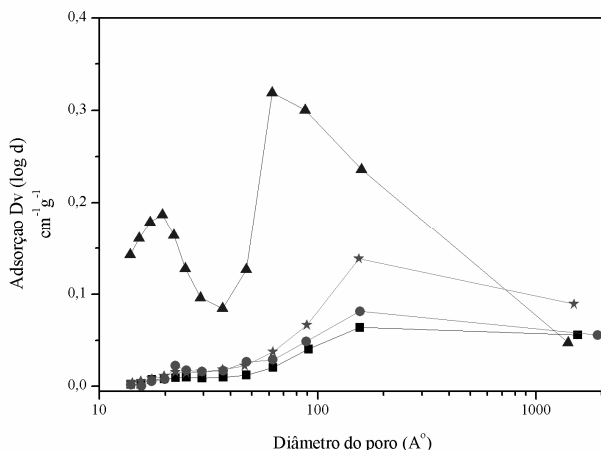


Figura 26. Curvas de distribuição de volume de poros utilizando o cálculo BJH a partir das isotermas de adsorção das amostras (\blacktriangle) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#500$, (\star) $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#1100$, (\bullet) $20\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#700$, (\blacksquare) $0,1\%\text{Pt}-15\%\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{E}\#700$, com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana.

Através das curvas de distribuição de volume de poros (**Figura 26**) e do diâmetro médio dos poros (**Tabela 3**), pode-se notar que para as quatro amostras foram observadas a formação de poros com diâmetros variando entre 58 e 218 Å, características com predominância de materiais mesoporos (20 – 500 Å).

No geral, pode-se notar que as amostras com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana apresentaram valores de área superficial ligeiramente maiores que as amostras em que o suporte foi preparado pelo método sol-gel, sendo a de maior destaque a amostra $\text{MgAl}_2\text{O}_4\#500$ que apresentou uma área superficial de $280 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Tanto as amostras com o suporte preparado por ambos os métodos apresentaram predominantemente poros com diâmetros característicos de materiais mesoporos, segundo a IUPAC.

Ozdemir *et al.*¹²² prepararam o suporte espinélio MgAl_2O_4 pelo método de co-precipitação e calcinaram a amostra a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5h. O suporte apresentou uma área superficial de $87 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Após a etapa de calcinação, o suporte foi impregnado com 10% Ni (m/m) para formar o

catalisador 10%Ni/MgAl₂O₄. O catalisador foi calcinado na mesma temperatura por 3h e a área superficial obtida foi de 39 m².g⁻¹.

Park *et al.*¹²³ também prepararam o suporte MgAl₂O₄ pelo método de co-precipitação. O suporte foi calcinado a 800 °C por 4h e impregnado com 20% Ni (m/m) para formar o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄. O catalisador foi calcinado a 700 °C por 1h e apresentou uma área superficial de 70,9 m².g⁻¹.

Se compararmos os valores das áreas superficiais obtidas com os valores da literatura, relacionando temperatura e tempo de calcinação, teor metálico, e levando em conta que a fase espinélio é formada em temperaturas muito altas, e que isso proporciona uma área superficial relativamente baixa, pode-se dizer que os métodos de preparação desenvolvidos neste trabalho foram efetivos para a obtenção do suporte e catalisador com uma boa área superficial.

Foi também utilizada a análise de absorção atômica para a amostra 20%Ni/ MgAl₂O₄E#700, para obter a quantidade real de Ni (m/m%) presente no suporte, uma vez que a quantidade calculada na teoria pode ser diferente da quantidade obtida experimentalmente. A quantidade de Ni obtida pelo método de absorção atômica foi de 16,5 (m/m%). Pode-se observar que houve uma diferença de aproximadamente 3,5% entre o conteúdo metálico teórico (20% Ni) e o experimental, indicando que o método de síntese usado resultou em uma impregnação eficiente do metal no suporte.

A difração de raios-X foi utilizada para a caracterização das fases existentes nas amostras 20%Ni/MgAl₂O₄#700 e 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄#700 (sol-gel e complexação metal-quitosana). A identificação das fases cristalinas foi realizada por comparação aos padrões do banco de dados ICSD. Os resultados destas análises estão apresentados nas **Figura 27**.

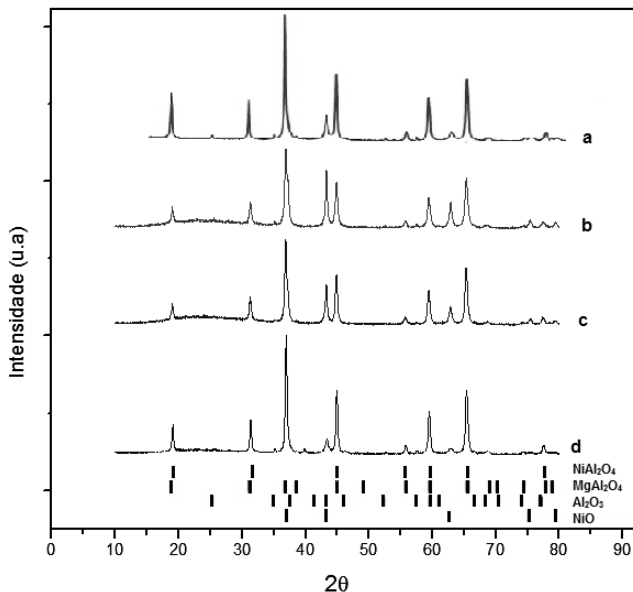


Figura 27. Difratograma de raios-X para os catalisadores (a) 20%Ni/MgAl₂O₄SG, (b) 20%Ni/MgAl₂O₄E, (c) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E e (d) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG calcinados a 700 °C.

De acordo com os difratogramas de raios-X (DRX) apresentados na **Figura 27**, a amostra em (a), é composta por três fases: NiO, MgAl₂O₄ e Al₂O₃. Já as amostras (b), (c) e (d) são constituídas pelas fases, NiO, MgAl₂O₄ e/ou NiAl₂O₄. É importante ressaltar que as fases espinélias, MgAl₂O₄ e NiAl₂O₄ são indistinguíveis em análises de DRX, e uma discussão mais completa será feita nos resultados de RTP a seguir.¹²⁴

Foram calculados os tamanhos dos cristalitos para as mesmas amostras, utilizando a relação dos planos de difração das fases obtidas que correspondem aos picos de maior intensidade. Para a amostra em (a), observou-se que o tamanho do cristalito para o NiO foi de 150 Å, para o MgAl₂O₄ de 390 Å, e para a Al₂O₃ de 1400 Å. As outras amostras apresentaram tamanhos dos cristalitos de NiO e de MgAl₂O₄ de 222 Å e de 180 Å para a amostra em (b), de 214 Å e de 229 Å para a amostra em (c), e de 134 Å e de 246 Å para a amostra em (d), respectivamente. Os tamanhos dos cristalitos de NiO do catalisador com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana foram maiores que o

apresentado pelo suporte preparado pelo método sol-gel, porém com o suporte acontece o contrário, o que justifica os valores obtidos através das áreas superficiais específicas para cada catalisador serem tão próximos.

Através do difratograma da **Figura 27**, pode-se evidenciar que o catalisador com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana contém picos com uma intensidade levemente maior, relacionado à fase NiO ($2\theta = 37,2^\circ, 43,2^\circ, 62,8^\circ$ e $75,4^\circ$), em relação ao catalisador com o suporte preparado pelo método sol-gel, o que corrobora com os resultados de RTP discutidos a seguir.

Realizou-se a análise RTP dos catalisadores para observar as espécies redutíveis em sua superfície e a temperatura nas quais essas espécies se reduzem. A **Figura 28** apresenta as curvas de redução em temperatura programada (RTP) para os catalisadores estudados.

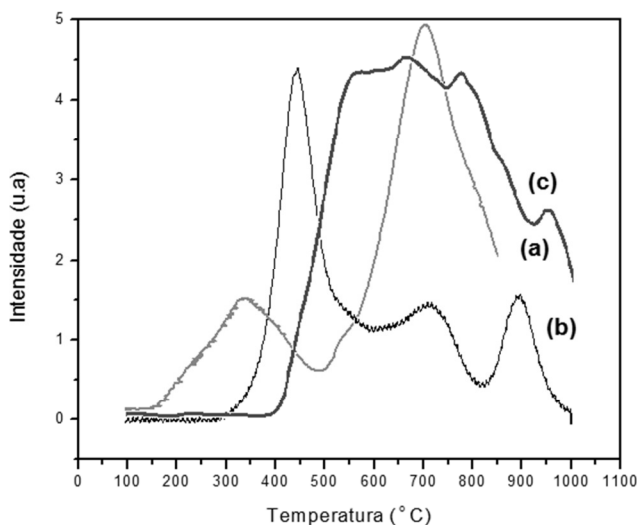


Figura 28. Perfil de RTP dos catalisadores (a) 20%Ni/MgAl₂O₄SG, (b) 20%Ni/MgAl₂O₄E, (c) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E calcinados a 700°C.

De acordo com o perfil da **Figura 28 (a)**, podem ser observados dois picos com máximos em 350 °C e 700 °C e um ombro em 550 °C. O primeiro pico pode ser atribuído a redução de NiO livre (180 – 300 °C) e fracamente interagido com MgAl₂O₄ (350 e 450 °C), o ombro em 550 °C pode ser atribuído à redução do Ni fortemente interagido com o

suporte, e o segundo pico (600-800 °C) referente a redução do espinélio NiAl_2O_4 e /ou $(\text{Ni},\text{Mg}) \text{Al}_2\text{O}_4$.^{122,123,124} Para o perfil de RTP do catalisador em **(b)**, pode ser observado três picos com máximo em 400, 700 e 900 °C. O primeiro pico pode ser atribuído à redução de NiO fracamente interagido com MgAl_2O_4 , o segundo pico à redução do Ni fortemente interagido com o MgAl_2O_4 e o terceiro pico (900 °C) pode estar relacionado à redução do espinélio $(\text{Ni}, \text{Mg}) \text{Al}_2\text{O}_4$.^{122,123}

Park *et al.*¹²³ estudaram catalisadores de $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ calcinados a 700 °C em atmosfera oxidante. O perfil de RTP para esta amostra apresentou quatro picos de redução, sendo o primeiro em 200-300 °C, referente à superfície NiO livre, o segundo pico em 300-400 °C, referente a superfície NiO fracamente interagida, o terceiro em 500-600 °C, e refere-se a superfície NiO fortemente interagida, e o quarto pico em 800 °C, referente ao espinélio NiAl_2O_4 . Segundo o autor, a estrutura do espinélio AB_2O_4 consiste de íons A^{2+} e B^{3+} , onde os cátions podem ser facilmente trocados um pelo outro. No entanto, o cátion Mg^{2+} no MgAl_2O_4 pode ser substituído pelo Ni^{2+} quando a amostra é tratada termicamente (calcinada) acima de 700 °C em atmosfera oxidante. O espinélio NiAl_2O_4 é criado durante este processo e afeta negativamente a atividade catalítica, pois o Ni fica preso a estrutura do espinélio. Também foi observado que, quando o $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ foi reduzido com H_2 , alguns íons Ni^{2+} foram ressubstituídos por Mg^{2+} e convertido para a superfície de Ni^{2+} , formando novamente a fase MgAl_2O_4 .

A análise RTP para o catalisador em **(c)**, apresenta perfil de redução das espécies de Ni semelhante aos apresentados anteriormente em **(a)** e **(b)**, que começa em 400 °C e termina em 1000 °C, com três picos contendo máximos em 670, 770 e 950 °C e dois ombros, sendo o primeiro em 590 °C, e o segundo em 850 °C. O ombro em 590 °C e o primeiro pico em 670 °C podem estar relacionados à redução do Ni fortemente interagido com o suporte. Já o segundo pico em 770 °C e o ombro em 850 °C, podem estar relacionados à redução do espinélio $(\text{Ni}, \text{Mg}) \text{Al}_2\text{O}_4$ e o último pico pode estar relacionado ao espinélio MgAl_2O_4 . De acordo com este perfil de RTP, pode-se notar que ao se adicionar Pt ao catalisador, houve uma diminuição na temperatura de redução das espécies de níquel, mais fortemente interagidas com o suporte, e a redução dos espinélios $(\text{Ni}, \text{Mg}) \text{Al}_2\text{O}_4$, conforme pode ser observado pela formação de um único pico, característico da adição deste metal. Esta diminuição na temperatura de redução pode ser explicada pelo fenômeno “spillover” de hidrogênio, isto é, a platina é reduzida a temperaturas menores que o níquel, e começa a adsorver hidrogênio

dissociativamente. Então, durante o processo de redução, a presença do metal nobre no catalisador cria sítios de adsorção e dissociação de H_2 . O hidrogênio atômico gerado migra para a região contendo níquel e reduz este metal mais facilmente, do que se estivesse na forma molecular.⁴²

Zhan *et al.*¹²⁵ observaram os perfis de redução (RTP) dos catalisadores contendo Ni (10%Ni[Mg_xAl]O) e Pt-Ni (0,05%Pt-10%Ni[Mg_xAl]O). Para o catalisador contendo Ni, houve picos de redução em temperaturas acima de 800 °C e com a adição de Pt observou-se uma diminuição na temperatura dos picos de redução. O uso da Pt como promotor, além de diminuir a temperatura de redução, promoveu a formação de um único pico de redução, que segundo os autores, é efetivo para o controle das propriedades de redução das espécies de Ni, provavelmente pela formação da liga Pt-Ni.

5.4. TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES 20%Ni/MgAl₂O₄ – SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de Ni suportados em MgAl₂O₄ (20%Ni/MgAl₂O₄), preparados pelos dois métodos em estudo. Os catalisadores foram submetidos a diversas condições operacionais tais como, variações das razões molares dos substratos, temperatura reacional e tempo e temperatura de redução, e os seus comportamentos foram avaliados frente à reação de decomposição do metano (CH₄).

5.4.1. CATALISADOR 20%Ni/MgAl₂O₄ – SOL-GEL

Os testes catalíticos foram conduzidos na temperatura reacional de 550°C e pré-redução com H₂ a 550 e 700 °C por 1 h e 3 h. A alimentação da linha foi composta por um fluxo de gases de N₂ e CH₄ nas razões molares de 7:1, 1:1 e 1:3 (N₂:CH₄). Durante a reação, somente H₂ foi detectado como produto gasoso, sendo assim carbono e H₂ podem ser considerados como os únicos produtos da reação.

A **Figura 29** apresenta o comportamento do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes razões molares de N₂:CH₄ (7:1, 1:1 e 1:3), temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h.

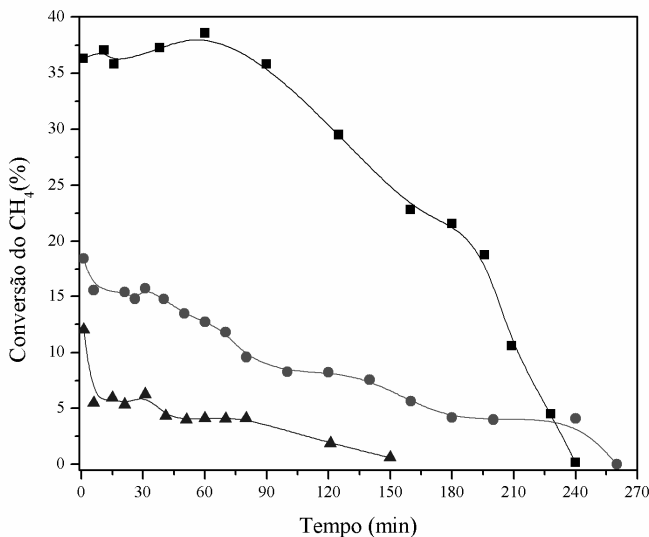


Figura 29. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, a 550 °C, com razões molares de N₂:CH₄: (■) 7:1, (●) 1:1 and (▲) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.

Os resultados apresentados na **Figura 29** mostraram um aumento nos valores de conversão média do CH₄ com o aumento da razão molar N₂:CH₄. Sob a condição em que o fluxo de alimentação do metano estava mais diluído, o catalisador apresentou a maior atividade catalítica inicial (37%) e maiores valores de conversão média (25%). Por outro lado, quando o CH₄ estava mais concentrado no fluxo reacional, ou seja, com uma razão molar N₂:CH₄ de 1:1 e 1:3, as atividades catalíticas iniciais (a_i) foram de 18 e 12%, respectivamente e os valores de conversão média foram menores (8 e 4%, respectivamente). Este comportamento pode ser devido à quantidade de sítios ativos presentes neste catalisador não ser suficiente para converter todas as moléculas reativas em contato com a superfície por causa do aumento na concentração na mistura do fluxo de alimentação reacional. Então, uma dada quantidade de reagente poderá passar pelo leito catalítico sem sofrer qualquer tipo de interação efetiva com a superfície catalítica, permanecendo em alta concentração no efluente reacional, promovendo menores valores de conversão. Contudo, em todos os testes observou-se a desativação catalítica até a perda total da atividade, sendo em 240 min de reação para o teste com razão molar de N₂:CH₄ de 7:1, em 260 min

para o teste com razão molar de $N_2:CH_4$ de 1:1, e em 150 min para o teste com razão molar de $N_2:CH_4$ de 1:3. No entanto, este último apresentou a menor atividade catalítica, não excedendo 12%. Isto ocorre principalmente, devido às condições mais extremas de trabalho, onde a formação de material carbonáceo é favorecida, aumentando o bloqueio da superfície dos sítios ativos.⁶³

Durante a reação, as moléculas de CH_4 são inicialmente adsorvidas (com adsorção dissociativa) e decompostas na superfície metálica das partículas do catalisador, resultando na formação de espécies de carbono quimissorvidas e liberando H_2 gasoso. As espécies de carbono se dissolvem e se difundem através da partícula metálica. A desativação ocorre quando a velocidade de difusão de saída do carbono através da partícula metálica do catalisador é menor do que a formação de carbono na superfície ativa dos sítios metálicos, neste caso, Ni^0 . Sob essas circunstâncias, o carbono é depositado na superfície do catalisador e, eventualmente, encapsula a partícula metálica causando a perda da atividade (mecanismo apresentado na seção 2.1.6).^{9, 62, 63}

Pode-se ressaltar que o catalisador conduzido ao teste onde o fluxo de CH_4 estava mais diluído no efluente reacional, promoveu os maiores e melhores resultados de conversão ($CH_4\%$), uma vez que a quantidade de sítios ativos foi suficiente para interagir com o fluxo de reagente que passava pelo leito do reator, possibilitando a conversão destas moléculas do reagente em produtos (carbono e hidrogênio).

Como o teste com o catalisador submetido a uma razão molar de 7:1 apresentou os maiores e melhores valores de conversão do CH_4 (%), este foi selecionado para o teste envolvendo variações nas temperaturas e tempos de redução do catalisador (**Figura 30**).

A **Figura 30** apresenta o comportamento do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 através da conversão do CH_4 em função do tempo de reação no teste com diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e tempos de redução (1 e 3 h), temperatura reacional de 550 °C e razão molar de $N_2:CH_4$ 7:1.

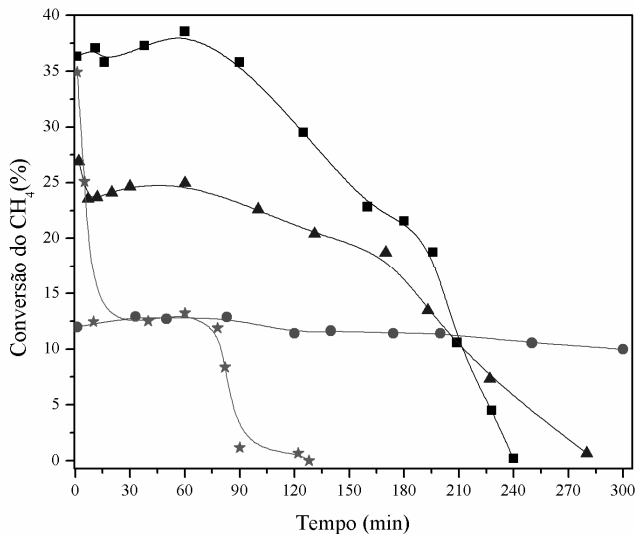


Figura 30. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 a 550 °C e razão molar de N₂:CH₄ de 7:1. Condições da etapa de redução: (■)700/1 h, (★)700°C /3 h, (●)550 °C/1 h e (▲)550 °C/3h.

Através da **Figura 30**, pode-se notar que para todos os testes foi observada a desativação do catalisador antes de completar 300 min de reação, exceto quando este foi submetido ao processo de redução a 550 °C/1 h. Também foi observado que o catalisador apresentou comportamento catalítico semelhante quando submetido ao processo de redução a 700 °C/1 h e 3 h e 550 °C/3 h, sendo que para o catalisador reduzido a 700 °C/1 h foi observado maior atividade catalítica inicial (37%) e maiores valores de conversão média do CH₄ (25%). Para o catalisador conduzido a uma redução a 550 °C/3 h, foi observado uma atividade catalítica inicial de 27% e valores de conversão média de 20%. Para estes testes, pode-se supor que estas condições reacionais podem ter favorecido o processo de redução das espécies redutíveis, deixando a fase ativa mais exposta para promover a reação. Para o catalisador submetido à redução a 700 °C/3 h, observou-se uma atividade catalítica inicial de 35%, seguida por uma queda inicial rápida e uma diminuição gradual na atividade catalítica, com menores valores de conversão média do CH₄ (11%). Este fato pode estar relacionado ou a uma sinterização das partículas de Ni formando cristalitos maiores, ou à modificação na estrutura de NiAl₂O₄, conforme visto no RTP da **Figura 28**. Esta

possibilidade pode fazer com que o Ni migrando da estrutura Al_2O_3 contribua para o aumento do cristalito de Ni previamente reduzido a temperaturas menores. Este comportamento faz com que a fase ativa se torne menos acessível ao fluxo do reagente que passa pelo leito reacional não convertendo o reagente nos produtos carbono e hidrogênio.^{126, 127}

O catalisador reduzido a 550 °C/1 h apresentou uma atividade catalítica inicial de 12%, no qual permaneceu quase constante (~12%) até o final da reação (300 min). Este fato pode ter ocorrido devido a uma redução incompleta das espécies de NiO livres, fraca e fortemente interagidas com o suporte (ver RTP **Figura 28**, pág. 61), que estão em menores quantidades no catalisador, porém mais disponíveis, possibilitando assim uma conversão constante e promovendo estabilidade ao catalisador.

De uma forma geral, pode-se ressaltar que o catalisador reduzido a 550 °C/1 h apresentou maior estabilidade e o catalisador reduzido a 700 °C por 1 e 3 h, apresentou maiores atividades iniciais (37 e 35%, respectivamente). Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados nesta seção, decidiu-se colocá-los na forma de tabela (**APÊNDICE 2**).

5.4.2. CATALISADOR 20%Ni/MgAl₂O₄ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA.

Os testes catalíticos foram conduzidos nas temperaturas reacionais de 550 e 700 °C e pré-redução com H₂ a 550 e 700 °C por 1 e 2 h. A alimentação da linha foi composta por um fluxo de gases de N₂ e CH₄ nas razões molares de 7:1, 1:1 e 1:3. Durante a reação foram observados somente H_{2(g)} e C_(s) como produtos da reação.

A **Figura 31** apresenta o comportamento do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄#700 através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes razões molares de N₂:CH₄ (7:1, 1:1 e 1:3), temperatura reacional de 550 °C e de redução de 700 °C/1h.

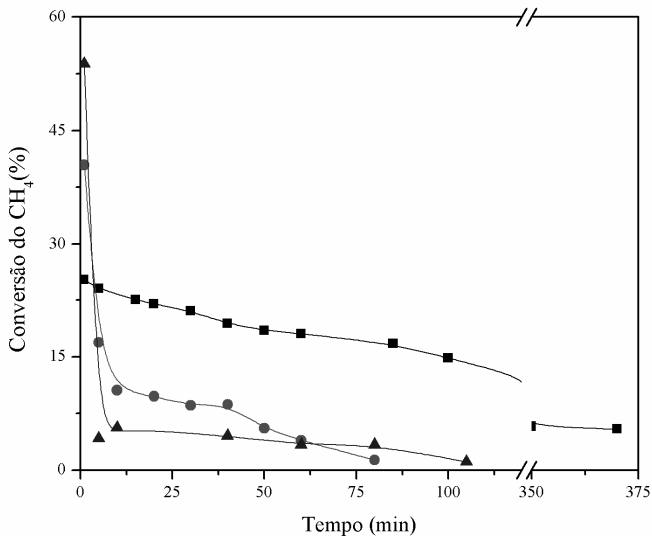


Figura 31. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, a 550 °C, com razões molares de N₂:CH₄: (■) 7:1, (●) 1:1 and (▲) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.

Os resultados apresentados na **Figura 31** mostraram um aumento nos valores de conversão média do CH₄ com o aumento da razão molar N₂:CH₄. Sob a condição em que o fluxo de alimentação do metano estava mais diluído, o catalisador apresentou uma atividade catalítica inicial (a_i) de 25% e maiores valores de conversão média (20%) até 100 min de reação. Por outro lado, quando o CH₄ estava mais concentrado no fluxo reacional, ou seja, com uma razão molar N₂:CH₄ de 1:1 e 1:3, a atividade catalítica inicial (a_i) foi de 40% e 54%, respectivamente, e os altos valores de conversão inicial, devem-se a quantidade de CH₄ presente no fluxo de alimentação ser muito alto. Porém, os valores de conversão média apresentados durante a reação foram menores, sendo de 5% para o teste conduzido a uma razão molar N₂:CH₄ de 1:3, e de 10% para o teste conduzido a uma razão molar N₂:CH₄ de 1:1. Isto se deve ao fato de que a alta atividade catalítica inicial promoveu um comprometimento dos sítios ativos presentes no catalisador, além de uma dada quantidade de reagente estar passando pelo leito catalítico sem sofrer alguma interação com a superfície catalítica, uma vez que ela está em alta concentração no efluente reacional, fazendo com que a atividade catalítica durante a reação não ultrapasse estes valores.⁶³ Foi observada

a perda da atividade catalítica para os catalisadores submetidos a razões molares de $N_2:CH_4$ 1:1 e 1:3, em 95 e 121 min de reação, respectivamente. O catalisador testado a uma razão molar $N_2:CH_4$ 7:1 manteve em atividade, embora pequena, até o final do teste catalítico (teste de estabilidade) que foi de 370 min.

De uma forma geral, o catalisador conduzido ao teste onde o fluxo de CH_4 estava mais diluído ($N_2:CH_4= 7:1$) no efluente reacional, promoveu os maiores valores de conversão média (20%) e melhor estabilidade. Já o catalisador conduzido ao teste onde o fluxo de CH_4 estava mais concentrado ($N_2:CH_4= 1:3$) apresentou a maior atividade catalítica inicial (54%).

A razão de $N_2:CH_4$ de 7:1 foi selecionada para os testes seguintes envolvendo variações nas temperaturas reacionais e tempos de redução.

A **Figura 32** mostra o comportamento do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 através da conversão do CH_4 em função do tempo de reação no teste com diferentes temperaturas reacionais (550 e 700 °C) e tempo de redução (1 e 2 h), temperatura de redução a 700 °C e $N_2:CH_4= 7:1$.

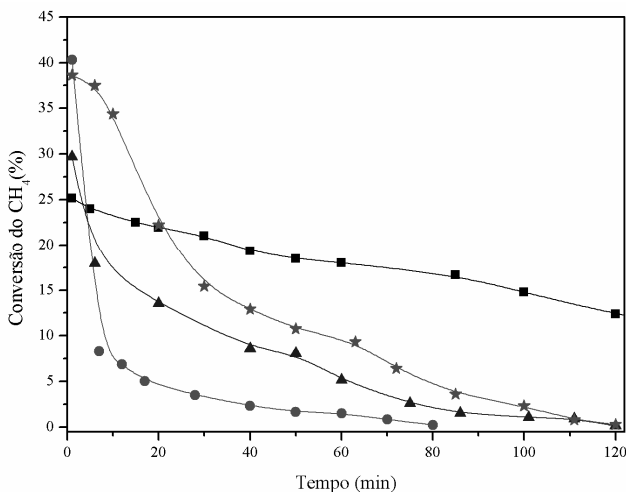


Figura 32. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 na temperatura de redução de 700°C e razão molar $N_2:CH_4$ de 7:1. Condições da temperatura reacional e do tempo de redução: (■)550 °C e 1 h, (★) 550 °C e 2 h, (●) 700 °C e 1 h e (▲) 700 °C e 2 h.

Através da **Figura 32**, pode-se notar que para todos os testes foi observada a desativação do catalisador antes de completar 120 min de

reação, exceto quando este foi submetido ao teste com uma temperatura reacional de 550 °C e com tempo de redução de 1h. Para estas condições foi observada uma atividade catalítica inicial (a_i) de 25% e conversão média do CH₄ de 20% (visto anteriormente na **Figura 31**).

Observou-se também que o catalisador apresentou comportamento catalítico semelhante quando submetido às temperaturas reacionais de 550 °C com tempo de redução de 2 h e 700 °C com tempo de redução de 1 e 2 h, sendo que para o primeiro (temperatura reacional de 550 °C e tempo de redução de 1 h), foi observada uma atividade catalítica inicial (a_i) de 38% e valores de conversão média de 8%. Para o catalisador conduzido a uma temperatura reacional de 700 °C e com tempo de redução de 1 e 2 h, foi observada a maior atividade catalítica inicial (40%) e valores de conversão média de 5%, e uma conversão inicial do CH₄ de 30% com valores de conversão média de 9%, respectivamente. Especula-se que o comportamento verificado nestes testes pode ter sido provocado pela alta atividade catalítica inicial, que produziu uma grande quantidade de carbono que pode bloquear parte dos sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra, e/ou, para os testes conduzidos a uma temperatura reacional maior (700 °C), as altas condições operacionais empregadas (como temperatura reacional e de redução) podem ter promovido a sinterização do catalisador, tornando os sítios ativos menos acessíveis para a conversão do reagente que passava pelo leito do reator. Os testes apresentados nesta figura foram representados em até 120 min de reação como forma de comparação, uma vez que os testes catalíticos não ultrapassaram este tempo.^{128, 129}

Pode-se ressaltar que o catalisador empregado nas condições em que a temperatura reacional foi de 550 °C e tempo de redução de 1 h, apresentou comparativamente o melhor resultado em função da maior estabilidade.

Foi estudado o comportamento do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e tempo de redução (1 e 2 h), temperatura reacional de 550 °C e N₂:CH₄= 7:1(**Figura 33**).

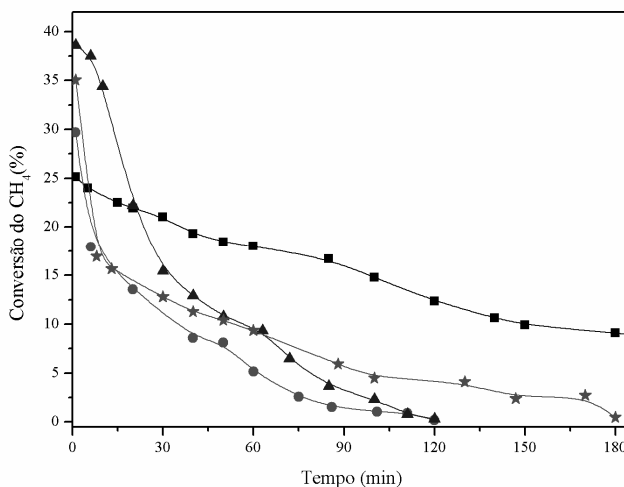


Figura 33. Decomposição do metano sobre catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 a uma temperatura reacional de 550°C e razão molar de N₂:CH₄ de 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C / 1 h, (▲) 700 °C / 2h, (●) 550 °C / 1 h e (★) 550 °C / 2 h.

Pode-se verificar através da **Figura 33**, que para todos os testes foi observada a desativação do catalisador antes de completar 180 min de reação, exceto quando este foi submetido ao processo de redução a 700 °C/1 h (visto anteriormente nas **Figuras 31 e 32**).

Foi observado também que o catalisador apresentou comportamento catalítico semelhante quando submetido ao processo de redução a 550 °C/1 e 2 h e 700 °C/2 h, sendo que para este último, foi observada a maior atividade catalítica inicial (38%), e valores de conversão média de 8%. Neste caso, pode-se supor que a diminuição nos valores de conversão média (8%) quando o tempo de redução foi maior (2 h), pode ser atribuído ao processo de sinterização que produziu uma fase ativa menos acessível, ou seja, os sítios ativos tornaram-se menos disponíveis ao fluxo de reagentes que passava pelo leito catalítico.

Para o catalisador submetido a uma temperatura e tempo de redução menor (550 °C/1 h), observou-se uma atividade catalítica inicial de 30% e valores de conversão média de 6%, já para o catalisador submetido às mesmas condições e com tempo de redução maior (2 h), foi observada uma atividade inicial de 35% e valores de conversão

média de 8%. Especula-se que para estes testes, possa ter ocorrido uma redução parcial dos sítios ativos do catalisador, como pode ser visto pelo RTP (**Figura 28**), em que as espécies de Ni reduzidas são as que estão fraca e fortemente interagidas com o suporte. Outra evidência é a maior vida útil do catalisador reduzido por 2 h, o que provavelmente proporcionou uma melhor ativação dos sítios ativos. Os resultados apresentados na **Figura 33** foram representados em até 180 min como forma de comparação, uma vez que os outros testes catalíticos não ultrapassaram este tempo.

Pode-se evidenciar que o catalisador empregado nas condições em que a temperatura reacional foi de 550 °C e temperatura de redução de 700 °C por 1 h, apresentou maior estabilidade catalítica em relação ao teste conduzido na mesma temperatura de redução em 2 h, por não ocasionar a sinterização do catalisador, e em relação aos testes reduzidos a 550 °C, por promover uma redução mais eficiente dos sítios ativos (ver **APÊNDICE 2**).

5.5. TESTES CATALÍTICOS DOS CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ – SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA.

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos para os catalisadores de Pt-Ni suportados em MgAl₂O₄ (0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄), preparados pelos dois métodos em estudo. Os catalisadores foram submetidos a diversas condições operacionais tais como, variações das razões molares dos substratos, temperatura reacional e tempo e temperatura de redução, e os seus comportamentos foram avaliados frente à reação de decomposição do metano (CH₄).

5.5.1. CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ – SOL-GEL.

Os testes catalíticos foram conduzidos sob pressão atmosférica, nas temperaturas reacionais de 550 e 700 °C e pré-redução com H₂ a 700 °C por 1 e 3 h. A alimentação da linha foi composta por N₂ e CH₄ (R:M= 7:1 1:1 e 1:3 e (N₂:CH₄)). Durante a reação foram detectados somente H_{2(g)} e C_(s) como produtos da reação.

A **Figura 34** apresenta o comportamento do catalisador através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes razões molares de N₂:CH₄ (7:1 e 1:3), temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h.

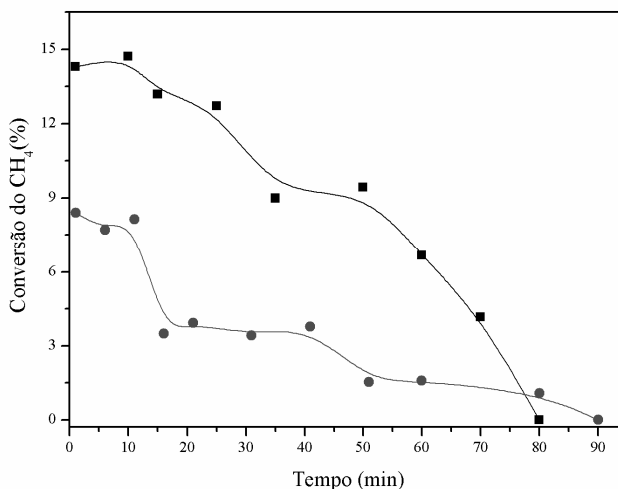


Figura 34. Decomposição do metano sobre catalisadores 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄#700 a 550 °C, com razões molares de N₂:CH₄: (■) 7:1, (●) 1:3. Etapa de redução: 700 °C/1h.

De acordo com os resultados apresentados na **Figura 34**, pode-se notar que houve um aumento nos valores de conversão média do CH₄ com o aumento da razão molar N₂:CH₄. Sob a condição em que o fluxo de alimentação do metano estava mais diluído, o catalisador apresentou a maior atividade inicial (14%) e maiores valores de conversão média do CH₄ (9%). Por outro lado, quando o CH₄ estava mais concentrado no fluxo reacional, ou seja, com uma razão molar N₂:CH₄ de 1:3, a atividade catalítica inicial foi de 8% e os valores de conversão média do CH₄ de ~ 4%. Como descrito anteriormente na seção 5.4.1, este comportamento pode ser devido à quantidade insuficiente de sítios ativos presentes neste catalisador para converter todas as moléculas reativas em contato com a sua superfície. Em ambos os testes foi observado a desativação catalítica até a perda total da atividade, sendo para o teste com razão molar de N₂:CH₄ de 7:1, em 80 min de reação, e para o teste com razão molar de N₂:CH₄ de 1:3, em 90 min.⁶³

Pode-se reparar que o catalisador conduzido ao teste onde o fluxo de CH₄ estava mais diluído no efluente reacional, promoveu os maiores e melhores resultados de conversão (CH₄%).

A **Figura 35** apresenta o comportamento do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 através da conversão do CH₄ em função do

tempo de reação no teste com diferentes temperaturas reacionais (550 e 700 °C), redução a 700 °C/1h e razão molar de N₂:CH₄ 7:1.

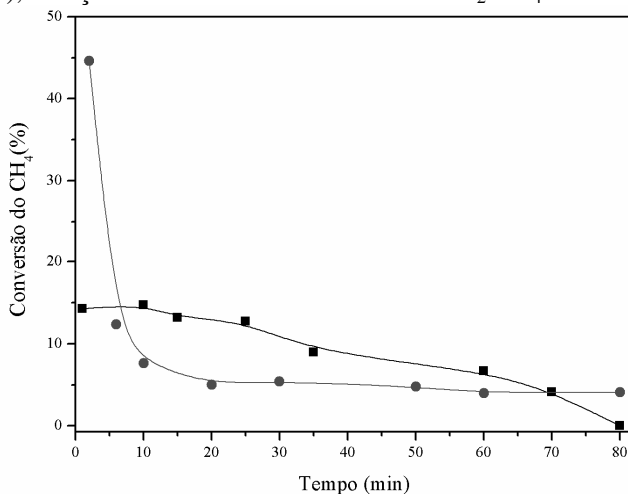


Figura 35. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 na temperatura de redução de 700 °C/1h e razão molar de N₂:CH₄ 7:1. Condições da temperatura reacional: (■) 550 °C e (●) 700 °C.

Como pode ser observado na **Figura 35**, o teste realizado a 700 °C apresentou a maior atividade catalítica inicial (a_i), que foi de 45%. O alto valor da atividade catalítica inicial pode ser devido à alta temperatura reacional conduzida, uma vez que esta reação é favorecida pelo aumento da temperatura, porém, foi observada uma queda acentuada na atividade em menos de 10 min de reação.^{9, 10, 28} Este comportamento, descrito anteriormente na seção 5.4.2, pode ser devido à alta atividade catalítica inicial, que produziu uma grande quantidade de carbono que pode ter bloqueado parte dos sítios ativos disponíveis para promover a reação. No entanto, a atividade catalítica permaneceu quase constante (5%) até 200 min e após houve a perda total da atividade em 240 min de reação. Os resultados foram apresentados até 80 min de reação, como forma de comparação, uma vez que os outros testes não ultrapassaram este tempo.

O comportamento catalítico sob a condição em que a reação foi de 550 °C pôde ser visto anteriormente na **Figura 34**.

De forma geral, o catalisador submetido ao teste a 700 °C apresentou a maior atividade catalítica inicial (45%) e melhor estabilidade.

A **Figura 36** mostra o comportamento do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄#700 a 550 °C através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes tempos de redução (1 e 3 h), temperatura reacional de 550 °C, redução a 700 °C e razão molar de N₂:CH₄ 7:1.

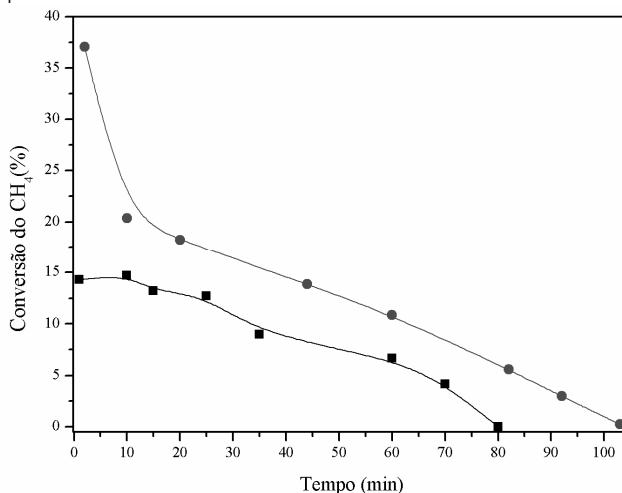


Figura 36. Decomposição do metano sobre catalisadores 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄#700 a 550°C e razão molar de N₂:CH₄ de 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C/1 h, (●) 700 °C/3 h.

Pode-se perceber através da **Figura 36**, que o catalisador reduzido a 700 °C por 3 h apresentou maior atividade catalítica inicial (37%) e maiores valores de conversão média do CH₄ (15%). Este comportamento pode estar relacionado ao maior tempo de redução ter promovido uma redução mais completa das espécies redutíveis, deixando a fase ativa mais acessível para que a reação aconteça. Também foi observado durante o teste, que houve uma queda rápida e gradativa na atividade catalítica. Este fato pode estar relacionado à alta atividade catalítica inicial, que produziu uma grande quantidade de carbono que pode ter bloqueado parte dos sítios ativos disponíveis. Já para o catalisador reduzido por 1 h (visto anteriormente nas **Figuras 34** e **35**), os valores de conversão podem estar relacionados ao fato de o menor tempo de redução não ter sido suficiente para redução efetiva dos sítios catalíticos, promovendo então, menores valores de conversão do CH₄.^{128,129}

Pode-se evidenciar que o catalisador reduzido a 700 °C por 3 h apresentou a maior atividade inicial e valores de conversão média do

CH_4 (%) se comparado ao catalisador reduzido por 1 h (ver **APÊNDICE 2**).

5.5.2. CATALISADORES 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ – COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA.

Os testes catalíticos foram conduzidos sob pressão atmosférica, nas temperaturas reacionais de 550 e 700 °C e pré-redução com H₂ a 550 e 700 °C por 1 e 2 h. A alimentação da linha foi composta por N₂ e CH₄ (R:M= 7:1, 1:1 e 1:3 e (N₂:CH₄)). Durante a reação foram detectados somente H_{2(g)} e C_(s) como produtos da reação.

A **Figura 37** apresenta o comportamento do catalisador 0,1%-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes razões molares de N₂:CH₄ (7:1, 1:1 e 1:3), temperatura reacional a 550 °C e temperatura de redução de 700 °C/1h.

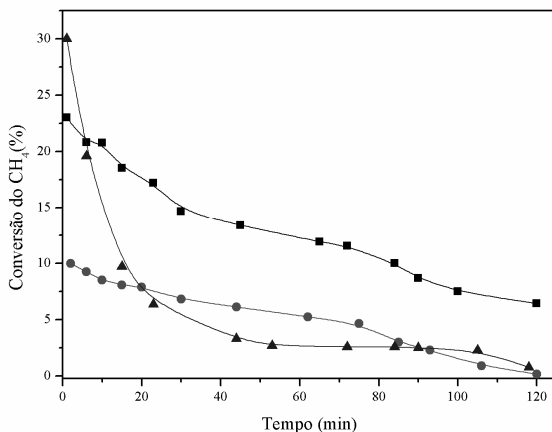


Figura 37. Decomposição do Metano sobre o catalisador 0,1%-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 a 550 °C com razões molares N₂:CH₄ de: (■) 7:1, (●) 1:1 e (▲) 1:3. Temperatura de redução: 700 °C/1h.

Através dos resultados apresentados na **Figura 37**, pode-se verificar novamente que houve um aumento nos valores de conversão média do CH₄ (%) com o aumento da razão molar N₂:CH₄. Sob a condição do fluxo de alimentação da reação, onde o CH₄ estava mais diluído, o catalisador apresentou uma atividade catalítica inicial de 23% e maiores valores de conversão média (14%). Para o catalisador sob um fluxo de alimentação de CH₄ maior, ou seja, mais concentrado em CH₄ (N₂:CH₄=1:3), apresentou maior atividade catalítica inicial (30%). Pode-

se observar também que, para o catalisador submetido a um fluxo reacional com razão molar de $N_2:CH_4$ de 1:1, a atividade catalítica inicial foi de 10%. Os testes apresentaram uma queda gradativa na atividade catalítica até a perda da atividade em 120 e 118 min para uma razão molar de $N_2:CH_4$ de 1:1 e 1:3, respectivamente. Este comportamento também foi observado para os outros catalisadores e descrito nas seções anteriores (5.4.1, pág.63, 5.4.2, pág. 67 e 5.5.1, pág. 72).^{62, 63} Para o catalisador testado a uma razão molar $N_2:CH_4$ 7:1, não foi observada a desativação do mesmo até o final do teste catalítico que foi de 250 min. O catalisador manteve-se estável durante este tempo, e após o término da reação, os valores de conversão ainda eram de 4,5%. Os resultados foram apresentados até 120 min de reação, como forma de comparação, uma vez que os outros testes não ultrapassaram este tempo.

Como o teste com o catalisador submetido a uma razão molar de 7:1 apresentou melhores resultados, este foi selecionado para os testes a seguir que serão apresentados nas **Figuras 38 e 39**, envolvendo variações nas temperaturas reacionais, tempo e temperaturas de redução.

A **Figura 38** mostra o comportamento do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 através da conversão do CH₄ em função do tempo de reação no teste com diferentes temperaturas reacionais (550 e 700 °C) e tempo de redução (1 e 2 h), temperatura de redução de 700 °C e razão molar de $N_2:CH_4$ 7:1.

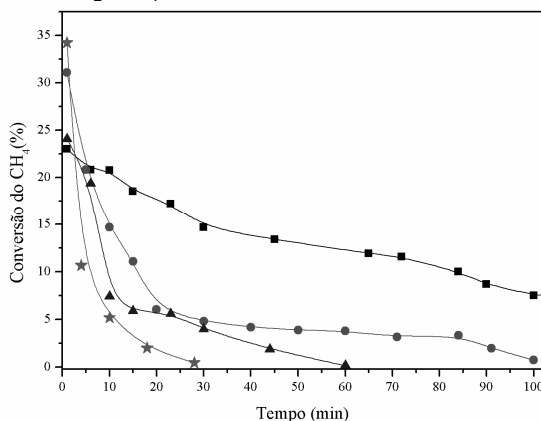


Figura 38. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 na temperatura de redução de 700 °C e razão molar de $N_2:CH_4$ 7:1. Condições da temperatura reacional e tempo de redução: (■) 550 °C e 1 h, (▲) 550 °C e 2 h, (●) 700 °C e 1 h e (★) 700 °C e 2 h.

Através da **Figura 38**, pode-se perceber que para todos os testes foi observada a desativação do catalisador antes de completar 100 min de reação, exceto quando este foi submetido ao teste com uma temperatura reacional de 550 °C e com tempo de redução de 1h. Para estas condições, foi observada uma atividade catalítica inicial (a_i) de 23% e conversão média do CH_4 de 14% (visto anteriormente na **Figura 37**).

Novamente, o catalisador apresentou comportamento catalítico semelhante ao observado em testes anteriores (seção 5.4.2, Figura 32), em que pode-se destacar que os testes conduzidos a uma temperatura reacional maior (700 °C) e tempo de redução de 1 e 2 h, apresentaram as maiores atividades catalíticas iniciais, sendo de 31 e 34%, respectivamente. Já para o teste conduzido a 550 °C com tempo de redução de 2 h observaram-se uma atividade catalítica inicial de 24% e conversão média de 5%. Para os testes submetidos a um tempo de redução maior (2 h), supõe-se que além da alta atividade catalítica inicial que produziu uma grande quantidade de carbono que pode ter bloqueado parte dos sítios ativos, o catalisador também pode ter sido desativado devido ao processo de sinterização. Os resultados apresentados nesta figura foram representados até 100 min de reação, como forma de comparação, uma vez que os outros testes não ultrapassaram este tempo.^{128,129}

O catalisador utilizado nas condições em que a temperatura reacional foi de 700 °C e tempos de redução de 1 e 2 h, apresentou as maiores atividades catalíticas iniciais, 31 e 34%, respectivamente. Já para o teste com o catalisador a 550 °C e com tempo de redução de 1h, foi observado o melhor resultado em função da maior estabilidade catalítica.

A **Figura 39** mostra o comportamento do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 através da conversão do CH_4 em função do tempo de reação no teste com diferentes temperaturas (550 e 700 °C) e tempos de redução (1 e 2 h), temperatura reacional a 550 °C e razão molar de 7:1.

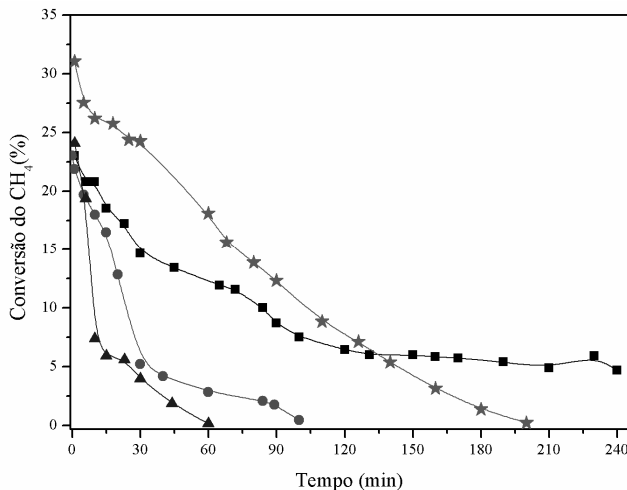


Figura 39. Decomposição do metano sobre o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 na temperatura reacional de 550 °C e razão molar de N₂:CH₄ 7:1. Condições da etapa de redução: (■) 700 °C/1 h, (▲) 700 °C/2 h, (●) 550 °C/1 h e (★) 550 °C/2 h.

Pode-se notar através da **Figura 39**, que para todos os testes foi observada a desativação do catalisador antes de completar 200 min de reação, exceto quando este foi submetido ao processo de redução a 700 °C/1 h. Nestas condições, foi observada uma atividade catalítica inicial de 23% e valores de conversão média do CH₄ de 11% em 240 min de reação (**Figuras 37 e 38**).

Novamente, o catalisador apresentou comportamento catalítico semelhante aos observados em testes anteriores (seção 5.4.2, Figura 33), em que pode-se ressaltar que para o teste com redução a 550 °C/2 h, foi observada a maior atividade catalítica inicial (31%) e os maiores valores de conversão média (15%). Para o catalisador reduzido a 550 °C/1 h e a 700 °C/2 h, observaram-se valores de atividade catalítica inicial (~24%) e conversão média (~10%) semelhantes.

Supõe-se que o comportamento catalítico observado para todos os testes, pode ser devido à alta atividade catalítica que produziu uma grande quantidade de carbono capaz de bloquear parte dos sítios ativos. O maior tempo de atividade catalítica (200 min) pode ser devido uma redução mais completa do catalisador no teste a 550 °C/2 h em comparação ao teste a 550 °C/1 h, devido ao maior tempo de redução. O menor tempo de atividade observado para o catalisador submetido à

redução a 700 °C/2 h, também pode estar relacionado a um processo de sinterização provocado pela alta temperatura empregada.¹²⁶

Pode-se evidenciar que o catalisador apresentou a maior atividade catalítica inicial (31%) quando submetido ao teste na temperatura de redução de 550 °C e tempo de 2h, e os maiores valores de conversão média do CH₄ (15%). O catalisador, submetido ao teste na temperatura de redução de 700 °C e tempo de 1 h, apresentou o melhor resultado em função da estabilidade (ver **APÊNDICE 2**).

Outra análise realizada foi o estudo da conversão do CH₄(%) em função de W/F (razão entre a massa de catalisador empregada e o fluxo molar do reagente em g_{cat}.h⁻¹. mol), conforme pode ser visto na

Figura 40.

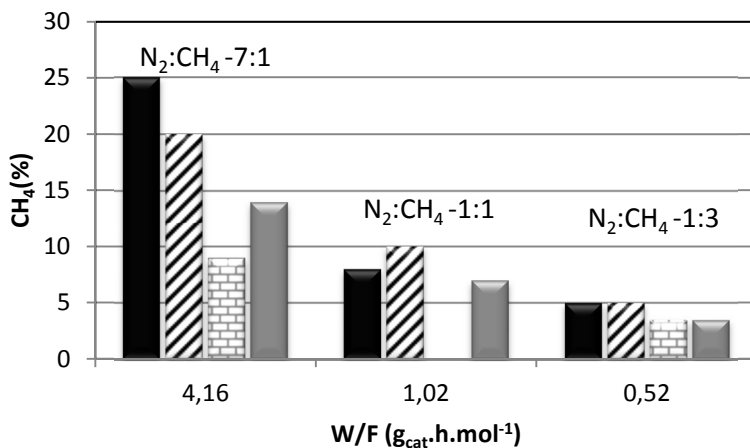


Figura 40. Conversão do CH₄(%) em função de W/F para os catalisadores (■) 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, (▨) 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, (▤) 0,1%-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 e (■) 0,1%-15%Ni/MgAl₂O₄E#700.

Pode-se observar que o comportamento dos catalisadores foi semelhante quando empregados aos testes com diferentes razões molares de N₂:CH₄. De forma geral, houve um aumento da conversão com o aumento da razão W/F. Quando comparados aos catalisadores com Pt, o preparado pelo método de complexação metal-quitosana levou a uma maior conversão na maior razão W/F. Os testes com os catalisadores de 20%Ni apresentaram maiores valores de conversão quando comparados aos catalisadores com Pt, sendo o de maior destaque o 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 (Ver **APÊNDICE 2**).¹³⁰

5.6. CONCLUSÕES PARCIAIS DOS TESTES CATALÍTICOS

Os resultados indicaram que todos os catalisadores utilizados foram ativos na reação de decomposição do CH_4 para a produção de H_2 . Foi observado que o comportamento catalítico é dependente das condições operacionais empregadas.

- As melhores condições observadas para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 foram para os testes conduzidos a uma razão molar de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ de 7:1, temperatura reacional de 550 °C e reduções a 550 e 700 °C por 1 h. O catalisador reduzido a 700 °C/1 h apresentou maior atividade catalítica inicial (37%) e maiores valores de conversão média do CH_4 (25%). Entretanto, o catalisador reduzido a 550 °C/1 h apresentou maior estabilidade com valores de conversão média de 12% durante 300 min.

- As melhores condições observadas para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 foram para os testes conduzidos a temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h. Quando utilizada uma razão molar ($\text{N}_2:\text{CH}_4$) de 7:1, o teste apresentou maiores valores de conversão média (20%) e de estabilidade (370 min), e nas mesmas condições, com uma razão de $\text{N}_2:\text{CH}_4$ de 1:3 foi obtida a maior atividade catalítica inicial (54%).

- As melhores condições para a produção de H_2 utilizando o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 foram obtidas no teste conduzido a uma razão molar ($\text{N}_2:\text{CH}_4$) de 7:1, temperatura reacional de 550 °C e temperatura e tempo de redução de 700 °C/3 h, em que apresentou a maior atividade catalítica inicial (37%) e os maiores valores de conversão média do CH_4 (15%). Supõe-se que o maior tempo de redução promoveu uma maior redução dos sítios metálicos do catalisador e, conseqüentemente, proporcionou maiores valores de conversão do CH_4 .

- As melhores condições para a produção de H_2 utilizando o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 foram apresentadas para o teste conduzido a uma razão molar ($\text{N}_2:\text{CH}_4$) de 7:1 e temperatura reacional de 550 °C. Para o teste submetido à temperatura de redução de 700 °C e tempo de 2 h, observou-se a maior atividade catalítica inicial (34%). Já para o catalisador reduzido a 550 °C/2 h, obteve-se os maiores valores de conversão média do CH_4 (15%), com desativação em 200 min de reação. Para o catalisador reduzido a 700 °C/1 h, observou-se o melhor resultado em função da maior estabilidade, com valores de

conversão média de 11%, sem qualquer desativação até o final da reação em 250 min.

5.7. CARACTERIZAÇÃO PÓS-TESTE CATALÍTICO PARA OS CATALISADORES 20%Ni/MgAl₂O₄ E 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄ - SOL-GEL E COMPLEXAÇÃO METAL-QUITOSANA.

Após os testes catalíticos, observou-se o depósito de carbono sólido na superfície do catalisador. As diferentes estruturas desse carbono depositado, em função das condições operacionais empregadas, foram analisadas por espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (ATG) e microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET), e serão discutidas a seguir.

A **Figura 41** apresenta o espectro Raman para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a reação de decomposição do metano, a 550 °C.

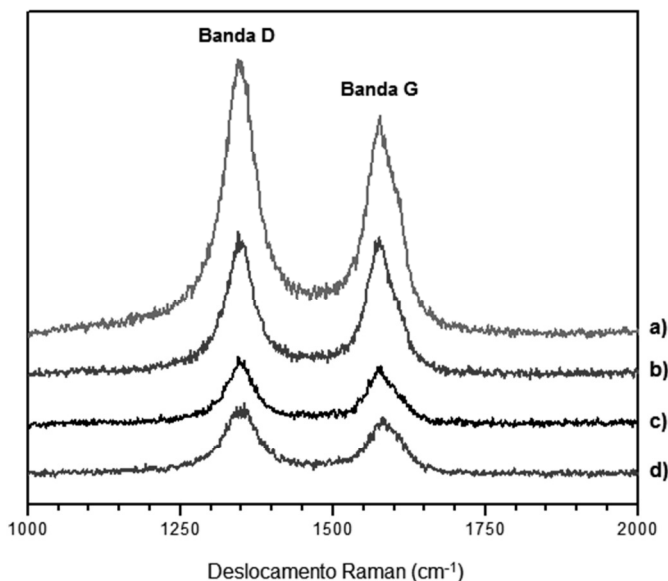


Figura 41. Espectro Raman do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a decomposição do metano a 550 °C. Condições operacionais: a) N₂:CH₄ = 1:3, reduzido a 700°C/1h, b) N₂:CH₄ = 7:1, reduzido a 700 °C /1h, c) N₂:CH₄ = 7:1, reduzido a 550 °C/1h e d) N₂:CH₄ = 1:1, reduzido a 700 °C/1h.

Através da **Figura 41**, pode-se notar que o espectro Raman para todas as amostras são característicos de nanotubos de carbono, pois

apresentam picos característicos das bandas D e G. Com base nos espectros Raman da **Figura 41**, os dados sobre a qualidade (I_D/I_G) dos NTCs em função das condições operacionais estão reportados na **Tabela 4**.^{62, 113-115}

Tabela 4. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (**Figura 41**) para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais. Temperatura reacional: 550°C.

Entrada	Condições Operacionais		
	R:M	T _{Red} (°C)/ tempo (h)	Razão I_D/I_G
1	1:3	700/1	1,24
2	1:1	700/1	1,23
3	7:1	700/1	1,02
4	7:1	550/1	1,17

*R:M= razão molar; T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com os dados da **Tabela 4**, pode-se observar que a amostra que apresentou maior grau de grafitação, ou seja, menor razão ($I_D/I_G = 1,02$), foi obtida do catalisador submetido ao teste com as condições da entrada 3. Já o material que apresentou menor grau de grafitação, ou seja, maior razão ($I_D/I_G = 1,24$), foi obtido do catalisador submetido ao teste com as condições da entrada 1. De forma geral, as demais amostras demonstraram valores de I_D/I_G próximos, sugerindo que os NTCs formados possuem qualidades semelhantes.

A **Figura 42** apresenta os espectros Raman para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a reação de decomposição do metano.

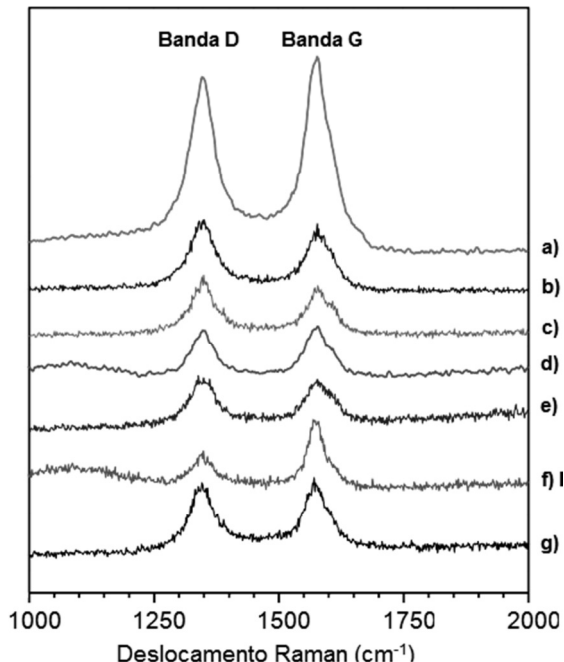


Figura 42. Espectro Raman do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 após a decomposição do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/2h, (b) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 1:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/2 h, (e) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h, (f) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C/1 h e (g) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h.

Através da **Figura 42**, pode-se observar que os espectros Raman para todas as amostras são característicos de NTCs. Novamente, os espectros apresentam picos característicos das bandas D e G.^{62,113-115}

Com base nos espectros Raman da **Figura 42**, os dados sobre a qualidade (I_D/I_G) dos NTCs em função das condições operacionais estão reportados na **Tabela 5**.

Tabela 5. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (**Figura 42**) para o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			I_D/I_G
	R:M*	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	
1	1:3	550	700/1	1,07
2	1:1	550	700/1	1,85
3	7:1	550	700/1	0,91
4	7:1	550	700/2	0,88
5	7:1	700	700/1	0,48
6	7:1	550	550/1	1,15
7	7:1	550	550/2	0,84

*R:M= razão molar; T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com os dados da **Tabela 5**, pode-se notar que a amostra que apresentou maior grau de grafitação, ou seja, menor razão ($I_D/I_G = 0,48$), foi obtida do catalisador submetido ao teste com as condições da entrada 5. No entanto, o material que apresentou menor grau de grafitação, ou seja, maior razão ($I_D/I_G = 1,85$), foi obtido do catalisador submetido ao teste com as condições da entrada 2. No geral, pode-se destacar que a amostra conduzida aos testes com redução a 700 °C e razão molar (N₂:CH₄) de 7:1 apresentou grau de grafitação maior.

A **Figura 43** apresenta os espectros Raman para o catalisador 0,1Pt%-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a reação de decomposição do metano.

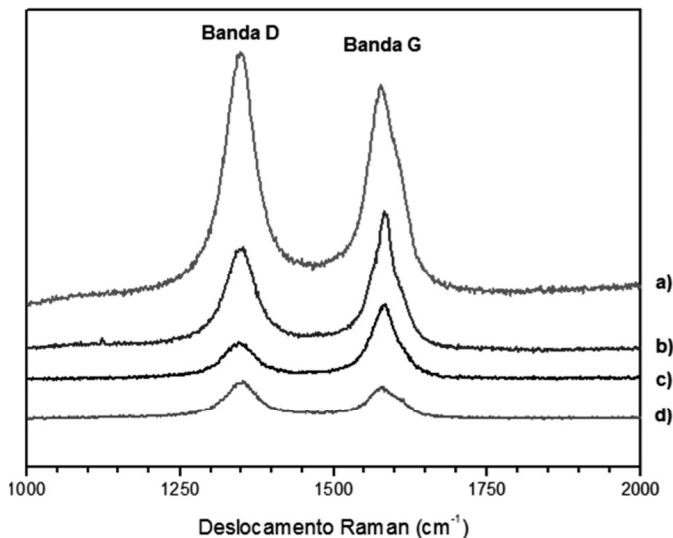


Figura 43. Espectro Raman do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a decomposição do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/3h, (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1h, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C /1h e (d) N₂: CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1h.

Através da **Figura 43** pode-se observar que os espectros Raman de todas as amostras apresentaram características típicas da formação de NTCs. Também são observados no espectro bandas de baixa frequência em aproximadamente 400 e 550 cm⁻¹ para as amostras dos catalisadores reduzidos a 700 °C por 1 e 3 h. Segundo Chen *et al.*,¹³¹ o espectro Raman de um NTC tem sido monitorado em duas regiões consideradas de baixa frequência: a maior região de comprimento de onda em 500 cm⁻¹ que são características dos modos de vibração de NTCPSs e NTCPMs, e uma região de comprimento abaixo desta, entre 100 e 400 cm⁻¹, que são características dos modos de vibração de NTCPSs. Desta forma, supõe-se que os espectros das amostras dos catalisadores reduzidos por 1 e 3 h apresentam bandas características de NTCPS e NTCPM.

Com base no espectro Raman da **Figura 43**, os dados sobre a qualidade (I_D/I_G) dos NTCs em função das condições operacionais estão reportados na **Tabela 6**.

Tabela 6. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (**Figura 43**) para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			I_D/I_G
	R:M*	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	
1	1:3	550	700/1	1,18
2	7:1	550	700/1	0,69
3	7:1	700	700/1	0,46
4	7:1	550	700/3	1,16

*R:M= razão molar; T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com os dados da **Tabela 6**, pode-se notar que as amostras que apresentaram maior grau de grafitação, $I_D/I_G = 0,69$ e $0,46$, foram aquelas obtidas dos catalisadores submetidos às condições das entradas 2 e 3, respectivamente. Já os materiais que apresentaram menor grau de grafitação, $I_D/I_G = 1,18$ e $1,16$, foram aqueles obtidos dos catalisadores submetidos às condições das entradas 1 e 4, respectivamente.

No geral, os catalisadores submetidos à razão molar de 7:1, com redução a 700 °C e com menor tempo de redução (1 h), apresentaram NTCs de melhor qualidade.

A **Figura 44** apresenta o espectro Raman para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a reação de decomposição do metano.

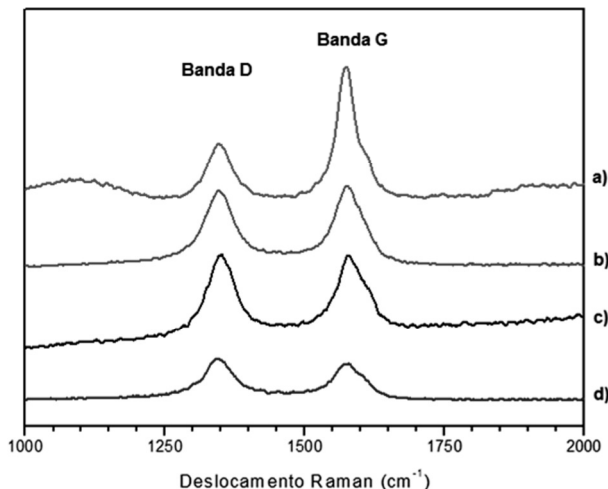


Figura 44. Espectro Raman da amostra 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 após a decomposição catalítica do metano. Condições operacionais: (a) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 700 °C e redução a 700 °C/1 h.

Pode-se observar através da **Figura 44** que os espectros Raman para todas as amostras apresentam bandas D e G características da formação de nanotubos de carbono. Também, pode-se observar no espectro em (a), a presença de uma banda em baixa frequência, a 550 cm⁻¹. Conforme descrito anteriormente na **Figura 43**, estas bandas são características da formação de NTCPMs e simples.^{62,113-115}

As informações obtidas através dos espectros Raman sobre a qualidade (I_D/I_G) dos NTCs em função das condições operacionais empregadas estão representadas na **Tabela 7**.

Tabela 7. Valores das razões entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) dos espectros Raman (**Figura 44**) para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			I_D/I_G
	R:M*	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	
1	1:3	550	700/1	0,41
2	7:1	550	700/1	1,12
3	7:1	700	700/1	1,14
4	7:1	550	550/1	0,94

*R:M= razão molar; T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com os dados da **Tabela 7**, pode-se observar que a amostra que apresentou maior grau de grafitação, $I_D/I_G = 0,41$, foi aquela obtida para o catalisador submetido ao teste a 550 °C, com temperatura e tempo de redução de 700 °C/1 h e razão molar de 1:3. Já as amostras que apresentaram menor grau de grafitação, $I_D/I_G = 1,12$ e 1,14, foram obtidas para os catalisadores submetidos aos testes com razão molar de 7:1 e redução a 700 °C/1 h, na temperatura reacional de 550 e 700 °C, respectivamente.

De forma geral, as amostras com maior grau de grafitação foram obtidas do catalisador conduzido aos testes a uma temperatura reacional de 550 °C. Como se pode observar, não houve uma relação direta com as condições reacionais empregadas, como fluxo de alimentação e temperatura de redução.

Considerando os espectros Raman apresentados nas Figuras anteriores (**Figuras 41, 42, 43 e 44**), pode-se ressaltar que a qualidade dos NTCs observada pelas razões I_D/I_G , não apresentou uma orientação clara na formação do tipo de material depositado sobre a superfície dos catalisadores em função das diferentes condições reacionais empregadas. O que se observou, para alguns catalisadores após os testes, foi uma maior disposição para formar NTCPS. Melhorar a qualidade deste material produzido é um dos objetivos que justifica a sequência deste trabalho (Ver **APÊNDICE 2**).

Na sequência do trabalho foram realizadas análises TG do carbono obtido após os testes catalíticos.

A análise TG é uma poderosa técnica para determinar a qualidade dos NTCPMs sintetizados, devido a sua diferença na estabilidade no processo de oxidação e grau de grafitação. Além disso, esta técnica ajuda a distinguir vários tipos de carbono, como por exemplo, carbono amorfo e NTC, devido às diferentes temperaturas de oxidação.^{131, 132}

A **Figura 45** apresenta a análise TG da amostra 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 conduzida ao teste a uma razão molar (N₂:CH₄) de 1:1, temperatura reacional de 550 °C e tempo e temperatura de redução de 700 °C/1 h.

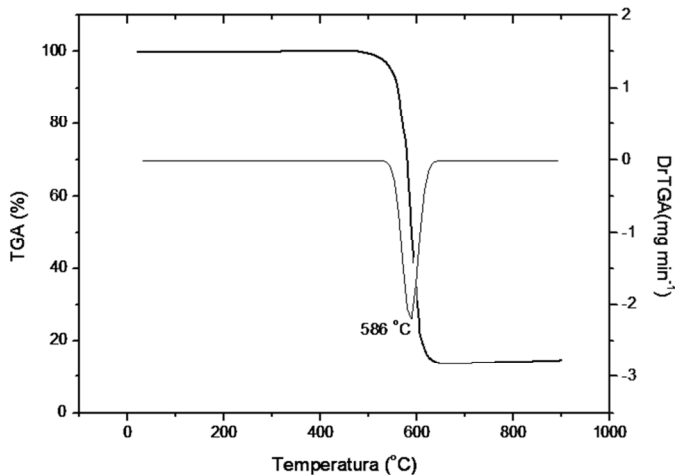


Figura 45. Análise TG da amostra 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a reação de decomposição do CH₄. Condições operacionais: N₂:CH₄= 1:1, redução a 700 °C/1h e reação a 550 °C.

Através da **Figura 45**, observou-se que a amostra apresentou uma perda de massa de 86% em uma temperatura de taxa máxima de decomposição de 586 °C. A perda de massa a esta temperatura pode estar associada à nanotubos com pequenas quantidades de partículas amorfas ou sobre influência de partículas de metal e/ou a quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos. Estes fatores podem afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição.^{109, 133, 134, 135, 136, 137}

Devido às varias condições operacionais empregadas e para uma melhor discussão os resultados de ATG, as mesmas foram colocadas em formato de tabela.

A **Tabela 8** apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATG) para as amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais empregadas.

Tabela 8. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			ATG	
	N ₂ :CH ₄	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
1	1:3	550	700/1	66	625
2	1:1	550	700/1	86	586
3	7:1	550	700/1	3 – 66	250 – 600
4	7:1	550	700/3	4	546
5	7:1	550	550/1	55	625
6	7:1	550	550/3	79	607

* T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com os dados da análise termogravimétrica (ATG) apresentados na **Tabela 8**, os materiais obtidos do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após os testes catalíticos, apresentaram perda de massa entre 546 e 625 °C. Pode-se observar que as entradas 1, 3, 5 e 6 apresentaram temperatura de decomposição acima de 600 °C (600 - 625 °C) e perda de massa de 66% para os dois primeiros, 55% para o da entrada 5 e 79% para a amostra submetida às condições da entrada 6, evidenciando que a variação na razão molar e na temperatura e tempo de redução não influenciaram no tipo de material formado.

Segundo Musumeci *et al.*,¹⁰⁹ estas temperaturas são características da oxidação de carbono de maior estabilidade térmica, como os nanotubos (NTCs), que apresentam curvas de perda de massa entre 602-655 °C. Pode-se destacar novamente a entrada 3, no qual foi observada uma perda de massa de 3% em torno de 250 °C, o que pode ser atribuído a carbono amorfo, que se decompõe à temperaturas mais baixas. Pode-se dizer que para esta condição operacional houve a formação de dois tipos de carbono, o amorfo e NTCs.¹³³⁻¹³⁷

Para o teste nas condições da entrada 4 foi observada perda de massa de 4% na temperatura de decomposição de 546 °C. A perda de massa nesta temperatura pode estar associada à nanotubos com pequenas quantidades de partículas amorfas ou sobre influência de partículas de metal e/ou a quantidade de defeitos na superfície dos nanotubos. Estes fatores podem afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição.^{109,133-137} Foi observada a formação da mesma espécie de carbono para a amostra submetida ao teste descrito na entrada 2 e demonstrado na **Figura 45**.

Pode-se realçar que independentemente das condições operacionais empregadas, foram obtidos, em sua maioria, materiais mais estáveis como os NTCs.

A **Tabela 9** apresenta os resultados da análise termogravimétrica (ATG) para as amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano.

Tabela 9. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			ATG	
	N ₂ :CH ₄	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
1	1:3	550	700/1	65	603
2	1:1	550	700/1	57	589
3	7:1	550	700/1	43	607
4	7:1	550	700/2	3 e 37	406 e 640
5	7:1	700	700/1	10	583
6	7:1	700	700/2	9	583
7	7:1	550	550/1	29	613
8	7:1	550	550/2	37	609

* T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com a análise termogravimétrica (ATG), descrita na **Tabela 9**, dos materiais obtidos do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 após os testes catalíticos, observou-se perdas de massa entre 583 e 640 °C, características de NTCs. Também pode-se observar através dos dados, que as entradas 5 e 6 apresentaram a mesma temperatura de taxa máxima de decomposição (583 °C) e uma perda de massa de 10 e 9%, respectivamente, indicando que a variação no tempo de redução não influenciou no tipo de material formado. A mesma observação pode ser feita para o tipo de material formado na entrada 2, com perda de massa de 57% em 589°C.

Para os demais testes submetidos às outras condições operacionais, observou-se uma temperatura de taxa máxima de decomposição entre 603 e 640 °C, e uma perda de massa que variou de 29% para a entrada 7 a 65% para a entrada 1. A perda de massa destes materiais acima de 600 °C pode ser atribuído a materiais com decomposição térmica mais estável, como os NTCPMs. Também pode ser notado que, para o teste submetido na entrada 4, também houve uma perda de massa de 3% em 406°C, que pode ser atribuído a carbono amorfo. Pode-se observar que nesta condição operacional obteve-se dois

tipos de materiais formados, o carbono amorfo e os nanotubos de carbono.^{109, 133-137}

Pode-se destacar que independentemente das condições operacionais empregadas, foram obtidos, em sua maioria, materiais mais estáveis como os NTCs.

A **Tabela 10** apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATG) para as amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais empregadas.

Tabela 10. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura da taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			ATG	
	N ₂ :CH ₄	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
1	1:3	550	700/1	2 - 1 - 6	31 - 278 - 867
2	7:1	550	700/1	8	627
3	7:1	700	700/1	3	527
4	7:1	550	700/3	7	558

* T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com a análise termogravimétrica (ATG), descrita na **Tabela 10**, dos materiais obtidos do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após os testes catalíticos, observou-se perdas de massa entre 31 e 867 °C.

Através dos dados da **Tabela 10**, pode-se observar que, para as amostras obtidas nas condições das entradas 3 e 4 apresentaram temperatura de decomposição de 527 e 558 °C, com perda de massa de 3 e 7%, respectivamente. A perda de massa nessas temperaturas, podem estar associadas à nanotubos de paredes simples com partículas metálicas. Segundo Wu *et al.*,¹³⁸ a presença de metais nos NTCPS afeta a sua estabilidade térmica. Os metais agem como catalisadores e diminuem a sua temperatura de decomposição. Estes resultados estão de acordo com as bandas de baixa frequência observadas nos espectros Raman (**Figura 43**) destas amostras, que estão relacionadas à NTCPS.^{109, 133-137}

Para a amostra submetida às condições da entrada 2, observou-se perda de massa de 8% em 627 °C, e isto está associada à formação de NTCPMs. Para a entrada 1, observou-se três temperaturas de decomposição, a primeira em 31 °C com perda de massa de 2%, referente a perda de água, o segundo em 278 °C e com perda de massa

de 1%, referente a carbono amorfo e em 867 °C, com perda de massa 6% que é atribuído a NFC com alto grau de grafitação, que se decompõe a esta temperatura devido a sua alta estabilidade térmica.¹¹⁰

Pode-se destacar que de acordo com a análise termogravimétrica realizada para estas condições, a amostra apresentou a formação de vários tipos de carbono, como amorfo, NTCs e NFCs.

Pode-se ressaltar que para estas amostras, após os testes catalíticos em diferentes condições operacionais, observou-se a formação de diversos tipos de carbono, sendo em sua maioria, NTCs.

A **Tabela 11** apresenta os resultados de análise termogravimétrica (ATG) para as amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais empregadas.

Tabela 11. Dados de porcentagem de perda de massa e temperatura de taxa máxima de decomposição das amostras obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, após a decomposição catalítica do metano em função das condições operacionais.

Entrada	Condições Operacionais			ATG	
	N ₂ :CH ₄	T _R * (°C)	T _{Red} * (°C)/ tempo (h)	Perda de Massa (%)	Temperatura (°C)
1	1:3	550	700/1	60	607
2	1:1	550	700/1	70	577
3	7:1	550	700/1	48	618
4	7:1	550	700/2	15	595
5	7:1	700	700/1	9	597
6	7:1	700	700/2	6	587
7	7:1	550	550/1	24	607
8	7:1	550	550/2	41 – 8	600 – 636

* T_R= temperatura reacional; T_{Red}= redução

De acordo com a análise termogravimétrica (ATG), descrita na **Tabela 11**, dos materiais obtidos do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, após os testes catalíticos, observaram-se perdas de massa de 6 a 70% entre 577 e 636 °C. Pode-se perceber através dos resultados obtidos que em todos os testes houve a formação de NTCs, pois todas as amostras apresentaram temperaturas de taxa máxima de decomposição em um intervalo característico deste material. De acordo com os resultados, os catalisadores que utilizaram suportes preparados pelo método de complexação metal-quitosana apresentaram os melhores valores médios das temperaturas de taxa máxima de decomposição nas análises TG (~600 °C) independente da carga metálica, fluxo de alimentação e temperaturas reacionais e de redução. Também pode-se destacar que, no geral, as condições operacionais empregadas não são

conclusivas no tipo de material depositado na superfície do catalisador, na decomposição do metano (Ver **APÊNDICE 2**).^{109, 133-137}

Na sequência foram analisadas as microscopias eletrônicas de varredura (MEV) e transmissão (MET) de alguns dos materiais contendo carbono após a reação de decomposição do CH_4 , para a identificação dos tipos de materiais carbonáceos depositados.

As imagens de MEV e de MET do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 após a reação de decomposição do CH_4 estão apresentadas na **Figura 46**.

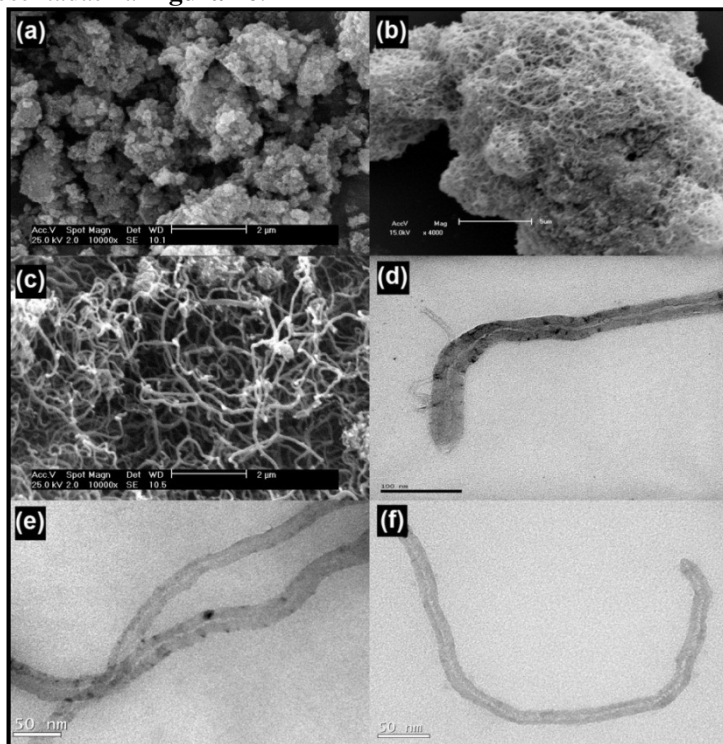


Figura 46. Imagens MEV da superfície do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, (a) antes do teste catalítico e (b) $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 7:1$ e redução a 550 °C/1h (c) $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 7:1$ e redução a 700 °C/1h e imagens MET do mesmo catalisador (d) $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 7:1$, redução a 700 °C/1h, (e) $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 1:1$ e redução a 700 °C/1h e (f) $\text{N}_2:\text{CH}_4 = 7:1$ e redução a 550 °C/1h, após a reação de decomposição do CH_4 a 550 °C.

A imagem de MEV na **Figura 46(a)**, mostra a superfície do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 antes do teste catalítico. O material apresentou uma superfície de aparência porosa, com alguns aglomerados. As imagens de MEV (**Figura 46 (b) e (c)**) e MET (**Figura 46 (d), (e) e (f)**), após os testes catalíticos mostraram modificações na superfície do catalisador devido à deposição de materiais carbonáceos. Através destas imagens pode-se observar a formação de NTCs. As formações de NTCs observadas nas imagens de MET, exibidas na **Figura 46**, apresentaram diâmetros externos menores que 40 nm e estão de acordo com os resultados apresentados na espectroscopia Raman (**Figura 41**) e ATG (**Tabela 8**).

Nas imagens das **Figura 46(d), (e), (g) e (f)**, podem ser identificados alguns pontos escuros, especialmente na ponta dos NTCs. Neste caso, os pontos são característicos de nanopartículas de Ni. Já os pontos pretos nas paredes internas dos NTCs podem estar relacionados a carbono amorfo e/ou nanopartículas do metal. Comportamento semelhante foi observado por Hsieh *et al.*¹³⁹, Zhou *et al.*¹⁴⁰ e Guevara *et al.*¹⁴¹, quando foram empregados catalisadores metálicos e bimetálicos.

As imagens de MEV e de MET do catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 antes e após a reação de decomposição do CH₄ estão apresentadas na **Figura 47**.

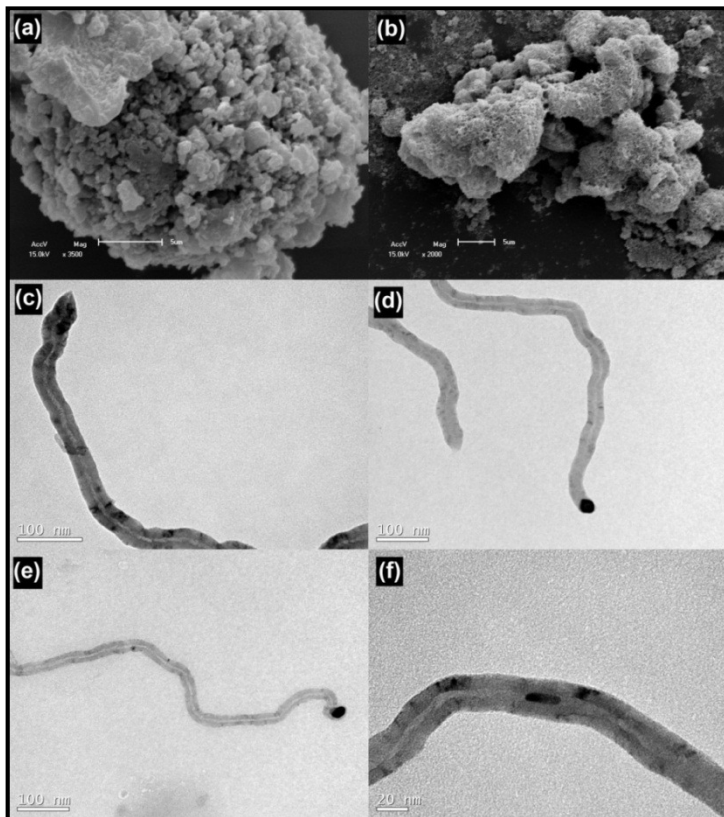


Figura 47. Imagens MEV da superfície do catalisador 20%-Ni/MgAl₂O₄E#700, (a) antes do teste catalítico e (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e imagens MET do mesmo catalisador, (c) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (d) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (e) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h e (f) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/2 h, após a reação de decomposição do CH₄.

A **Figura 47(a)** mostra a imagem do catalisador antes do teste catalítico. O catalisador apresentou uma superfície de aparência porosa, com alguns aglomerados na sua superfície. As imagens de MEV (**Figura 47(a)** e **(b)**) e de MET (**Figura 47(c)**, **(d)**, **(e)**, e **(f)**) das amostras após os testes catalíticos mostraram que, houve modificações na superfície do catalisador devido à deposição de materiais carbonáceos. Através destas imagens pode-se observar a formação de NTCs. Nas imagens MET da **Figura 47**, foi observado que os NTCs

formados apresentaram diâmetros externos menores que 33 nm e estão de acordo com os resultados apresentados na espectroscopia Raman (**Figura 42**) e ATG (**Tabela 9**).

Nas **Figura 47(c), (d), (e) e (f)**, também pôde-se identificar alguns pontos pretos como os observados na **Figura 46(d)** característicos de carbono amorfo e/ou nanopartículas do metal.¹³⁹⁻¹⁴¹

As imagens de MEV e de MET do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 antes e após a reação de decomposição do CH₄ estão apresentadas na **Figura 48**.

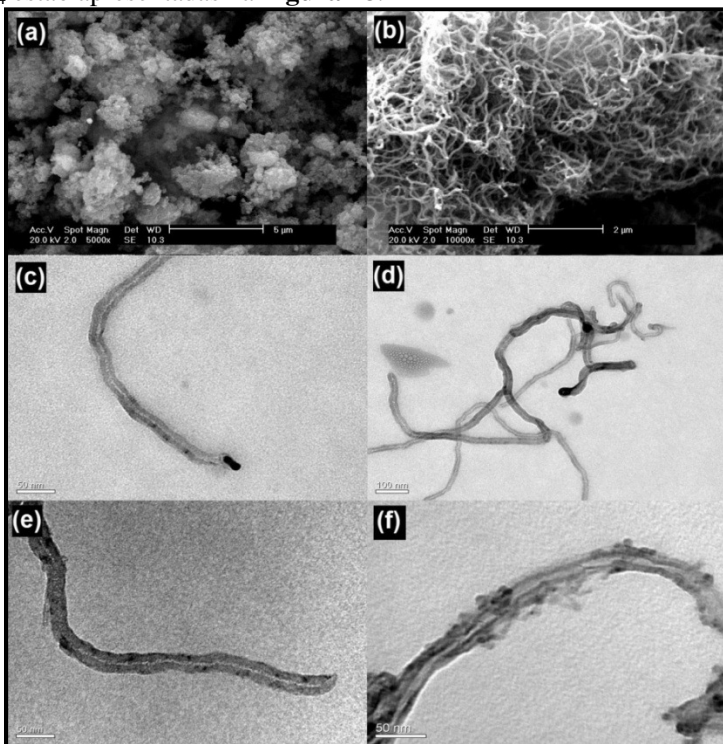


Figura 48. Imagens MEV da superfície do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700: (a) antes do teste catalítico e (b) N₂:CH₄ = 1:3, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h e imagens MET do mesmo catalisador, (c) e (d) N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (e) N₂:CH₄ = 1:3, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (f) N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 700 °C e redução a 700 °C/3 h, após a reação de decomposição do CH₄.

A imagem MEV apresentada na **Figura 48(a)**, mostra o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄#700 antes do teste catalítico. O catalisador também apresenta uma superfície de aparência porosa, com alguns aglomerados em sua superfície. Este catalisador apresenta ter visualmente uma aparência semelhante ao catalisador de 20%Ni, com o suporte preparado pelo mesmo método. As imagens obtidas nas análises MEV (**Figura 48(b)**) e MET (**Figura 48(c), (d), (e) e (f)**), mostraram que após os testes catalíticos houve modificações na superfície catalítica devido à deposição de materiais carbonáceos. Através destas imagens pode-se observar a formação de NTCs.

As formações de NTCs observadas nas imagens de MET, exibidas na **Figura 48(c)**, apresentaram NTCs com diâmetros externos menores que 30 nm e estão de acordo com os resultados apresentados na espectroscopia Raman (**Figura 43**) e ATG (**Tabela 10**).

Para o catalisador conduzido ao teste com razão molar de N₂:CH₄ de 1:3, foi observado através das (**Figura 48(e)**) a formação de NTCs. Estes resultados estão de acordo com a análise Raman. Através da ATG, esta amostra apresentou também a formação de carbono amorfo e NFC.

Nas imagens das Erro! Fonte de referência não encontrada.(c), (d), (e) e (f) também foram identificados alguns pontos pretos como os observados na **Figura 46(d)** característicos de carbono amorfo e/ou nanopartículas do metal.¹³⁹⁻¹⁴¹

As imagens MEV e MET do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 após a reação de decomposição do CH₄ para a identificação dos tipos de materiais carbonáceos depositados, serão apresentadas na **Figura 49**.

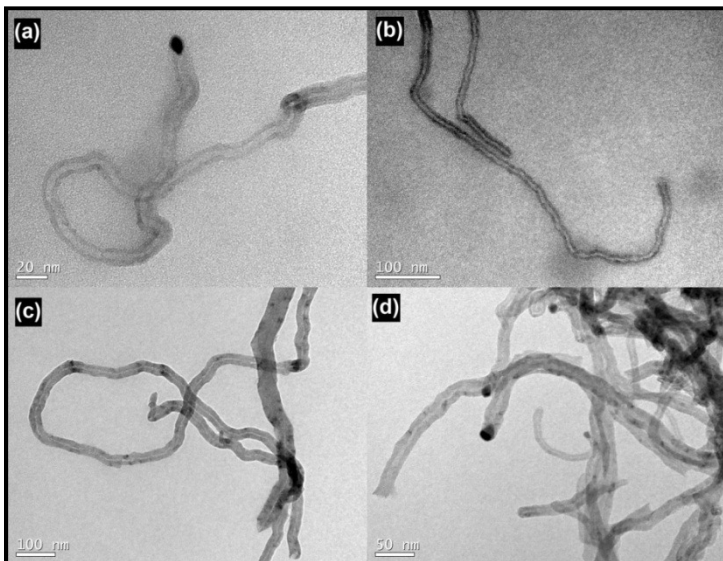


Figura 49. Imagens MET da superfície do catalisador 0,1%Pt-15%-Ni/MgAl₂O₄E#700 após a reação de decomposição do CH₄: (a) e (b) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h, (c) N₂:CH₄ = 1:3, reação a 550 °C e redução a 700 °C/1 h e (d) N₂:CH₄ = 7:1, reação a 550 °C e redução a 550 °C/1 h.

Através da análise de microscopia eletrônica de Transmissão (MET) (**Figura 49**) da amostra 0,1%Pt-15%-Ni/MgAl₂O₄E#700 observou-se que após os testes catalíticos houve a formação de NTCs. As imagens de MET exibidas na **Figura 49**, apresentaram NTCs com diâmetros externos menores que 20 nm e estão de acordo com os resultados apresentados na espectroscopia Raman (**Figura 44**) e ATG (**Tabela 11**).

Nas imagens da **Figura 49(b)**, (c) e (d), também foram observados carbono amorfo e/ou nanopartículas do metal, como na **Figura 46(d)**.

Através das imagens MEV e MET foram observados que os catalisadores de 20%Ni e 0,1%Pt-15%Ni, antes dos testes catalíticos, apresentaram superfície de aparência porosa com alguns aglomerados. Após os testes catalíticos, os materiais formados apresentaram a formação de NTCs. A maioria das amostras apresentou pontos escuros nas paredes internas, característicos de carbono amorfo e/ou nanopartículas metálicas. Já na ponta dos NTCs podem ser observadas

manchas que são características das partículas metálicas. Pode-se concluir através destas análises que provavelmente o processo de formação dos nanotubos de carbono foi semelhante em todos os testes, por esta razão os materiais carbonáceos formados apresentaram características visuais semelhantes.¹³⁹⁻¹⁴¹

Outro estudo realizado levou em consideração os tempos médios de atividade catalítica de cada catalisador em função do grau de grafitação médio (I_D/I_G) das amostras obtidas após os testes (**Figura 50**).

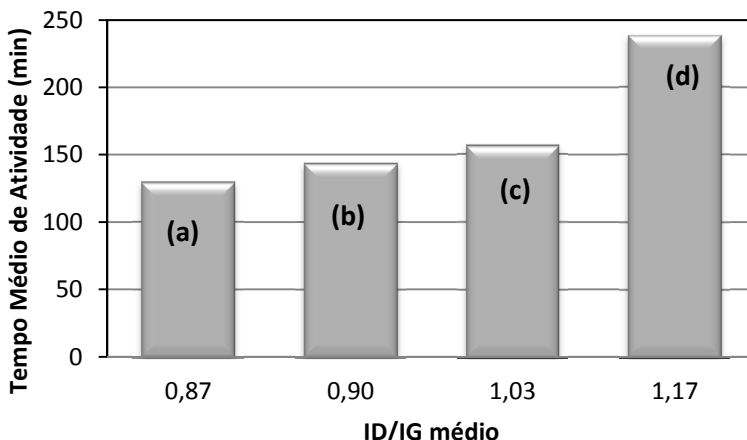


Figura 50. Tempo médio da atividade catalítica dos catalisadores (a) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, (b) 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, (c) 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 e (d) 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 em função do grau de grafitação médio (I_D/I_G) das amostras obtidas após a reação de decomposição do CH₄.

De acordo com os resultados representados na **Figura 50**, pode-se observar que as amostras que apresentaram menor razão I_D/I_G e conseqüentemente, maior grau de grafitação foram àquelas obtidas dos testes onde os catalisadores apresentaram menor tempo de atividade. Sendo que os melhores resultados foram obtidos para as amostras obtidas após os testes com catalisadores contendo Pt (**Figura 50(a)** e **(b)**).

De acordo com Abbas *et al.*⁹ as estruturas de carbono mais organizadas, como as de grafite, levam a desativação e danificam a estrutura granular do catalisador devido à expansão do volume em

diversos processos. Li *et al.*¹⁰ sugeriram que o processo de crescimento do carbono pode ser dividido em duas etapas: formação do núcleo de carbono (caracterizado pela atividade catalítica alta) e crescimento de carbono cristalino (atividade catalítica baixa), aparentemente ocorre inicialmente a formação do núcleo de carbono, mas esta é rapidamente terminada e então o crescimento de carbono cristalino torna-se dominante.

Durante a nucleação, ocorre uma deposição uniforme visto que os núcleos formados não são grandes o suficiente para bloquear os poros do catalisador, mas a nucleação é encerrada quando o crescimento de carbono cristalino torna-se dominante. Com este crescimento, as passagens estreitas são prontamente bloqueadas e o interior ativo do catalisador, se torna inacessível ao reagente.^{9,10}

5.8. CONCLUSÕES PARCIAIS DAS CARACTERIZAÇÕES PÓS-TESTE.

- Para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, submetido ao teste a uma razão molar N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C por 1 e 3 h, e o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, conduzido a uma razão molar N₂:CH₄ = 1:3, temperatura reacional de 550 °C e redução de 700 °C/1 h, foram observados através dos espectros Raman, bandas de baixa frequência (~400 e 550 cm⁻¹), características da formação de NTCPS.

- Pôde-se observar que a amostra que apresentou maior grau de grafitação, I_D/I_G = 0,41, foi a obtida do catalisador de 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 submetido ao teste a 550 °C, com redução de 700 °C/1 h e razão molar de 1:3.

- As amostras obtidas do catalisador de 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700, apresentaram valores de I_D/I_G mais próximos uns dos outros quando comparados às médias das outras amostras, sugerindo que os NTCs formados possuem qualidades semelhantes.

- De forma geral, as amostras que apresentaram maior grau de grafitação foram as obtidas do catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700 conduzido aos testes a uma temperatura reacional de 550 °C. Pode-se destacar que não houve uma relação direta com as condições reacionais empregadas, como fluxo de alimentação e temperatura de redução.

- De acordo com as análises realizadas, pode-se destacar que somente para as amostras obtidas do catalisador de 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, após os testes catalíticos identificou-se a formação de diversos tipos de carbono além dos NTCs, como amorfo e nanofibras.

- Na análise TG do catalisador de 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, foi observado que as amostras submetidas aos testes com razão molar N₂:CH₄ = 7:1, temperatura reacional de 550 °C e temperatura de redução de 700 °C por 1 e 3 h, apresentaram temperatura máxima de decomposição característica de NTCPS. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por espectroscopia Raman.

- Através das imagens de MEV e de MET, observou-se que os catalisadores, antes dos testes catalíticos, apresentaram superfície de aparência porosa com alguns aglomerados. Após os testes catalíticos, os materiais formados apresentaram a formação de NTCs, sendo que a maioria apresentou pontos escuros nas paredes internas, característicos da presença de carbono amorfo e/ou nanopartículas metálicas, e manchas em suas pontas que são características das partículas metálicas.

6. CONCLUSÕES

As principais conclusões das caracterizações e do desempenho dos catalisadores frente às reações de decomposição do metano e a caracterização do carbono formado são as seguintes:

- Os dois métodos de preparação do suporte apresentaram a formação do espinélio $MgAl_2O_4$, sendo que o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana foi obtido a uma temperatura de calcinação menor (500 °C) que aquele obtido pelo método sol-gel (700 °C) e os encontrados na literatura (≥ 700 °C).

- Os tamanhos dos cristalitos dos suportes ($MgAl_2O_4$) e dos catalisadores foram menores para as amostras preparadas pelo método de complexação metal-quitosana ($\cong 204$ Å) quando comparados aos preparados pelo método sol-gel ($\cong 326$ Å). Porém, os tamanhos dos cristalitos de NiO do catalisador, com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana ($\cong 218$ Å), foram maiores que os apresentados pelo catalisador com suporte preparado pelo método sol-gel ($\cong 142$ Å). O que justifica os valores de áreas superficiais obtidas.

- O suporte e os catalisadores preparados pelo método de complexação metal-quitosana apresentaram valores de áreas superficiais ligeiramente maiores que os preparados pelo método sol-gel, sendo que a amostra que apresentou maior área superficial, foi o suporte $MgAl_2O_4\#500$ ($280\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$).

- Os suportes e os catalisadores preparados por ambos os métodos apresentaram diâmetros de poros com características predominantes de materiais mesoporosos ($20 < \phi < 500$ Å).

- Através das análises de DRX, observou-se que houve predominantemente a formação das fases $MgAl_2O_4$ e NiO para todos os catalisadores, sendo que para os catalisadores com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana, foi observada uma intensidade levemente maior da fase NiO, o que está de acordo com a análise de RTP.

- Através da análise RTP, observou-se que para todos os catalisadores houve a formação das mesmas espécies redutíveis, sendo que para o catalisador 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ SG#700, observou-se uma quantidade maior na redução da fase espinélica (Ni, Mg) Al_2O_4 , sugerindo que a maioria das espécies de Ni presentes no catalisador apresentaram-se fortemente interagidas ao suporte. Para o 20%Ni/ $MgAl_2O_4$ E#700, observou-se uma quantidade maior na redução da fase NiO livre e fracamente interagida com o suporte, sugerindo que a maioria das

espécies de Ni presentes no catalisador apresentaram uma interação com o suporte de intensidade fraca. Já para o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, a adição da Pt promoveu uma diminuição na temperatura de redução das espécies de níquel (“spillover” de H₂).

- Os resultados indicaram que todos os catalisadores utilizados foram ativos na reação de decomposição do CH₄ para a produção de H₂. Foi observado que o comportamento catalítico é dependente das condições operacionais empregadas.

- As maiores médias dos valores de atividade catalítica inicial (~37%) foram observadas para os catalisadores com o suporte preparado pelo método de complexação metal-quitosana, sendo o de maior destaque o 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 (54%), porém as maiores médias dos valores de conversão média do CH₄ (~13 %) e de tempo de reação (~223 min) foram observadas para os catalisadores com o suporte preparado pelo método sol-gel, contudo o de maior destaque foi o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄E#700 (20% e 370 min, respectivamente).

- Os testes com os catalisadores de 20%Ni apresentaram maiores médias de valores de conversão (~13%) quando comparados aos catalisadores com Pt independente do método de preparação do suporte, sendo o de maior destaque o catalisador 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700 (25%).

- O comportamento dos catalisadores foi semelhante quando empregados aos testes com diferentes razões molares de N₂:CH₄, sendo observado um aumento da conversão com o aumento da razão massa:fluxo (W/F). Os testes realizados com uma razão molar de N₂:CH₄ de 7:1, temperatura reacional de 550 °C e redução a 700 °C por 1 h, apresentaram maiores valores de conversão média e de estabilidade quando comparados aos testes realizados com outras razões molares, temperaturas e condições de redução, exceto quando foi utilizado o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700, onde os melhores valores de conversão média foram obtidos nas mesmas condições, contudo utilizando um tempo de redução de 3 h.

- Todos os espectros Raman dos materiais carbonáceos obtidos após os testes catalíticos realizados, apresentaram bandas em 1350, 1575 e 2700 cm⁻¹, (D, G e G', respectivamente) características de nanotubos de carbono.

- Para os materiais carbonáceos obtidos dos testes com os catalisadores de 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700 e 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700, também foram observadas nos espectros

Raman bandas em 400 e 550 cm^{-1} , características da formação de nanotubos de paredes simples.

- Os NTCs com o melhores índices de grafitação, menores razões I_D/I_G , foram obtidos nas amostras dos testes com os catalisadores contendo Pt, sendo que a amostra que apresentou o menor índice (0,41) foi a obtida no teste com o catalisador 0,1%Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700.

- Pode-se ressaltar que a qualidade dos NTCs observada pelas razões I_D/I_G , não apresentou uma orientação clara na formação do tipo de material depositado sobre a superfície dos catalisadores em função das diferentes condições reacionais empregadas. O que se observou, para alguns catalisadores após os testes, foi uma maior disposição para formar NTCPS.

- Os resultados das análises termogravimétricas (ATG) para os materiais carbonáceos obtidos de todas as amostras após os testes catalíticos, apresentaram temperaturas de taxa máxima de decomposição características de materiais mais estáveis como os NTCs (~600 °C), independente das condições operacionais empregadas.

- As imagens de MEV dos catalisadores antes dos testes catalíticos demonstraram que estes apresentavam superfície de aparência porosa com alguns aglomerados, e após os testes catalíticos, as imagens de MEV e de MET demonstraram que os materiais carbonáceos depositados na superfície dos catalisadores apresentaram a formação de NTCs.

- Pode-se deduzir através da análise das microscopias (MEV e MET) que os processos de formação dos nanotubos de carbono provavelmente foram semelhantes em todos os testes, uma vez que os materiais carbonáceos formados apresentaram as mesmas características visuais. Na maioria das amostras foi possível detectar pontos escuros nas paredes internas dos NTCs, característicos da presença de carbono amorfo e/ou nanopartículas metálicas, e manchas em suas pontas que são características das partículas metálicas.

- De acordo com as médias dos tempos de atividade catalítica de cada catalisador em função da média do grau de grafitação (I_D/I_G) das amostras obtidas após os testes, pode-se observar que as amostras que apresentaram menor razão I_D/I_G e conseqüentemente, maior grau de grafitação foram àquelas obtidas dos testes onde os catalisadores apresentaram menor tempo de atividade, indicando que os materiais com uma estrutura mais organizada levam à desativação e danificam a estrutura granular do catalisador mais rapidamente devido à expansão do

volume, resultando em um bloqueio dos sítios ativos, o que os tornam inacessíveis à passagem do reagente.

- Os diferentes métodos de preparação dos suportes para os catalisadores de Ni e Pt-Ni não influenciaram de forma significativa no comportamento catalítico. Pode-se notar que estes materiais apresentaram características semelhantes, como os valores de áreas superficiais, as fases cristalinas obtidas pelo DRX e as espécies metálicas redutíveis no catalisador. No geral, o comportamento catalítico observado para os catalisadores com a adição do promotor Pt, foi semelhante aos observados para os catalisadores contendo somente Ni. As médias dos valores de conversão média do CH₄ e do tempo de reação para as amostras contendo Pt não ultrapassaram 9% e 130 min, respectivamente. Porém, estes catalisadores, apresentaram NTCs de melhor qualidade, além da formação de NTCPS.

- Não foi observada uma relação direta entre o tamanho dos cristalitos dos catalisadores em função da atividade, comportamento catalítico e do tipo de carbono formado.

- Pode-se destacar que todos os catalisadores testados mostraram-se eficientes para a produção de H₂ quando comparados aos resultados observados na revisão bibliográfica realizada. Paralelamente estes catalisadores promoveram a formação de materiais carbonáceos de alto valor agregado como os NTCs, e com alto grau de grafitação.

7. PERSPECTIVAS

Com base nas execuções laboratoriais e nos dados obtidos neste trabalho pode-se abrir um leque de perspectivas para trabalhos futuros. Dentre elas pode-se citar:

- Utilizar outros metais e promotores;
- Utilizar outras rotas de síntese para obter o espinélio $MgAl_2O_4$;
- Utilizar outros suportes;
- Investigar outros métodos de preparação dos catalisadores;
- Utilizar outros precursores carbonáceos como: etanol, acetileno, benzeno, hidrocarbonetos em geral;
- Investigar as condições operacionais, com o intuito de melhorar a estabilidade do catalisador e a produção de H_2 ;
- Separar os nanotubos formados do catalisador;
- Utilizar os nanotubos de carbono.

8. REFERÊNCIAS

1. United Nations Environment Programme (UNEP) - <http://www.unep.org/Documents.Multilingual/Default.asp?DocumentID=499&ArticleID=5506&l=en> - Acessado em 23/05/2011.
2. United Nations Framework Convention on Climate Change – Disponível em: http://unfccc.int/essential_background/kyoto_protocol/items/1678.php - acessado em 23/05/2011.
3. DA SILVA, E. P.; CAMARGO, J. C.; SORDI, A.; SANTOS, A. M. R. *Recursos energéticos, meio ambiente e desenvolvimento*. MultiCiência, **2003**, v.1, 1-22.
4. GOLDEMBERG, J. *Energia, meio ambiente e desenvolvimento*. São Paulo, Editora USP, **1998**.
5. BERONICH, E. L.; ABDI, M. A.; HAWBOLDT, K. A. *Prediction of natural gas behaviour in loading and unloading operations of marine CNG transportation systems*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, **2009**, 1, 31–38.
6. PANWAR, N.L.; KAUSHIK, S.C.; KOTHARI, S. *Role of renewable energy sources in environmental protection: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2011**, 15, 1513–1524.
7. MORRISON. R.; BOYD. R. *Química Orgânica*, Fundação Calouste, Gulbenkian/Lisboa; 13a ed., pág. 46, 1996.
8. IGONI, A.H.; AYOTAMUNO, M.J.; EZE, C.L.; OGAJI, S.O.T.; PROBERT, S.D. *Designs of anaerobic digesters for producing biogas from municipal solid-waste*. Applied Energy, **2008**, 85, 430.
9. ABBAS, H.F.; WAN Daud, W.M.A. *Hydrogen production by methane decomposition: A review*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35, 1160 – 1190.
10. 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, **2011**, 162, 1–48.
11. KONIECZNY, A.; MONDAL, K.; WILTOWSKI, T.; DYDO, P. *Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, **2008**, 33, 264 – 272.
12. CLARK, W. W.; RIFKIN, J.; O'CONNOR, T.; SWISHER, J.; LIPMAN, T.; RAMBACH, G. AND CLEAN HYDROGEN SCIENCE AND TECHNOLOGY TEAM. *Hydrogen energy*

-
- stations: along the roadside to the hydrogen economy. Utilities Policy, **2005**, 13, 41–50.
- 13 TREVISAN, V.; MONTEGGIA, L.O. *Produção de biogás a partir de efluente da suinocultura utilizando digestão anaeróbia em dois estágios*. Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais Geração de Energia a partir de Resíduos Animais 11 a 13 de Março de 2009 – Florianópolis, SC – Brasil. Pág. 264-268.
- 14 WINTER, C.J.; *Hydrogen energy d abundant, efficient, clean: a debate over the energy-system-of-change*. International Journal of Hydrogen Energy, **2009**, 34, S1 –S52.
- 15 ARMOR, J. N. *Catalysis and the hydrogen economy*. Catalysis Letters, **2005**, 101, 131 -135.
- 16 BROWN, L. F. *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles*. International Journal of Hydrogen Energy, **2001**, 26, 381 - 397.
- 17 Portal Célula a Combustível - Desenvolvido por: Icone Audiovisual, Creaator & Brasil H₂ Fuel Cell Energy. – 2004. Disponível em: www.celulaacombustivel.com.br - Acessado em: 23/05/2011. Mídia eletrônica; <http://www.celulaacombustivel.com.br>
- 18 LINARDI, M. *Hidrogênio e Células a Combustível*. Economia & Energia, **2008**, Ano XI-No 66 Fevereiro - Março 2008 ISSN 1518-2932. Desenvolvido por: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN-SP, Disponível em: http://www.ecen.com/eee66/eee66p/hidrogenio_e_celulas_a_combustivel.htm - Acessado em: 25/05/2011.
- 19 NETO, E.; H.; G. *Parceria Internacional Para a Economia do Hidrogênio (IPHE)*, Desenvolvido por: Brasil H₂ Fuel Cell Energy, Disponível em: <http://www.brasilh2.com.br/prtlh2/images/artigos/a24.pdf> - Acessado em: 25/05/2011.
- 20 ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; ROSTRUP-NIELSEN, T.; *Large-scale hydrogen production*. Cattech, **2002**, 6, 150 - 159.
- 21 ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; SEHESTED, J.; NORSKOV, J. K.; *Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming*. Advances in Catalysis, **2002**, 47, 65 - 139.
- 22 SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; CORBELLA, B. M.; PALACIOS, J. M. *Hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane on Ni-based catalysts: influence of operating conditions on catalyst deactivation and carbon*

-
- characteristics*. International Journal of Hydrogen Energy, **2005**, 30, 1555 - 1567.
- 23 TICIANELLI, E.A.; CÂMARA, G.A.; SANTOS, L.G.R.A. *Eletrocatalise das reações de oxidação de hidrogênio e de redução de oxigênio*. Química Nova, **2005**, 28(4), 664 - 669.
- 24 LI, D.; CHEN, J.; LI, Y. *Evidence of composition deviation of metal particles of a Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst during methane decomposition to CO_x-free hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, **2009**, 34, 299 - 307.
- 25 ABBAS, H. F.; WAN DAUD, W.M.A. *An experimental investigation into the CO₂ gasification of deactivated activated-carbon catalyst used for methane decomposition to produce hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35, 141 - 150.
- 26 OGIHARA, H.; TAKENAKA, S.; YAMANAKA, I.; TANABE, E.; GENSEKI, A.; OTSUKA, K. *Formation of highly concentrated hydrogen through methane decomposition over Pd-based alloy catalysts*. Journal of Catalysis, **2006**, 238, 353-360.
- 27 IJIMA, S. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, **1991**, 354, 56-58.
- 28 POIRIER, M. G.; SAPUNDZHIEV, C.; *Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications*. International Journal of Hydrogen Energy, **1997**, 22, 429 - 433.
- 29 CIOLA, R., *Fundamentos de Catálise*. 1a ed. **1981**, Editora Moderna: São Paulo.
- 30 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R., *Catálise Heterogênea*. **1989**, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa.
- 31 GATES, B. C.; *Catalytic Chemistry*. **1992**, John Wiley & Sons: New York.
- 32 SATTERFIELD, C. N.; *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2a ed., **1991**, McGraw-Hill: New York.
- 33 ARMOR, J. N.; *A history of industrial catalysis*. Catalysis Today, **2011**, 163, 3-9.
- 34 IBT-Instituto Brasileiro de Petróleo/ Comissão de Catálise - Manual de Catálise 1984: Rio de Janeiro.
- 35 BOND, G. C., *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*. 2a ed. **1987**, Clarendon Press: Oxford
- 36 ZHANG, Y.; SMITH, K.J.; *Carbon formation thresholds and catalyst deactivation during CH₄ decomposition on supported Co and Ni catalysts*, Catalysis Letter, **2004**, 95, 7-12.

-
- 37 ABBAS H.F.; WAN DAUD, W.M.A. *Deactivation of palm shell-based activated carbon catalyst used for hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane*. International Journal of Hydrogen Energy, **2009**, 34(15), 6231–6241.
- 38 TRIMM, D. L., *Design of Industrial Catalysts*. 1a ed. **1980**, Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam.
- 39 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, **2001**, 217, 101 - 110.
- 40 BOCANEGRA, S. A.; BALLARINI, A. D.; SCENZA, O. A.; DE MIGUEL, S. R. *The influence of the synthesis routes of $MgAl_2O_4$ on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts*. Materials Chemistry and Physics, **2008**, 111, 534–541.
- 41 PĂCURARIU, C.; LAZĂU, I.; ECSEDI, Z.; LAZĂU, R.; BARVINSCHI, P.; MĂRGINEAN, G. *New synthesis methods of $MgAl_2O_4$ spinel*. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27, 707–710.
- 42 FOLETTO, E. L.; ALVES, R. W.; JAHN, S. L. *Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel ($MgAl_2O_4$) for methane reforming*. Journal of Power Sources, **2006**, 161, 531–534.
- 43 DUSSAULT, L.; DUPIN, J.C.; GUIMON, C.; MONTHIOUX, M.; LATORRE, N.; T.; UBIETO, E. R.; ROYO, C.; MONZÓN, A. *Development of Ni–Cu–Mg–Al catalysts for the synthesis of carbon nanofibers by catalytic decomposition of methane*. Journal of Catalysis, **2007**, 251, 223–232.
- 44 LIMA, A.N.C. “*OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO $MgAl_2O_4$ NANOESTRUTURADO ATRAVÉS DE SÍNTESE POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO*”. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2007**.
- 45 FAJARDO, H. V. “*DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS COM PROPRIEDADES CATALÍTICAS PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO ETANOL*”. Tese (Doutorado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2008**.
- 46 ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T.; *A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores*. Química Nova, **2002**, 25(5), 835-841.

-
- 47 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 Al₂O₃ microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO₂ reforming of methane*. *Materials Letters*, **2005**, 59 (29-30), 3963-3967.
- 48 GUIBAL, E.; *Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review*. *Progress in Polymer Science*, **2005**, 30, 71-109.
- 49 PILLAI, C.K.S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. *Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation*. *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 641-678.
- 50 CUNHA, A.F.; ORFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. *Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts*. *International Journal of hydrogen energy*, **2009**, 34, 4763-4772.
- 51 LI, Y.; CHEN, J.; QIN, Y.; CHANG, L. *Simultaneous production of hydrogen and nanocarbon from decomposition of methane on a nickel-based catalyst*. *Energy Fuels*, **2000**, 14, 1188-1194.
- 52 CUNHA, A.F.; ÓRFÃO, J.J.M.; FIGUEIREDO, J.L. *Methane decomposition on Fe-Cu raney-type catalysts*. *Fuel Processing Technology*, **2009**, 90, 1234-1240.
- 53 JI, L.; LIN, J.; ZENG, H. C. *Metal-support interactions in Co/Al₂O₃ catalysts: a comparative study on reactivity of support*. *The Journal of Physical Chemistry B*, **2000**, 104(8), 1783-1790.
- 54 BAKER, R.T. K.; CHLUDZINSKI, J. J.; *Filamentous carbon growth on nickel-iron surfaces: The effect of various oxide additives*. *Journal of Catalysis*, **1980**, 64, 464-478.
- 55 SIANG-PIAO, C.; SHARIF, H.S.Z.; ABDUL, R. M. *Synthesizing carbon nanotubes and carbon nanofibers over supported-nickel oxide catalysts via catalytic decomposition of methane*. *Diamond & Related Materials*, **2007**, 16, 1656-1664.
- 56 XIAONIAN, LI.; ZHANG, YI.; SMITH, K. J. *Metal-support interaction effects on the growth of filamentous carbon over Co/SiO₂. Catalysts*. *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 264, 81-91.
- 57 FOGLER, H. S., *Elementos de engenharia das reações químicas*. 3a edição ed. **1999**, Prentice Haal: New York.
- 58 RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. *Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts*. *Catalysis Letters*, **2001**, 73(2-4), 99-105.

-
- 59 TOMISHIGE, K.; CHEN, Y.-G.; FUJIMOTO, K. *Studies on carbon deposition in CO₂ reforming of CH₄ over nickel- magnesia solid solution catalysts*. Journal of Catalysis, **1999**, *181(1)*, 91-103.
- 60 MURADOV, N.; SMITH, F.; T-RAISSI, A.; *Catalytic activity of carbons for methane decomposition reaction*. Catalysis Today, **2005**, *102-103*, 225-233.
- 61 TAKENAKA, S.; SHIGETA, Y.; TANABE, E.; OTSUKA, K. *Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts: characterization of the catalysts during the reaction*. The Journal of Physical Chemistry B, **2004**, *108*, 7656-7664.
- 62 ALMEIDA, R. M.; FAJARDO, H. V.; MEZALIRA, D. Z.; NUERNBERG, G. B.; 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, **2006**, *259*, 328-335.
- 63 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, **2008**, *87*, 1698-1704.
- 64 CLARKE, S. H.; DICKS, A. L.; POINTON, K.; SMITH, T. A.; SWANN, A. *Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells*. Catalysis Today, **1997**, *38(4)*, 411-423.
- 65 CHEN, Y. G.; YAMAZAKI, O.; TOMISHIGE, K.; FUJIMOTO, K. *Noble metal promoted Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂*. Catalysis Letters, **1996**, *39(1-2)*, 91-96.
- 66 CHEN, Y.G.; TOMISHIGE, K.; YOKOYAMA, K.; FUJIMOTO, K. *Catalytic performance and catalyst structure of nickel-magnesia catalysts for CO₂ reforming of methane*. Journal of Catalysis, **1999**, *184(2)*, 479-490.
- 67 LI, J.; SMITH, K. J. *Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2008**, *349*, 116–124.

-
- 68 TAKENAKA, S.; TOMIKUBO, Y.; KATO, E.; OTSUKA, K. *Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts*, Fuel, **2004**, 83, 47–57.
- 69 MCMURRY, J., *Química Orgânica – Combo*. 6a ed. **1981**, Editora Thomson: São Paulo.
- 70 PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. *Os nanomateriais e a questão ambiental*. Química Nova, **2010**, 33, 421–430.
- 71 ZARBIN, A. J. G. *Química de (nano)materiais*. Química Nova, **2007**, 30(6), 1469–1479.
- 72 MACCALLINI, E.; TSOUFIS, T.; POLICICCHIO, A.; LA ROSA, S.; CARUSO, T.; CHIARELLO, G.; COLAVITA, E.; FORMOSO, V.; GOURNIS, D.; AGOSTINO, R. G. *A spectro-microscopic investigation of Fe–Co bimetallic catalysts supported on MgO for the production of thin carbon nanotubes*. Carbon, **2010**, 48, 3434 – 3445.
- 73 MELECHKO, A. V.; MERKULOV, V. I.; MCKNIGHT, T. E.; GUILLORN, M. A.; KLEIN, K. L.; LOWNDES, D. H.; SIMPSON, M. L. *Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly*. Journal of Applied Physics, **2005**, 97(4), 041301–041339.
- 74 PINILLA, J.L.; UTRILLA, R.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R.,; SUELVE, I.; GARCÍA, 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, **2011**, 92, 1480–1488.
- 75 SHAH, N.; PANJALA, D.; HUFFMAN, G.P. *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane*. Energy Fuels, **2001**, 15(6), 1528–1534.
- 76 CHEN, J.; MA, Q.; RUFFORD, T. E.; LI, Y.; ZHU, Z. *Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni–Al₂O₃ catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 362, 1–7.
- 77 SIANG-PIAO, C.; SHARIF, H.S.Z.; ABDUL, R. M. *The effect of reduction temperature on Co-Mo/Al₂O₃ catalysts for carbon nanotubes formation*. Applied Catalysis A: General, **2007**, 326, 173–179.

-
- 78 GAC, W.; DENIS, A.; BOROWIECKI, T.; KEPÍNKI, L. *Methane decomposition over Ni–MgO–Al₂O₃ catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2009**, 357, 236–243.
- 79 PINILLA, J.L.; UTRILLA, R.; KARN, R.K.; SUELVES, I.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R.; GARCÍA, A.B.; ROUZAUD, J.N. *High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition*, International Journal of hydrogen energy, **2011**, 36, 7832-7843.
- 80 VENUGOPAL, A.; KUMAR, S. N.; ASHOK, J.; PRASAD, D. H.; KUMARI, V. D.; PRASAD, K.B.S.; SUBRAHMANYAM, M. *Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂*. International Journal of Hydrogen Energy, **2007**, 32, 1782 – 1788.
- 81 LÁZARO, M.J.; ECHEGOYEN, Y.; ALEGRE, C.; SUELVES, I.; MOLINER, R.; PALACIOS, J.M. *TiO₂ as textural promoter on high loaded Ni catalysts for methane decomposition*. International Journal of hydrogen energy, **2008**, 33, 3320 – 3329.
- 82 ZAPATA, B.; VALENZUELA, M. A.; PALACIOS, J.; TORRES-GARCIA, E. *Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of Ni/SiO₂ catalysts for the methane decomposition reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35, 12091 – 12097.
- 83 ASHOK, J.; RAJU, G.; REDDY, P. S.; SUBRAHMANYAM, M.; VENUGOPAL, A. *Catalytic decomposition of CH₄ over Ni–Al₂O₃–SiO₂ catalysts: Influence of pretreatment conditions for the production of H₂*. Journal of Natural Gas Chemistry, **2008**, 17, 113–119.
- 84 TAKENAKA, S.; SHIGETA, Y.; TANABE, E.; OTSUKA, K. *Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd–Ni catalysts*. Journal of Catalysis, **2003**, 220, 468–477.
- 85 NUERNBERG, G. B. *"OBTENÇÃO DE H₂ ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO DO CH₄ UTILIZANDO CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS."* Dissertação (Mestrado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2007**.
- 86 GONZALEZ, R. D.; LOPEZ, T.; GOMEZ, R. *Sol–Gel preparation of supported metal catalysts*. Catalysis Today, **1997**, 35(3), 293-317.

-
- 87 PEREGO, C.; VILLA, P. *Catalyst preparation methods*. Catalysis Today, **1997**, 34(3-4), 281-305.
- 88 JONG, K. P. D., *Synthesis of Solid Catalysts*. **2009**, WILEYVCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 401.
- 89 TRIMM, D. L. *Catalysts for the control of coking during steam reforming*. Catalysis Today, **1999**, 49(1-3), 3-10.
- 90 ABDEL-FATTAH, W.I.; JIANG, T.; EL-BASSYOUNI, G. E.; LAURENCIN, C.T. *Synthesis, characterization of chitosans and fabrication of sintered*. Acta Biomaterialia, **2007**, 3, 503-514.
- 91 SANTOS, J. E.; SOARES, J. P.; DOCKAL, E.R.; CAMPANA FILHO, S. P.; CAVALHEIRO, É.T.G. *Caracterização de quitosanas comerciais de diferentes origens*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, **2003**, 13(4), 242-249.
- 92 SIGNINI, R.; CAMPANA FILHO, S. P. *On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride*. Polymer Bulletin, **1999**, 42(2), 159-166.
- 93 AL SAGHEER, F.A.; AL-SUGHAYER, M.A.; MUSLIM, S.; ELSABEE, M.Z. *Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf*. Carbohydrate Polymers, **2009**, 77, 410-419.
- 94 KAMARI A.; PULFORD, I.D.; HARGREAVES, J.S.J. *Chitosan as a potential amendment to remediate metal contaminated soil — a characterisation study*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **2011**, 82, 71-80.
- 95 BRUGNEROTTO, J.; DESBRIÈRES, J.; ROBERTS, G.; RINAUDO, M. *Characterization of chitosan by steric exclusion chromatography*. Polymer, **2001**, 42, 9921-9927.
- 96 MARTÍNEZ-CAMACHO, A.P.; CORTEZ-ROCHA, M.O.; EZQUERRA-BRAUERA, J.M.; GRACIANO-VERDUGO, A.Z.; RODRIGUEZ-FÉLIXA, F.; CASTILLO-ORTEGAC, M.M.; YÉPIZ-GÓMEZA, M.S.; PLASCENCIA-JATOMEA, M. *Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties*. Carbohydrate Polymers, **2010**, 82, 305-315.
- 97 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American Chemical Society, **1938**, 60, 309-319.
- 98 BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical Society, **1951**, 73, 373-380.

-
- 99 TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. *Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno*. Química Nova, **2001**, 24(6), 808-818.
- 100 SILVA, J.B.; RODRIGUES, J.A.J.; NONO, M.C. A. “CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS”. Qualificação de Doutorado. (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, **2008**.
- 101 KHALFAOUI, M.; KNANI, S.; HACHICHA, M.A.; BEN LAMINE, A. *New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment*. Journal of Colloid and Interface Science, **2003**, 263, 350–356.
- 102 Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum, FIZ, Karlsruhe **2007**.
- 103 LARSON, A.C.; VON DREELE, R.B. “*General Structure Analysis System (GSAS)*”, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, **2000**.
- 104 TOBY, B.H. *EXPGUI, a graphical user interface for GSAS*. Journal of Applied Crystallography, **2001**, 34, 210.
- 105 YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*, **1993**, International Union of Crystallography/ Oxford: University Press. ISBN 0- 19- 855577-6.
- 106 STEPHENS, P.W. *Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction*. Journal of Applied Crystallography, **1999**, 32, 281-289.
- 107 GASPAR, A.B.; CAVALCANTE, R.M.; CARDOSO, R.V.; DIEGUEZ, L.D. *Influência do Pré-Tratamento em Catalisadores de Cromo para a Desidrogenação de Propano, in 14º Congresso Brasileiro de Catalise*. **2007**: Porto de Galinhas.
- 108 HOANG,D.L.; N, DANG, T.T.H.; ENGELDINGER, J.; SCHNEIDER, M.; RADNIK, J.; RICHTER, M.; MARTIN, A. *TPR investigations on the reducibility of Cu supported on Al₂O₃, zeolite Y and SAPO-5*. Journal of Solid State Chemistry, *In Press*.
- 109 MUSUMECI, A.; SILVA, G.; MARTENS, W.; WACLAWIK, E.; FROST, R. *Thermal decomposition and electron microscopy studies of single-walled carbon nanotubes*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2007**, 88(3), 885-891.

-
- 110 SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. *Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis*. Applied Catalysis A: General, **2003**, 253, 337–358.
- 111 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, **2005**, 24, 98-103.
- 112 BELIN, T.; EPRON, F. *Characterization methods of carbon nanotubes: a review*. Materials Science and Engineering B, **2005**, 119(2), 105-118.
- 113 ZENG, L.; WANG, W.; LEI, D.; LIANG, J.; ZHAO, H.; ZHAO, J.; KONG, X. *High-field electron emission of carbon nanotubes grown on carbon fibers*. Physica B, **2008**, 403, 2662-2665.
- 114 HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. Química Nova, **2004**, 27(6), 986-992.
- 115 FU, J.; HUANG, Y.; PAN, Y.; ZHU, Y.; HUANG, X.; TANG, X. *An attempt to prepare carbon nanotubes by carbonizing polyphosphazene nanotubes with high carbon content*. Materials Letters, **2008**, 62, 4130-4133.
- 116 ROSTRUP-NIELSEN, J.; TRIMM, D. L. *Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts*. Journal of Catalysis, **1977**, 48(1-3), 155-165.
- 117 XIA, W.; LIU, P.; ZHANG, J.; CHEN, J. *Biological activities of chitosan and chitooligosaccharides*. Food Hydrocolloids, **2011**, 25, 170-179.
- 118 SHIONO, T.; SHIONO, K.; MIYAMOTO, K.; PEZZOTTI, G. *Synthesis and characterization of MgAl₂O₄ spinel precursor from a heterogeneous alkoxide solution containing fine MgO powder*. Journal of the American Ceramic Society, **2000**, 83, 235-237.
- 119 ALMERINDO, G. I. "*PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO*". Tese (Doutorado em química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, **2010**.
- 120 BOROWIECKI, T.; GOLEBIOWSKI, A.; STASINSKA, B. *Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons*. Applied Catalysis A: General, **1997**, 153(1-2), 141-156.

-
- 121 HOLMGREN, A.; ANDERSSON, B. *Oxygen storage dynamics in Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, **1998**, 178(1), 14-25.
- 122 OZDEMIR, H.; OKSUZOMER, M.A.F.; GURKAYNAK, M.A. *Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35, 12147- 12160.
- 123 PARK, D.S.; LI, Z.; DEVIANTO, H.; LEE, H. *Characteristics of alkali-resistant Ni/MgAl₂O₄ catalyst for direct internal reforming molten carbonate fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, **2010**, 35, 5673-5680.
- 124 MONZÓN, A.; LATORRE, N.; UBIETO, T.; ROYO, C.; ROMEO, E.; VILLACAMPA, J.I.; DUSSAULT, L.; DUPIN, J.C.; GUIMON, C.; MONTIOUX, M.; *Improvement of activity and stability of Ni–Mg–Al catalysts by Cu addition during hydrogen production by catalytic decomposition of methane*. Catalysis Today, **2006**, 116, 264-270.
- 125 ZHAN, Y.; LI, D.; NISHIDA, K.; SHISHIDO, T.; SANO, Y. O. T.; TAKEHIRA, K. *Preparation of “intelligent” Pt/Ni/Mg(Al)O catalysts starting from commercial Mg–Al LDHs for daily start-up and shut-down steam reforming of methane*. Applied Clay Science, **2009**, 45, 147–154.
- 126 ANGAPPAN, S.; BERCHMANS, L. J.; AUGUSTIN, C.O. *Sintering behaviour of MgAl₂O₄—a prospective anode material*. Materials Letters, **2004**, 58, 2283–2289.
- 127 SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. *Textural, morphological and structural characterization of new and used automotive catalysts*. Cerâmica, **2009**, 55, 170-176.
- 128 WANG, H.; BAKER, R. T. K.; *Decomposition of methane over a Ni-Cu-MgO catalyst to produce hydrogen and carbon nanofibers*. The Journal of Physical Chemistry B, **2004**, 108, 20273-20277.
- 129 BAI, Z.; CHEN, H.; LI, B.; LI, W.; *Catalytic decomposition of methane over activated carbon*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2005**, 73, 335-341.
- 130 SOUZA, M. J. B. *“Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas.”* Dissertação – (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, **2001**.

-
- 131 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, **2006**, *44*, 1808-1820.
- 132 HARIM, J.; MISOOK, K. Hydrogen production from butane steam reforming over Ni/Ag loaded MgAl₂O₄ catalyst. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, *95*, 446-455.
- 133 RAMESH, B.P.; BLAU, W.J.; TYAGI, P.K.; MISRA, D.S.; ALI, N.; GRACIO, J.; CABRAL, G.; TITUS, E. *Thermogravimetric analysis of cobalt-filled carbon nanotubes deposited by chemical vapour deposition*. Thin Solid Films, **2006**, *494*, 128-132.
- 134 SURIANI, A.B.; AZIRA, A.A.; NIK, S.F.; NOR, R.M.; RUSOP, M. *Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes using natural palm oil as carbon precursor*. Materials Letters, **2009**, *63*, 2704-2706.
- 135 DAS, N.; DALAI, A.; MOHAMMADZADEH, J.S.S.; ADJAYE, J. *The effect of feedstock and process conditions on the synthesis of high purity CNTs from aromatic hydrocarbons*. Carbon, **2006**, *44*, 2236-2245.
- 136 MACCALLINI, E.; TSOUFIS, T.; POLICICCHIO, A.; LA ROSA, S.; CARUSO, T.; CHIARELLO, G.; COLAVITA, E.; FORMOSO, V.; GOURNIS, D.; AGOSTINO, R.G. *A spectro-microscopic investigation of Fe-Co bimetallic catalysts supported on MgO for the production of thin carbon nanotubes*. Carbon, **2010**, *48*, 3434-3445.
- 137 ZARABADI-POOR, P.; BADIEL, A.; YOUSEFI, A.A.; FAHLMAN, B.D.; ABBASI, A. *Catalytic chemical vapour deposition of carbon nanotubes using Fe-doped alumina catalysts*. Catalysis Today, **2010**, *150*, 100-106.
- 138 WU, C.; XU, J.; LI, J.; DONG, G.; GUAN, L. *The effect of the catalyst metals on the thermal-oxidative stability of single-walled carbon nanotubes*. Physica E, **2009**, *41*, 1591-1595.
- 139 HSIEH, C.; LIN, J.; WEI, J. *Deposition and electrochemical activity of Pt-based bimetallic nanocatalysts on carbon nanotube electrodes*. International Journal of Hydrogen Energy, **2009**, *34*, 685-693.
- 140 ZHOU, M.; LIN, G.; ZHANG, H. *Pt catalyst supported on multiwalled carbon nanotubes for hydrogenation-dearomatization of toluene*. Chinese Journal of Catalysis, **2007**, *28*(3), 210-216.

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

APÊNDICE 1: Método viscosimétrico (massa molar quitosana)

Solução Tampão: Ac. Acético 0,3M: Acetato de sódio 0,2M

Solução de quitosana: 3mg.mL⁻¹ (denominadas 1 e 2)

Tabela 1. Solução de quitosana (1 e 2) em diferentes concentrações.

	Concentração mg.mL ⁻¹	Vol. Solução Estoque (mL)	Vol. Tampão (mL)
0	0 (tampão)	0,0	10,0
1	0,9	3,0	7,0
2	1,5	5,0	5,0
3	2,1	7,0	3,0
4	2,4	8,0	2,0
5	3,0	10,0	0,0

Medidas:

Temperatura: 25 °C, capilar n°: 100 – 0,63 mm de diâmetro.

Tabela 2. Medidas de tempo de escoamento das soluções de quitosana (1 e 2) diluídas (0,9 – 3,0 mg.mL⁻¹).

	Solução 1		Média	Solução 2		Média
0	66,13	65,85	65,98	66,03	65,92	65,97
1	93,52	93,43	93,48	94,57	94,47	94,52
2	117,23	117,27	117,25	119,59	120,07	119,83
3	144,26	144,00	144,13	147,99	147,20	147,59
4	158,51	158,87	158,69	163,13	163,24	163,18
5	189,63	189,57	189,67	194,88	194,88	194,88

Pelo tempo de escoamento de cada amostra, obteve-se a viscosidade específica $[\eta_{\text{esp}}]$ (**Equação 1**) onde t_0 é o tempo de escoamento do solvente e t é o tempo de escoamento da amostra.

$$\eta_{\text{esp}} = \frac{t_s - t_0}{t_0} \quad (\text{Equação 1})$$

Dividindo-se a viscosidade específica pela concentração da solução (C), em g.mL^{-1} , obtém-se a viscosidade reduzida $[\eta_{\text{red}}]$, como descrito na **Equação 2**:

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{esp}}}{C} \quad (\text{Equação 2})$$

Para a determinação da viscosidade intrínseca, é necessário utilizar a viscosidade reduzida das várias concentrações e extrapolar a concentração zero, conforme a **Equação 3**:

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{\text{red}} \quad (\text{Equação 3})$$

A massa molar média foi calculada através da equação de Mark- Kuhn-Houwink-Sakurada (**Equação 4**), onde “K” e “ α ” são constantes, cujos respectivos valores são 0,074 e 0,8, respectivamente, e foram obtidas da literatura.⁹⁵

$$\eta = K.M^a \quad (\text{Equação 4})$$

Tabela 3. Valores calculados para as viscosidades específicas (η_{esp}) e viscosidades reduzidas (η_{red}), obtidos da solução de quitosana (solução 1).

	t_0	t_s	$\eta_{\text{esp}}(t - t_0)/t_0$	C (mg/mL)	η_{red} (mL.mg^{-1})
1	65,98	93,48	0,416	0,9	0,462
2	65,98	117,25	0,777	1,5	0,518
3	65,98	144,13	1,184	2,1	0,563
4	65,98	158,69	1,405	2,4	0,585
5	65,98	189,67	1,874	3,0	0,624

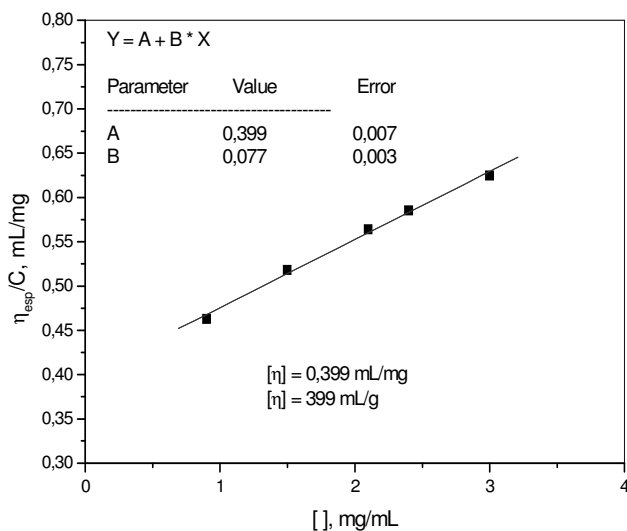


Figura 1. Viscosidade relativa em função da concentração de quitosana (solução 1)

$$\eta_{\text{esp}}/C \text{ (mL.g}^{-1}\text{)} = K \cdot M^a$$

$$399 = 0,074 \cdot M^{0,8}$$

$$M = 46.403,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

Tabela 4. Valores calculados para as viscosidades específicas (η_{esp}) e viscosidades reduzidas (η_{red}), obtidos da solução de quitosana (solução 2).

	t_0	t_s	$\eta_{\text{esp}} (t - t_0)/t_0$	C (mg.mL ⁻¹)	$\eta_{\text{red}} \text{ (mL.mg}^{-1}\text{)}$
1	65,97	94,52	0,432	0,9	0,48
2	65,97	119,83	0,816	1,5	0,544
3	65,97	147,59	1,237	2,1	0,589
4	65,97	163,18	1,473	2,4	0,613
5	65,97	194,88	1,954	3,0	0,658

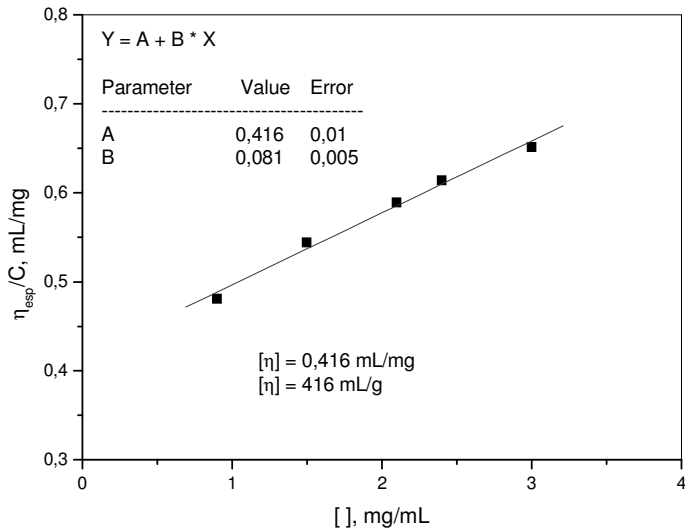


Figura 2. Viscosidade relativa em função da concentração de quitosana (solução 2).

$$\eta_{\text{esp}}/C \text{ (mL.g}^{-1}\text{)} = K \cdot M^{\alpha}$$
$$416 = 0,074 \cdot M^{0,8}$$
$$M = 48.677,4 \text{ g.mol}^{-1}$$

APÊNDICE 2: Tabela de caracterização e atividade dos catalisadores

Entrada	Condições Operacionais				Conversão (CH ₄ %)			Raman	TGA	
	N ₂ :CH ₄	T _R (°C)	T _{Red} (°C)	t _{red} (h)	Inicial	Média	Tempo (min)	I ₀ /I _C	(%)	T (°C)
1	01:03	550	700	1	12,0	4,0	150	1,24	66,0	625
2	01:01	550	700	1	18,0	8,0	260	1,23	86,0	586
3	07:01	550	700	1	37,0	25,0	240	1,02	66,0	600
4	07:01	550	700	3	35,0	11,0	130		4,0	546
5	07:01	550	550	1	12,0	12,0	300	1,17	55,0	625
6	07:01	550	550	3	27,0	20,0	260		79,0	607
Médias					23,5	13,3	223	1,17		598
Desvio Padrão					11,1	7,8	67,7	0,10		29,6
20%-E										
1	01:03	550	700	1	54,0	10,0	120	1,07	65,3	603
2	01:01	550	700	1	40,0	5,0	95	1,85	56,7	589
3	07:01	550	700	1	25,0	20,0	370	0,91	43,1	607
4	07:01	550	700	2	38,0	8,0	120	0,88	37,0	640
5	07:01	700	700	1	41,0	5,0	85	0,48	10,0	583
6	07:01	700	700	2	30,0	8,0	120		8,7	583
7	07:01	550	550	1	30,0	6,0	120	1,15	28,6	613
8	07:01	550	550	2	35,0	8,0	180	0,84	36,5	609
Médias					36,6	8,8	151	1,03		603
Desvio Padrão					6,0	5,2	99,2	0,46		20,5
0,1Pt-SG										
1	01:03	550	700	1	8,0	3,5	90	1,18	6,0	867
2	07:01	550	700	1	14,0	9,0	80	0,69	7,7	628
3	07:01	700	700	1	45,0	5,0	240	0,46	3,3	527
4	07:01	550	700	3	37,0	15,0	105	1,16	6,8	558
Médias					32,0	8,1	129	0,87		645
Desvio Padrão					16,1	5,0	86,1	0,36		51,7
0,1Pt-E										
1	01:03	550	700	1	30,0	3,5	120	0,41	60,0	607
2	01:01	550	700	1	10,0	7,0	120		70,0	577
3	07:01	550	700	1	23,0	14,0	250	1,12	48,0	618
4	07:01	550	700	2	24,0	5,0	60		15,0	595
5	07:01	700	700	1	31,0	6,5	100	1,14	9,0	597
6	07:01	700	700	2	34,0	4,5	30		6,0	587
7	07:01	550	550	1	23,0	8,0	100	0,94	24,0	607
8	07:01	550	550	2	31,0	15,0	200		41,0	600
Médias					25,8	7,9	123	0,90		599
Desvio Padrão					7,6	4,3	71,5	0,34		12,7
Médias Gerais					28,6	9,5	156	1,00		607
Desvio Padrão Geral					10,9	5,6	84,3	0,34		25,6

Código: 20%-SG= 20%Ni/MgAl₂O₄SG#700; 20%-E= 20%Ni/MgAl₂O₄E#700; 0,1Pt-SG= 0,1Pt-15%Ni/MgAl₂O₄SG#700; 0,1Pt-E= 0,1Pt-15%Ni/MgAl₂O₄E#700. Razão molar (N₂:CH₄): 07:01; 01:01 e 01:03; T_R= temperatura reacional; T_{Red}= temperatura de redução; t_{Red}= tempo de redução.