

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Hidrogênio e nanotubos de carbono por
decomposição catalítica do metano:
desempenho de catalisadores à base de
cobalto e alumínio**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Natanael Augusto Hermes

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Hidrogênio e nanotubos de carbono por
decomposição catalítica do metano:
desempenho de catalisadores à base de
cobalto e alumínio**

Natanael Augusto Hermes

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Prof^a. Dr^a. Marla Azário Lansarin

Porto Alegre

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio*, elaborada por Natanael Augusto Hermes, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto

Dr. Fábio Bellot Noronha

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES, pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não poderia ser realizado.

Aos meus orientadores, Prof^a Dr^a. Marla Azário Lansarin e Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez, pelos ensinamentos, compreensão e dedicação ao longo deste trabalho.

Aos colegas de mestrado do ProCat, Caren e Guilherme, pelo coleguismo e experiências trocadas.

Aos meus pais, Paulo e Salete, e irmãs, Laura e Letícia, pelo apoio e incentivo.

À Ana Paula, pelo amor, companhia e apoio incondicionais.

Aos meus tios, Ilo, Inês e família, pelo suporte ao longo deste período, principalmente nos primeiros meses. Ao primo Perci, pelo suporte em informática.

Aos colegas do LACOP, pela amizade e ótimo convívio.

Enfim, a todos que de alguma forma me auxiliaram nesta caminhada.

Natanael Augusto Hermes

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a decomposição catalítica do metano sobre catalisadores coprecipitados, à base de Co-Al, para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Foram testados catalisadores com diferentes proporções de cobalto e alumínio, bem como o efeito da adição de outros metais bivalentes (Mg, Ni, Zn ou Cu) ao sistema Co-Al. Os catalisadores foram caracterizados por TGA-DTA, DRX, TPR, TPO e imagens de MEV. As reações foram conduzidas em uma termobalança operando como reator diferencial, com 10 mg de catalisador. A faixa de temperatura analisada foi de 500-750°C. Os melhores resultados em termos de atividade e estabilidade foram obtidos com o catalisador Co₆₆Al₃₃. A adição de outros metais bivalentes não melhorou o desempenho do catalisador, principalmente porque esses metais afetaram a redutibilidade do catalisador. Para o catalisador que apresentou os melhores resultados (Co₆₆Al₃₃), foram realizados testes em diferentes temperaturas e condições reacionais. Os resultados mostraram que a forma de ativação afeta o desempenho deste catalisador, de forma que o catalisador pré-ativado produziu maiores quantidades de hidrogênio, nas reações a 550, 600 e 700°C. No entanto, a 650°C, a amostra autoativada teve desempenho semelhante à pré-ativada, inclusive mostrando-se mais ativa após certo tempo de reação.

A caracterização do carbono depositado mostrou que todos os catalisadores produziram nanotubos de carbono. As imagens de microscopia eletrônica por varredura (MEV) mostraram a presença de filamentos mais longos e abundantes na amostra Co₅₀Al₅₀. As análises de oxidação a temperatura programada (TPO) indicaram que os nanotubos de carbono são de parede simples (SWNT). Para o catalisador Co₆₆Al₃₃, as análises de TPO indicaram maior produção de SWNT por parte das amostras pré-ativadas.

Palavras-chave: decomposição catalítica do metano, produção de hidrogênio, nanotubos de carbono, catalisadores de Co-Al

Abstract

In this work, we studied the catalytic decomposition of methane over coprecipitated Co-Al based catalysts, for production of hydrogen and carbon nanotubes. Tests were performed with catalysts containing different Co-Al molar ratios, as well as with addition of other divalent metals (Mg, Ni, Zn, or Cu) to Co-Al system. The samples were characterized by TGA-DTA, XRD, TPR, TPO and SEM images. Activity tests were carried out in a thermobalance, operating as a differential reactor, with 10 mg of catalyst. The temperature range studied was 500-750°C. The best results in terms of activity and stability were obtained with the catalyst Co66Al33. Addition of other divalent metals did not improve the catalyst performance, mainly because these metals affected the catalyst reducibility. For the best results sample (Co66Al33), additional tests were performed at different temperatures and reaction conditions. Results showed that the activation method affects the catalyst performance, so as pre-activated sample produced more hydrogen than auto-activated sample, at 550, 600 and 700°C of reaction temperature. Nevertheless, at 650°C, auto-activated sample had performance almost similar to the pre-activated sample, even showing higher activity after a period of reaction.

Characterization of deposited carbon showed that all catalysts produced carbon nanotubes. The images of scanning electron microscopy (SEM) showed formation of longer and abundant filaments in the sample Co50Al50. Temperature programmed oxidation analyses indicated that filaments are single walled carbon nanotubes (SWNT). For the catalyst Co66Al33, TPO analyses indicated a higher production of SWNT by pre-activated samples.

Keywords: catalytic decomposition of methane, hydrogen production, carbon nanotubes, Co-Al catalysts

Lista de Abreviaturas e Siglas

- BET – Brunauer, Emmett, e Teller
- CNF – *Carbon Nanofiber*
- CNT – *Carbon Nanotube*
- CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*
- DCM – Decomposição Catalítica do Metano
- DRX – Difração de Raios X
- DTA – *Differential Temperature Analysis*
- MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura
- MFC – *Mass Flow Controller*
- MWNT – *Multi-Wall Nanotube*
- PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*
- SWNT – *Single-Wall Nanotube*
- TGA – *Thermogravimetric Analysis*
- TPO – *Temperature Programmed Oxidation*
- TPR – *Temperature Programmed Reduction*

Sumário

Introdução	1
Revisão Bibliográfica	4
1.1 Meios de obtenção do Hidrogênio	4
1.2 Decomposição Catalítica do Metano	8
1.2.1 Catalisadores usados na DCM.....	9
1.2.2 Reatores usados na DCM	16
1.3 Nanotubos de Carbono.....	17
1.3.1 Métodos de obtenção de Nanotubos de Carbono	19
1.3.2 Métodos de identificação de Nanotubos de Carbono.....	20
1.3.3 Purificação dos Nanotubos de Carbono.....	21
Metodologia Experimental	23
2.1 Preparação dos catalisadores	23
2.1.1 Coprecipitação	24
2.1.2 Calcinação	26
2.1.3 Ativação	26
2.2 Testes catalíticos	27
2.3 Caracterização.....	30
2.3.1 Caracterização dos Catalisadores	30
2.3.2 Caracterização do Carbono Depositado	32
Resultados e Discussão	33
3.1 Catalisadores contendo somente Co e Al.....	34
3.1.1 Caracterização	34
3.1.2 Testes de atividade	42
3.2 Efeito da adição de um terceiro metal.....	48
3.2.1 Caracterização	49
3.2.2 Testes de atividade	56

3.3 Influência da forma de ativação	62
3.4 TPO dos catalisadores após a reação	67
Conclusões e Sugestões	73
Referências Bibliográficas	75
Apêndice A.....	81
A.1 Uso do H ₂ em Células a Combustível	81

Introdução

Nas últimas décadas a humanidade vem descobrindo o quão estreita é a ligação entre as mudanças climáticas e as emissões atmosféricas devido ao uso de combustíveis fósseis, que são a grande fonte energética mundial. Essa compreensão tem levado à busca por energias menos poluentes. Nesse contexto, o hidrogênio tem sido apontado como uma das alternativas mais interessantes, devido ao seu alto poder energético e por seu uso como combustível não gerar poluente algum, apenas água. No entanto, as questões que dizem respeito à produção, estocagem e consumo deste gás ainda precisam ser aperfeiçoadas para que esta seja uma alternativa viável.

O melhor aproveitamento energético do hidrogênio se dá em células a combustível, pois diferentemente da combustão, sua eficiência não é limitada pelo princípio do ciclo de Carnot (FAGHRI e GUO, 2005). Uma célula a combustível transforma a energia química das moléculas de hidrogênio em energia elétrica, gerando somente água como resíduo. Entretanto, no caso das células de troca de prótons (PEMFC), é necessário que o hidrogênio seja alimentado livre de CO, para não causar envenenamento da célula.

Atualmente, as principais técnicas empregadas para obtenção de hidrogênio em larga escala são as que fazem a reforma de hidrocarbonetos leves, principalmente do metano, constituinte maior do gás natural. No entanto, estas rotas produzem monóxido de carbono misturado ao hidrogênio, o chamado gás de síntese, muito utilizado nas indústrias. A obtenção de hidrogênio de alta pureza a partir do gás de síntese é um processo de custo demasiadamente elevado, sendo oportunas, portanto, rotas que produzam hidrogênio de elevada pureza, podendo ser

alimentado diretamente nas células a combustível (LI e SMITH, 2008). Em vista disso, a reação de decomposição catalítica do metano (DCM) apresenta-se como uma alternativa bastante interessante, pois o hidrogênio produzido é puro. O subproduto desta reação é carbono na forma sólida, que em condições especiais pode depositar-se na forma de nanotubos, um material com excepcionais propriedades mecânicas e elétricas. Nanotubos de carbono são considerados uma descoberta promissora, pois podem ser usados em diversos ramos da nanotecnologia, como a eletrônica, compósitos de alto desempenho, entre outros (CHAI et al., 2007). A comunidade científica vem dando tanta importância para este material, que em alguns estudos que tratam da decomposição catalítica do metano, o hidrogênio passa a ser o subproduto (HONG et al., 2006; INOUE et al., 2008; BENITO et al., 2009).

A decomposição do metano é também chamada de "descarbonização", pois o carbono dessas moléculas é "separado" do hidrogênio, depositando-se na forma sólida. No processamento de hidrocarbonetos (principalmente constituintes do gás natural), esse processo tem potencial aplicação como forma de armazenamento de carbono sólido, diminuindo as emissões de carbono na forma de CO₂ (MURADOV e VEZIROGLU, 2008).

O metano é uma matéria-prima de custo relativamente baixo, pois como previamente citado, é o principal constituinte do gás natural. As estáveis ligações entre carbono e hidrogênio da molécula de metano só são quebradas em altíssimas temperaturas, porém o uso de catalisadores reduz significativamente a temperatura de reação para cerca de 600°C, dependendo do catalisador. Os metais mais ativos para este tipo de reação são os de transição como Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008), podendo ser preparados sobre um suporte, de sílica ou alumina, por exemplo, ou coprecipitados com outro metal, como o alumínio. O cobalto é um metal bastante ativo na DCM, tendo sido usado puro por autores como NUERNBERG et al. (2008), LI e SMITH (2008). No entanto, a combinação deste com um metal trivalente, no caso o Al, leva à formação de óxidos mistos (CoAl₂O₄), o que confere alta estabilidade térmica ao catalisador, maior teor do metal ativo, além de promover uma maior dispersão das partículas metálicas (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2001; ZHANG et al., 2007).

Também se faz uso de metais promotores como o Cu, para melhorar a textura e a estabilidade do catalisador (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004). Todas estas variáveis, como método de preparação, suporte, temperatura de calcinação e redução, afetam o desempenho do catalisador e serão abordadas na revisão bibliográfica.

O presente estudo teve como objetivo desenvolver catalisadores à base de cobalto e alumínio para uso na reação de decomposição catalítica do metano, visando produzir hidrogênio e nanotubos de carbono. Os objetivos específicos deste trabalho foram: (i) testar o desempenho de catalisadores contendo somente Co e Al; (ii) Avaliar a influência da adição de outros metais bivalentes (Mg, Ni, Zn e Cu) ao sistema Co-Al; (iii) Avaliar a influência da forma de ativação do catalisador e (iv) Comparar os catalisadores quanto à produção de nanotubos de carbono.

Este trabalho foi realizado no laboratório de processos catalíticos (ProCat), no Departamento de Engenharia Química desta universidade, sendo que esse grupo de pesquisa trabalha com esta reação há quase uma década, usando principalmente catalisadores de Ni e Co. A diferença deste trabalho em relação aos anteriores é o estudo da adição de metais promotores em catalisadores de Co-Al.

O primeiro capítulo deste trabalho apresenta uma revisão bibliográfica na qual se faz uma busca na literatura científica sobre o que já foi ou vem sendo estudado a respeito da reação de decomposição catalítica do metano, hidrogênio e nanotubos de carbono. O segundo capítulo trata do detalhamento da metodologia experimental utilizada na preparação dos catalisadores, testes catalíticos e caracterização das amostras. Os resultados são apresentados e discutidos no terceiro capítulo.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão apresentadas informações encontradas na literatura a respeito dos meios de obtenção do hidrogênio, reação de decomposição catalítica do metano e nanotubos de carbono. No Apêndice A podem ser encontradas informações sobre o uso do hidrogênio em células a combustível.

1.1 Meios de obtenção do Hidrogênio

O hidrogênio é o combustível das estrelas e a energia presente em suas moléculas mantém o sol vivo para aquecer a Terra. Possui uma grande capacidade energética, detendo a maior quantidade de energia por unidade de massa que qualquer outra substância (121.000 kJ/kg). Além disso, sua combustão não gera poluentes, apenas água. Essas premissas fazem do hidrogênio uma das principais alternativas para substituição dos combustíveis fósseis consumidos no mundo todo. Mesmo ainda não sendo intensamente usado como fonte de energia, o hidrogênio é largamente utilizado como matéria-prima na indústria química, em processamento de alimentos, em processos de hidrogenação (gordura hidrogenada), na síntese de amônia, na indústria farmacêutica, entre outros (ARMOR, 1999).

Os métodos tradicionais para obtenção de hidrogênio em larga escala baseiam-se na reforma de hidrocarbonetos, que são: a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. O gás natural é a fonte de hidrocarbonetos mais usada, principalmente devido à sua grande disponibilidade e pelo fato de o metano, seu principal constituinte, ter a mais alta razão H/C dentre todos os hidrocarbonetos.

Os processos de reforma produzem uma corrente de gases constituída primeiramente por hidrogênio, mas também por monóxido e dióxido de carbono, necessitando de etapas subseqüentes de separação (VENUGOPAL et al., 2007; HOLLADAY et al., 2009). O gás CO, produzido nestas três rotas, deve ser removido para que o hidrogênio possa ser alimentado em células a combustível. É aí que entra a reação de decomposição catalítica do metano (DCM), pois não são produzidos outros gases além do hidrogênio, podendo este ser alimentado diretamente em células a combustível (TAKENAKA et al., 2004).

Na categoria dos métodos de produção de hidrogênio ditos “de reforma” podem ser citados: reforma a vapor, reforma a seco (com CO₂), oxidação parcial e a pirólise de hidrocarbonetos. Os demais métodos são: gaseificação de biomassa, eletrólise e fotoeletrólise da água e processos fermentativos. Na seqüência serão abordados os principais meios para obtenção de hidrogênio, tendo como base os trabalhos de ARMOR (1999) e HOLLADAY et al. (2009).

a) Reforma a Vapor

É a tecnologia mais econômica e mais empregada para obtenção de hidrogênio, tratando-se de uma reação endotérmica em que o vapor d'água reage com hidrocarbonetos, produzindo gás de síntese com uma razão molar H₂/CO em torno de 3:1, podendo conter CO₂. A reação geral, para qualquer hidrocarboneto é dada por:



ΔH = dependente do hidrocarboneto, endotérmica

Para o caso específico do metano,



Percebe-se que se trata de uma reação altamente endotérmica, o que requer temperaturas de reação maiores que 800°C. Estas altas temperaturas favorecem a deposição de carbono e, por isso, utilizam-se razões vapor/metano na alimentação superiores a 2,5, no intuito de diminuir a formação de coque pela presença de vapor em excesso. A Figura 1.1 apresenta uma esquematização deste processo.

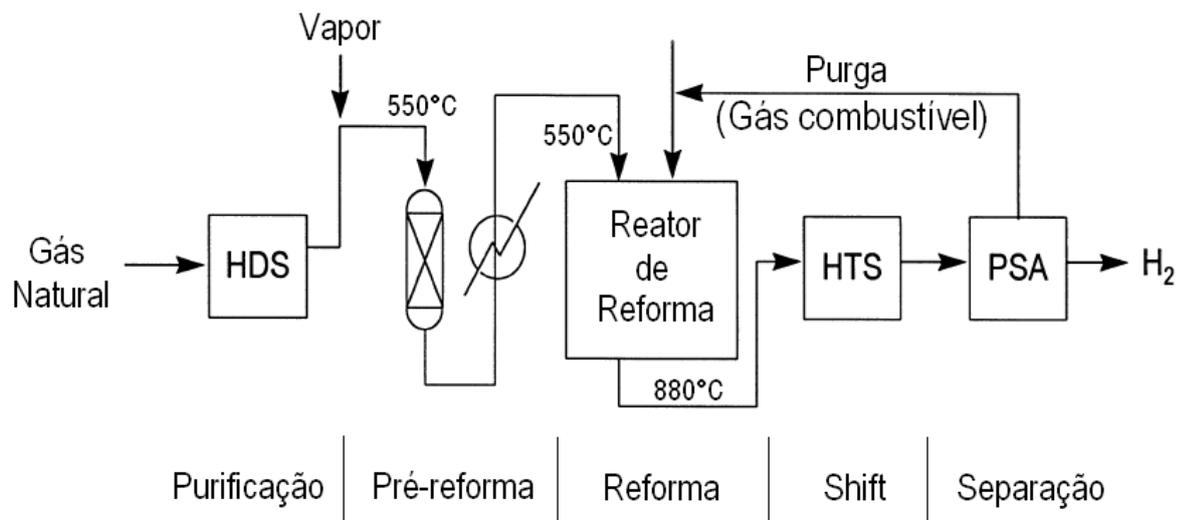


Figura 1.1: Fluxograma do processo de reforma a vapor (ARMOR, 1999)

Os catalisadores usados neste processo podem ser divididos em dois tipos: metais não-preciosos (tipicamente Ni) e metais preciosos do Grupo VIII (Pt ou Rh). Os catalisadores de Ni são os mais empregados devido ao seu baixo custo, mas em alguns casos em que há limitação por transferência de massa são usados metais nobres, particularmente Rh, por apresentar atividade específica muito maior que o Ni. Outra vantagem dos metais preciosos do Grupo VIII é que há muito menor formação de coque do que quando se utiliza Ni. Promotores como Mg e K também são empregados, principalmente para diminuir a formação de coque.

b) Oxidação Parcial

Processo no qual uma corrente de hidrocarbonetos é parcialmente oxidada entre 1300-1500°C, produzindo gás de síntese (H₂ e CO). São adotadas temperaturas dessa magnitude para assegurar a completa conversão e reduzir a formação de fuligem. A reação geral é dada por:



ΔH = dependente do hidrocarboneto, exotérmica

Mesmo tratando-se de uma reação de combustão parcial, pode-se empregar catalisadores para diminuir a temperatura de operação, mas existe a possibilidade de deposição de coque e também de formação de *hot-spots* (pontos quentes) no leito. Quando se usa gás natural na alimentação, empregam-se catalisadores de Ni

ou Rh, mas assim como acontece na reforma a vapor, o níquel tem tendência à formação de coque e o ródio tem custo bastante elevado. Para o metano, a eficiência térmica de reatores de oxidação parcial fica entre 60 e 75%.

c) Reforma Autotérmica

Em termos gerais, trata-se da combinação das duas técnicas anteriores, constituindo na adição de vapor à oxidação parcial. No reator existe uma zona térmica, onde a oxidação parcial é conduzida para gerar o calor necessário para a reforma a vapor que acontece na zona catalítica, alimentada por um fluxo descendente de vapor. O calor gerado pela zona onde ocorre oxidação parcial torna desnecessário o aquecimento externo, tornando o processo energeticamente eficiente.

Uma vantagem significativa deste método é que ele pode ser interrompido e recomeçado rapidamente, além de produzir maiores quantidades de H₂ do que a oxidação parcial em separado. Além disso, a reforma autotérmica consome menos oxigênio que a oxidação parcial.

d) Deslocamento Gás-Água

O fato de as três rotas anteriormente descritas produzirem gás de síntese torna necessário um passo adicional para eliminar o CO. A reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*) executa esta função, produzindo ainda uma quantidade adicional de hidrogênio. Esta reação é escrita da seguinte forma:



Os catalisadores mais comuns para esta reação são à base de Fe e Cu, mas também se usa alguns à base de molibdênio e de ligas Fe-Pd.

Quando há a necessidade de se reduzir o CO a baixíssimos níveis, usa-se uma etapa adicional, chamada de metanação. É um processo que usa a reação inversa da reforma a vapor:



e) Pirólise

Trata da termodecomposição de hidrocarbonetos, o que requer elevadas temperaturas para que a decomposição ocorra. No caso do metano, sua termodecomposição ocorre em torno de 1200°C, para uma razoável produção de hidrogênio (ASHOK et al., 2007). É um método relativamente simples, compacto e bastante flexível quanto à alimentação, além de não produzir gases CO_x. A reação pode ser representada da forma geral:

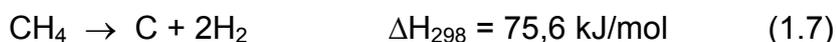


ΔH = dependente do hidrocarboneto, endotérmica

A decomposição do metano é uma particularização da pirólise de hidrocarbonetos. Nas últimas duas décadas, esta reação tem despertado grande interesse no meio científico, tendo sido objeto de estudo de muitos autores, como MURADOV (2001), TAKENAKA et al. (2004), PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004), BAI et al. (2005), SUELVES et al. (2006), ASHOK et al. (2008), entre outros.

1.2 Decomposição Catalítica do Metano

A decomposição catalítica do metano (DCM) vem se consolidando como uma alternativa bastante atraente para produção de hidrogênio, tanto pelo aspecto econômico quanto pelo ecológico, pois pode ser executada com reduzidas emissões de gases CO_x. Além disso, o metano pode ser obtido de uma fonte relativamente barata: o gás natural. A reação é bastante simples, escrita da seguinte forma:



É uma reação moderadamente endotérmica, sendo que a energia requerida por mol de hidrogênio produzido é de 37,8 kJ/molH₂, valor relativamente baixo quando comparado com os 69 kJ/molH₂ envolvidos na reforma a vapor (PINILLA et al., 2008). Os produtos são somente carbono sólido e hidrogênio, não havendo necessidade de etapas adicionais para purificação deste gás. Para tanto, a reação deve ser conduzida na ausência de oxigênio (ASHOK et al., 2008). A estequiometria mostra que há um aumento no número de mols, acarretando num aumento de

volume, fazendo com que a reação seja preferencialmente executada a baixas pressões, usualmente à pressão atmosférica (INOUE et al., 2008).

O carbono formado deposita-se sobre o catalisador, o que geralmente causa sua desativação. Portanto, faz-se necessária uma etapa de remoção do carbono (regeneração), que pode ser feita com vapor (AIELLO et al., 2000), com CO₂ (PINILLA et al., 2007) ou com oxigênio (LI e SMITH, 2008). Entretanto, em condições especiais, o carbono pode se depositar na forma de nanotubos (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004), podendo ser aproveitado em vez de ser simplesmente gaseificado ou queimado.

A decomposição do metano, quando não catalisada, é uma reação química que só ocorre sob altíssimas temperaturas, cerca de 1200°C (MURADOV e VEZIROGLU, 2008). O uso de catalisadores reduz significativamente a temperatura de reação, além de modificar outros aspectos reacionais, o que será discutido no item a seguir.

1.2.1 Catalisadores usados na DCM

A DCM tem sido reportada na literatura desde a década de 60, sendo que os catalisadores mais estudados nesta reação consistem principalmente em metais de transição, como Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008). A habilidade desses metais para catalisar este tipo de reação está ligada à sua estrutura eletrônica. Segundo DUPUIS (2005), metais de transição têm orbitais “d” não-preenchidos e, por esta razão, são capazes de interagir com as moléculas de metano. Quando a molécula de metano adsorve na superfície da partícula metálica (após todas as etapas de difusão externa e interna), ocorre a transferência de uma parte de seus elétrons para os orbitais não-preenchidos do metal. Isto causa uma forte desestabilização na molécula, levando à sua decomposição em carbono sólido e moléculas de hidrogênio.

Na literatura podem ser encontrados vários métodos para preparação de catalisadores usados na reação de decomposição catalítica do metano, sendo que os mais usados são: impregnação (para catalisadores suportados), coprecipitação, fusão e o método sol-gel.

Catalisadores suportados são os mais empregados para a decomposição do metano. Os suportes acomodam as partículas metálicas em sua superfície interna e externa, sendo que os mais utilizados são a sílica e a alumina.

Segundo AVDEEVA et al. (1999), o procedimento padrão para preparação de catalisadores suportados é por impregnação com nitrato do metal, seguido por calcinação em ar ou gás inerte e redução com hidrogênio. Catalisadores suportados como o Ni/Al₂O₃ apresentam atividade moderada e geralmente não são muito estáveis (CUNHA et al., 2008).

Em seus estudos, NUERNBERG (2007) preparou catalisadores suportados de Co e Ni pelos métodos da impregnação úmida (IU) e precipitação de esferas (PE), usando diversos suportes (Al₂O₃, ZnO e SiO₂). O método PE foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa do autor e trata-se de uma variação de catalisador suportado. Todos os catalisadores mostraram-se ativos para a reação de decomposição do metano, sendo que os catalisadores 3,8%-Ni/Al₂O₃ (preparado por PE, calcinado a 550°C, na reação a 800°C) e 10%-Ni/ Al₂O₃ (preparado por IU, calcinado a 700°C, na reação a 600°C) apresentaram maiores conversões de metano.

LI e SMITH (2008) também utilizaram a impregnação para obter catalisadores suportados de Ni e Co, porém realizaram impregnações prévias com Mg (Mg(NO₃)₂.6H₂O) e Ce (Ce(NO₃)₂.6H₂O) sobre o suporte de alumina. Segundo os autores, o MgO melhoraria a redutibilidade do óxido metálico e o CeO₂ promoveria a formação de CO_x na etapa de regeneração. Os metais ativos Ni e Co foram adicionados posteriormente sobre CeO₂/MgO/Al₂O₃, usando soluções aquosas de nitratos. Os resultados mostraram que, além de o Ni ser mais ativo que o Co, é também mais estável após os ciclos de reação-regeneração.

Um estudo investigando os efeitos dos métodos de preparação de catalisadores de Ni/SiO₂ e Ni-Cu/SiO₂ foi realizado por LAZARO et al. (2007). Impregnação e fusão foram os métodos testados. O método de fusão consiste simplesmente em calcinar a mistura dos nitratos metálicos de interesse. Os resultados mostraram que não há grande influência do método de preparação na produção de hidrogênio, porém catalisadores obtidos por impregnação levaram a

uma formação mais ordenada dos nanotubos, mas com atividade menor que aqueles preparados por fusão. Neste mesmo trabalho, também foi investigado o uso de Cu como dopante no catalisador de Ni. Os resultados mostraram um aumento na produção de hidrogênio. Outro efeito observado é que a presença do Cu levou à formação de nanotubos de carbono com diâmetro maior do que com catalisadores de Ni puro. As reações foram conduzidas a 700°C, com alimentação de metano puro.

O efeito do teor do metal na reação de DCM foi estudado por VENUGOPAL et al. (2007). Foram realizados testes de atividade com catalisadores de Ni/SiO₂, com teores de Ni variando de 5 a 90% em massa, preparados por impregnação úmida. Na reação a 600°C, o catalisador contendo 30% de Ni foi o que apresentou maior atividade e estabilidade. Os catalisadores contendo mais que 30% tiveram desempenho inferior devido ao aumento no tamanho de partícula.

O método da coprecipitação também é bastante empregado para preparação de catalisadores (AVDEEVA et al., 1999; LAUXEN et al., 2006; RIVAS et al., 2008). O processo de preparação consiste em misturar uma solução contendo os metais na forma de nitratos com uma solução alcalina precipitante, geralmente Na₂CO₃ ou NaOH. Num reator contínuo com agitação (CSTR), pH e temperatura controlados, são então lentamente adicionadas as misturas das soluções. Depois de terminado este processo, o precipitado formado é recolhido, cristalizado, lavado, filtrado e levado para secagem (MACHADO, 2007; ASHOK et al., 2008).

PEREZ-LOPEZ (2008) usou o método da coprecipitação para preparação de catalisadores de Co e Ni. O agente precipitante usado foi o carbonato de sódio em solução aquosa, mantidos constantes pH e temperatura durante a precipitação. Em estudos anteriores, PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) testaram catalisadores coprecipitados de Cu-Ni-Al na reação de DCM a 500°C e a 700°C. A substituição parcial de Ni por Cu melhorou a atividade e a estabilidade térmica dos catalisadores, sendo que a composição que mostrou melhor desempenho foi Cu_{11%}Ni_{55%}Al_{33%}, inclusive depois de cinco ciclos de reação-regeneração.

LAUXEN et al. (2006) compararam catalisadores a base de Co preparados por coprecipitação e por impregnação para a decomposição do metano, a 600°C e

700°C. Os resultados mostraram que a coprecipitação proporcionou maiores conversões para as duas temperaturas, sendo que os catalisadores preparados por impregnação apresentaram atividade pouco significativa a 600°C.

Catalisadores à base de Zn-Co-Al preparados por coprecipitação foram testados por BENITO et al. (2009) na reação de DCM. Os precursores (soluções de nitratos e carbonatos) foram submetidos a um tratamento hidrotérmico com microondas, com a finalidade de melhorar a cristalização. Os resultados mostraram que este processo melhora a atividade e a estabilidade do catalisador.

PIAO et al. (2002) empregaram o método sol-gel para preparar catalisadores de Ni suportados em alumina. Estes apresentaram alta porosidade e baixíssima densidade. Os cristais de Ni possuíam diâmetro na ordem de nanômetros, o que levou a formação de nanotubos com diâmetros também nesta ordem e bastante uniformes (10-20 nm).

SUELVES et al. (2006), estudaram a influência do método de preparação de catalisadores Ni-Cu e Ni-Cu-Al (coprecipitação, impregnação e fusão) para uso na reação de DCM. O método de preparação afetou significativamente a dispersão e o tamanho das partículas do metal ativo, o que por sua vez, influenciou a estrutura dos nanotubos depositados. Particularmente, catalisadores Ni-Cu-Al preparados por fusão levaram à formação de estruturas de carbono bem ordenadas, enquanto que os catalisadores Ni-Al preparados por coprecipitação e impregnação formaram estruturas mais desordenadas. No entanto, não houve diferença significativa na quantidade de carbono formado, o que aponta para conversões semelhantes. Além disso, apesar da grande quantidade de carbono depositado após 500 minutos de teste, os catalisadores Ni-Cu-Al mostraram praticamente a mesma atividade do início da reação.

Recentemente, CUNHA et al. (2008) testaram um catalisador tipo Raney na reação de DCM. São catalisadores não-suportados de Ni, Co e Fe, preparados a partir de ligas do metal com Al, que é posteriormente lixiviado com solução de NaOH. Os resultados mostraram excelente desempenho destes catalisadores, tanto para a decomposição de metano como para a formação de nanoestruturas (CNF e

MWNT). A conversão de metano obtida a 700°C foi cerca de 90% para os catalisadores de Co e Ni contendo 30% em massa do metal ativo.

Também existem estudos de catalisadores a base de carbono ativado, empregados como material ativo. Segundo ASHOK et al. (2008), este material apresenta algumas vantagens em relação aos catalisadores metálicos, como disponibilidade, baixo custo e não é necessário regeneração, uma vez que o carbono formado continua catalisando o processo. KRZYZYNSKI e KOSLOWSKI (2008) determinaram que catalisadores de carbono ativado possuem altíssima área específica (2800 m²/g), porém para serem ativos na reação de decomposição do metano, são necessárias temperaturas mais altas que as usadas com catalisadores metálicos, cerca de 850°C. O emprego deste tipo de catalisador é mais voltado para a produção de hidrogênio, não havendo registro de formação de nanotubos por parte dos autores. Estudos semelhantes já haviam sido feitos por MURADOV et al. (2001), sendo que também fizeram testes de atividade com outras formas de carbono elementar, como grafite, diamante, nanotubos e fulerenos, mas nenhum mostrou-se mais ativo que o carbono ativado. BAI et al. (2007) fizeram uso de carbono ativado como suporte para outras fases ativas, como o Ni, que mostrou-se mais ativo que usando-se apenas carbono ativado, além de favorecer a deposição de carbono na forma de nanotubos.

a) Tratamento Térmico dos catalisadores

Após serem obtidos os catalisadores, são necessários dois tratamentos térmicos: calcinação, para eliminação dos precursores e formação de óxidos; e ativação, para reduzir o estado de oxidação dos metais oxidados, obtendo-os em seu estado fundamental e ativos para a reação.

A calcinação é usada para eliminar alguns precursores provenientes da coprecipitação. Os sólidos co-precipitados são formados por camadas de hidróxidos duplos laminados (LDH, do inglês *lamellar double hydroxides*) ou hidrotalcitas, cuja fórmula molecular é $M^{II}_6M^{III}_2(OH)_2CO_3 \cdot 4H_2O$ (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2001). A calcinação promove a remoção de água ligada e de grupos carbonatos (CO_3^{2-}), em diferentes temperaturas. A calcinação é feita geralmente sob fluxo contínuo de ar ou nitrogênio, entre 400°C e 800°C, por 2 a 24 horas. Estas condições variam conforme o tipo de catalisador usado e a finalidade da reação.

ECHEGOYEN et al. (2007) testaram diferentes temperaturas de calcinação (450, 600, 800 e 1000°C) no preparo de catalisadores Ni-Cu-Al. A maior quantidade de hidrogênio foi obtida usando catalisadores calcinados a 600°C. Este comportamento foi atribuído à conversão incompleta de carbonatos em óxidos a 450°C e, acima de 600°C, ao aumento do tamanho de partícula metálica devido à sinterização. A temperatura ideal de calcinação pode ser determinada por análise termogravimétrica (TGA) que indica as temperaturas relativas à eliminação dos compostos.

O processo de redução geralmente é conduzido *in situ*, sob uma mistura de H₂/N₂ (PEREZ-LOPEZ, 2008). Temperatura e tempo de redução variam conforme o tipo de catalisador usado e a finalidade da reação. A temperatura usada na redução pode ser determinada pela análise de redução à temperatura programada (TPR). Alguns autores, como KONIECZNY et al. (2008) utilizaram o próprio metano como agente redutor, porém o processo de ativação é mais lento, pois o metano é um redutor mais brando que o hidrogênio.

b) Regeneração dos Catalisadores

Na decomposição do metano, geralmente ocorre a desativação do catalisador devido à deposição de carbono, seja na forma de nanotubos, filamentos ou carbono amorfo. Quando não há interesse em aproveitar de alguma forma o carbono depositado, este pode ser removido para que o catalisador possa ser reutilizado. Essa remoção (regeneração) geralmente é feita com O₂, CO₂ ou H₂O.

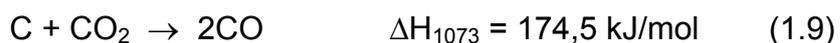
A regeneração com oxigênio é a mais simples, pois consiste na combustão do carbono depositado.



PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) regeneram catalisadores de Cu-Ni-Al com oxigênio, num processo de reação-regeneração *in situ*. Após a quase obstrução do reator pela deposição de carbono, interrompia-se a alimentação de metano e passava-se uma corrente de ar sintético a 700°C por 30 minutos. Os resultados mostraram que o catalisador recuperava praticamente toda a sua atividade, porém a

desativação tornava-se mais rápida após as regenerações, sendo que o tempo de operação caiu para menos da metade após o quinto ciclo.

O uso de CO₂ é uma alternativa interessante para regenerar catalisadores, pois produz CO, que pode ser utilizado em outros processos, como na carbonilação do metanol e acetileno, na formação de carbonilas metálicas, entre outras sínteses orgânicas (GUIL-LÓPEZ et al., 2006).

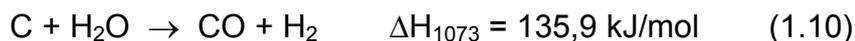


A regeneração de catalisadores de carbono ativado com o uso de CO₂ foi estudado por PINILLA et al. (2007), variando a temperatura de regeneração de 700°C a 950°C. Após o terceiro ciclo reação-regeneração, a atividade caiu drasticamente, sendo que a maior parte do carbono presente na última amostra havia sido formada desde o primeiro ciclo.

TAKENAKA et al. (2004) realizaram estudos usando CO₂ para regenerar catalisadores de Ni. A gaseificação feita a 650°C removeu mais de 95% do carbono depositado. Os catalisadores suportados em TiO₂ and Al₂O₃ mostraram-se bastante adequados para repetidos ciclos de regeneração com CO₂, pois não ocorreu aglomeração das partículas de Ni, que mantiveram-se num tamanho favorável para a decomposição do metano (60-100 nm). Já para o catalisador de Ni/SiO₂, repetidos ciclos causaram aglomeração das partículas de Ni para tamanhos maiores que 100 nm, causando uma perda gradual na atividade.

LI e SMITH (2008) regeneraram catalisadores de Ni e Co com CO₂ e O₂. Com ambos os gases foram obtidas altas quantidades de carbono removidas (90-95%, para 5 ciclos), porém a taxa de remoção de carbono na regeneração com O₂ é 20 vezes maior que na regeneração com CO₂. O que também torna o uso do O₂ mais vantajoso é o fato de ser uma reação exotérmica, podendo fornecer energia para a reação de decomposição do metano. Em contrapartida, o uso do CO₂ diminui a formação de óxidos do metal.

Vapor d'água também pode ser empregado para regeneração. Produz gás de síntese, ou seja, uma quantidade adicional de hidrogênio. A reação é:



AIELLO et al. (2000) fizeram ensaios de regeneração de catalisadores Ni/SiO₂ com vapor d'água pré-aquecido a 180°C, usando nitrogênio como gás de arraste. Após a reação, o excesso de vapor foi removido da corrente dos produtos por um condensador. O catalisador pôde ser totalmente regenerado por dez vezes, sem perder atividade de forma significativa, o que se refletiu em pequenas modificações na conversão do metano de um ciclo para outro. Também não foi observada sinterização ou modificação na estrutura das partículas de Ni entre os ciclos reação-regeneração.

1.2.2 Reatores usados na DCM

Para execução dos ensaios de atividade, todas as referências encontradas na literatura fizeram uso de reatores diferenciais como micro-reatores tubulares e equipamentos termogravimétricos (termobalanças).

a) Micro-reatores Tubulares

A grande maioria dos autores utilizou micro-reatores tubulares de quartzo, uma vez que as temperaturas testadas não permitem que se usem materiais de vidro. Como exemplo, ASHOK et al. (2008) utilizaram um reator deste tipo com 46 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interno. CHAI et al. (2007) foram um dos poucos que usaram um reator deste tipo feito em aço-inox, entretanto o uso deste material não se faz necessário, pois a reação é conduzida a baixas pressões.

A utilização de reatores tubulares permite que seja realizada análise dos produtos gasosos em linha, por cromatografia gasosa (GC). Costuma-se utilizar dois tipos de detectores para as análises dos gases na saída: detector TCD (*Thermal Conductivity Detector*); e detector FID (*Flame Ionization Detector*). O detector TCD é usado para detectar hidrogênio, além do metano não convertido. O detector FID é empregado para detectar metano não convertido, ou possíveis compostos orgânicos.

b) Termobalança

Trata-se de um equipamento termogravimétrico que permite medir variações de massa na amostra, além do fluxo de calor e mudanças de temperatura no

decorrer da reação em questão, da temperatura ambiente até 1500°C (MACHADO, 2007). Permite, por análise termogravimétrica, registrar a evolução desta reação, uma vez que para cada mol de metano que reage, um mol de carbono deposita-se sobre o catalisador, causando uma variação de massa que é registrada pelo equipamento. Assim, pode-se inferir a produção de hidrogênio e a taxa de reação. Esta forma de conduzir a reação vem sendo bastante empregada recentemente (MACHADO, 2007; INOUE et al., 2008; LI e SMITH, 2008; PINILLA et al. 2008; BENITO et al., 2009), pois não ocorre entupimento como nos reatores tubulares.

1.3 Nanotubos de Carbono

Trata-se de uma forma alotrópica do carbono, assim como o grafite ou o diamante, descoberta em 1991 por Sumio Iijima. Os nanotubos de carbono, ou CNT (do inglês *Carbon Nanotubes*) consistem em uma estrutura tubular oca, formada por átomos de carbono com hibridização sp^2 , dispostos de forma hexagonal, como uma lâmina de grafeno enrolada, podendo ter as extremidades fechadas ou não (AMICO et al., 2008). O diâmetro destes tubos comumente encontra-se na faixa de 2-50 nm. Podem ser constituídos por mais de uma parede, sendo isto um critério que diferencia os nanotubos de carbono em duas classes: (i) de parede única – SWNT, (do inglês *single-wall nanotube*) e (ii) de parede múltipla – MWNT, (do inglês *multi-wall nanotube*), sendo ilustrados na Figura 1.2. Nos MWNTs, as paredes são igualmente espaçadas por 0,34 nm (HOU et al., 2008).

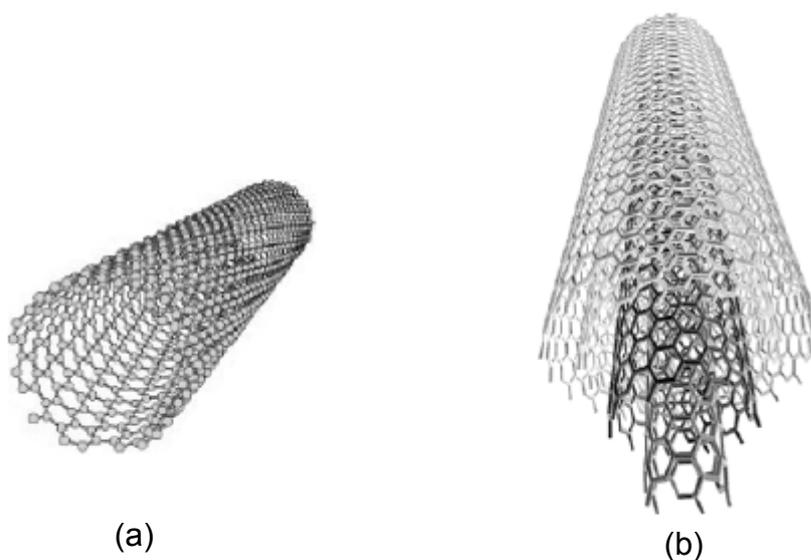


Figura 1.2: Nanotubos de carbono: (a) de parede simples e (b) de parede múltipla

Este material possui extraordinárias propriedades mecânicas e elétricas. É um dos materiais mais resistentes descobertos recentemente, chegando a ser 100 vezes mais fortes que o melhor aço-carbono disponível comercialmente. (VAIRAVAPANDIAN et al., 2008). A área específica, importante propriedade para algumas aplicações, está diretamente ligadas ao fato de serem SWNT ou MWNT. A Tabela 1.1 reúne algumas de suas propriedades para comparação com outros materiais.

Tabela 1.1: Propriedades físicas dos nanotubos de carbono

Propriedade	SWNT	MWNT	Comparação
Módulo de Young (GPa)	1054	1200	208 (Aço)
Resistência Mecânica (GPa)	150	150	0,4 (Aço)
Condutividade Térmica (W/m ² .K)	3000	3000	2000 (Diamante)
Área Específica (m ² /g)	200-400	400-900	1000 (C. Ativado)

(SERP et al., 2003; PARADISE e GOSWAMI, 2006; AMICO et al., 2008)

Os CNTs podem ser condutores ou semicondutores de eletricidade. Segundo PARADISE e GOSWAMI (2006), os MWNTs são condutores. Já os SWNTs podem ser condutores ou semi-condutores, o que depende da disposição dos hexágonos na estrutura. As diferentes configurações dos átomos de carbono interferem na condutividade elétrica do nanotubo formado. São três as configurações possíveis: *arm-chair* (condutor), *chiral* (semi-condutor) ou *zig-zag* (semi-condutor). A Figura 1.3 ilustra essas diferentes configurações.

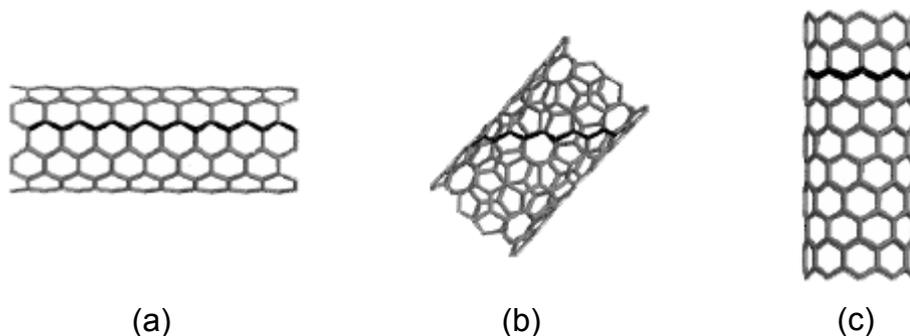


Figura 1.3: CNTs com diferentes quiralidades: (a) *arm-chair*, (b) *chiral* e (c) *zig-zag*

1.3.1 Métodos de obtenção de Nanotubos de Carbono

Os principais métodos de obtenção de CNTs são: descarga elétrica de arco, ablação por laser e deposição química de vapor (AMICO et al. 2008), sendo os dois primeiros realizados em altíssimas temperaturas por serem processos não catalíticos.

O método descarga elétrica de arco foi utilizado por IJIMA (1991) quando este descobriu os CNTs. Neste método, uma amostra de grafite é sublimada por uma descarga elétrica (3000-4000°C) e o carbono deposita-se sobre os eletrodos na forma de nanotubos.

A técnica de ablação por laser é bastante eficaz, pois produz SWNT com alta qualidade e pureza (PARADISE e GOSWAMI, 2006). Em um ambiente de atmosfera inerte, uma pequena amostra de grafite é vaporizada por uma irradiação laser. A temperatura chega a 1200°C. Ao ser resfriado em um tubo de quartzo, forma-se uma fuligem que contém os nanotubos.

O terceiro método dentre os mais empregados para obtenção de CNTs é a deposição química de vapor, ou CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*. A CVD é um método semelhante à DCM, pois consiste na decomposição catalítica de hidrocarbonetos como o benzeno, etanol, acetileno, propileno, etileno, entre outros (HOU et al., 2008). Os catalisadores usados são os metais de transição como Ni, Fe e Co. O crescimento dos CNTs ocorre sobre os cristais destes metais, numa faixa de temperatura de 300-1200°C, dependendo da alimentação. Para DUPUIS (2005), o tamanho da partícula metálica do catalisador é um fator determinante para o crescimento do nanotubo, afetando também o seu diâmetro. Segundo ASHOK et al. (2008), os cristais metálicos devem ser da ordem de grandeza do diâmetro dos nanotubos, sendo que partículas maiores que 100 nm são incapazes de produzir CNTs. Na Figura 1.4, são mostrados nanotubos de carbono obtidos por CVD do metano, com destaque para a partícula de metal encapsulada pelo nanotubo.

A decomposição catalítica do metano vem sendo bastante explorada e surge como uma alternativa simples e econômica para produção de nanotubos de carbono (tanto SWNT como MWNT), comparada com outras técnicas que requerem elevadas temperaturas e materiais especiais (PEREZ-LOPEZ, 2008).

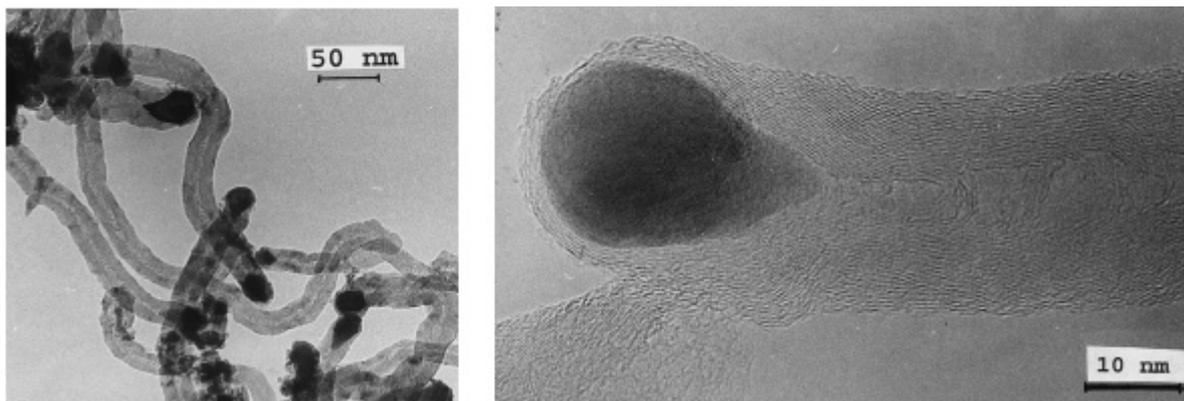


Figura 1.4: Imagens de CNTs obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (AVDEEVA et al., 1999)

1.3.2 Métodos de identificação de Nanotubos de Carbono

As técnicas mais empregadas para identificação de nanotubos de carbono são a espectrometria Raman e a oxidação a temperatura programada (TPO).

A espectrometria Raman é uma técnica que permite identificar os diferentes tipos de estruturas de um determinado material, pois interage com os modos normais de vibração, que são como a impressão digital daquele arranjo molecular. Baseia-se no princípio do espalhamento inelástico de uma onda eletromagnética. Quando uma radiação (laser) de comprimento de onda bem definido é incidido sobre um material, uma ínfima parcela desta (<1%) espalha-se com energia diferente da incidente, pois é afetada pelos modos vibracionais da amostra. (BALZARETTI, 2008). OUYANG et al. (2008) caracterizaram estruturas de nanotubos de carbono SWNT e MWNT através de espectrometria Raman, com diferentes energias de excitação (325, 514,5 e 1064 nm).

DRESSELHAUS et al. (2007) destacaram que para nanotubos de parede única a espectroscopia Raman é capaz de identificar até a quiralidade, podendo-se então, determinar se o nanotubo é condutor ou semi-condutor.

A técnica de oxidação a temperatura programada consiste em, literalmente, queimar a amostra, podendo ser identificados carbono amorfo, SWNT e MWNT através da temperatura de oxidação de cada um. KITTYANAN et al. (2000) usaram esta técnica de caracterização, conseguindo inclusive determinar a porcentagem de cada tipo de estrutura.

A Figura 1.5 apresenta uma análise típica de TPO usada para determinação da estrutura do carbono depositado. Além do monitoramento da queda de massa, também pode ser analisado o sinal da diferença de temperatura (DTA), uma vez que a oxidação do carbono é um evento altamente exotérmico, ficando bem caracterizada a faixa de temperatura em que ocorreu a transformação.

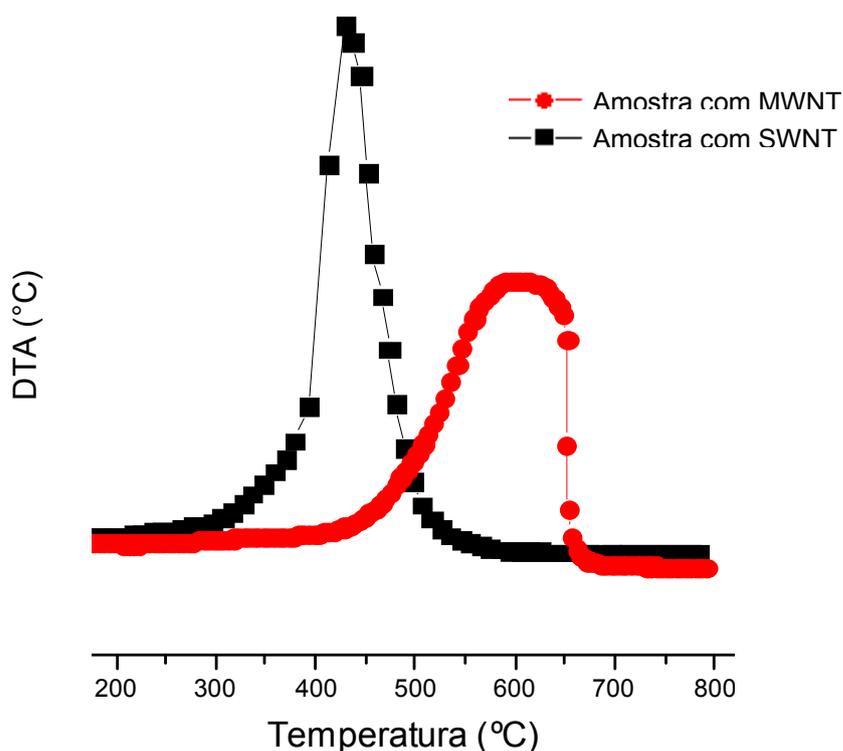


Figura 1.5: Exemplo de análise de TPO, evidenciando picos de oxidação de MWNT (-●-) e SWNT (-■-) (PEREIRA et al., 2006)

1.3.3 Purificação dos Nanotubos de Carbono

Após o processo de produção, os CNTs inevitavelmente apresentam impurezas como partículas de catalisador e outras formas de carbono, sendo que a quantidade destas é maior para nanotubos de menor diâmetro (HOU et al., 2008).

Os métodos de purificação podem ser classificados em três categorias: químicos, físicos e a combinação dos dois. As técnicas de remoção química das impurezas praticamente limitam-se à oxidação, que pode ser em fase gasosa (usando ar, O₂, Cl₂, H₂O, etc.) ou fase líquida (tratamento ácido com HNO₃, H₂O₂, H₂SO₄, etc). É bastante eficaz para remoção de carbono amorfo e partículas de

metais, entretanto tem a desvantagem de destruir também parte da superfície dos nanotubos (HOU et al., 2008).

Dentre os métodos físicos destacam-se: a filtração, que faz a separação baseada no tamanho, proporção comprimento-diâmetro (*aspect ratio*) e solubilidade; a centrifugação; e a solubilização em grupos funcionais orgânicos. Estes métodos não atacam as estruturas dos nanotubos.

Com relação aos diferentes tipos de nanotubos, a purificação de MWNTs é relativamente fácil e eficaz, enquanto que a purificação de SWNTs sempre resulta em baixo rendimento e degradação da estrutura dos nanotubos (HOU et al., 2008).

Considerando suas aplicações, os CNTs têm potencial para revolucionar vários segmentos da ciência de materiais, principalmente quando adicionado a outros compostos, conferindo a estes suas excepcionais propriedades mecânicas e elétricas. (AMICO et al., 2008). Outras formas potenciais de aplicação para os nanotubos são em baterias de lítio, armazenamento molecular de hidrogênio, como suporte para catalisadores, nanoeletrônica, entre outros. No entanto, acredita-se que o reduzido número real de aplicações deve-se à heterogeneidade na composição dos CNTs, que podem ter diferentes diâmetros, comprimentos, quiralidades, impurezas e defeitos estruturais (MONIRUZZMAN e WINEY, 2006).

Capítulo 2

Metodologia Experimental

O detalhamento da execução dos experimentos será mostrado neste capítulo. Serão apresentados os métodos de obtenção dos catalisadores, realização dos testes catalíticos e caracterização dos catalisadores e nanotubos de carbono.

2.1 Preparação dos catalisadores

Neste trabalho, foram preparadas duas séries de catalisadores: uma contendo somente cobalto e alumínio com diferentes razões molares; e outra na qual parte do teor de Co foi substituída pelos metais Mg, Ni, Zn ou Cu. Os catalisadores utilizados neste estudo foram preparados pelo método da coprecipitação contínua. Neste método, uma solução dos metais na forma de nitratos hidratados é misturada continuamente com uma solução alcalina, ocorrendo a precipitação dos mesmos. A Figura 2.1 apresenta o fluxograma das etapas que envolvem a preparação dos catalisadores, desde a coprecipitação até a redução de tamanho.

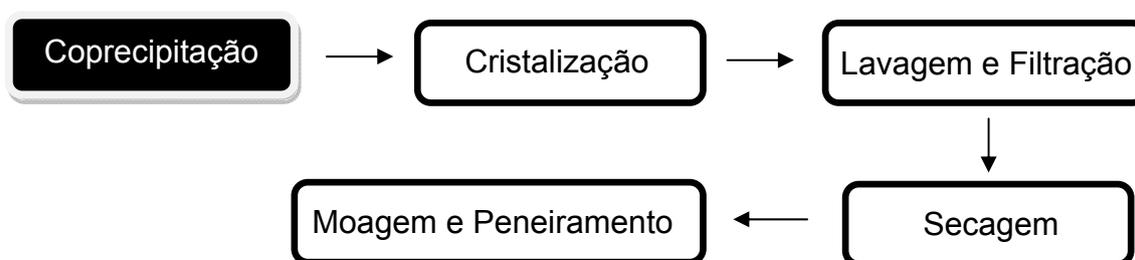


Figura 2.1: Etapas da preparação do catalisador

2.1.1 Coprecipitação

Os metais e seus respectivos sais precursores utilizados na etapa da coprecipitação são listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Relação dos precursores utilizados na preparação dos catalisadores

Metal	Fonte	Fabricante
Cobalto	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Vetec
Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Synth
Magnésio	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Níquel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth
Cobre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth

Para cada amostra, foi preparada uma solução aquosa dos sais dos metais (100 ml, 1M), observando a proporção molar de cada metal. A solução alcalina foi preparada com carbonato de sódio (Na_2CO_3), na concentração de 2M e volume de 150 ml. Ambas as soluções foram preparadas utilizando-se água deionizada, sendo agitadas para completa diluição.

A reação de coprecipitação foi realizada em um reator CSTR encamisado, nas seguintes condições: temperatura igual a 50°C e pH igual a 8,0. A temperatura no reator foi mantida através de circulação de água no encamisamento, controlada por um banho termostático. O pH foi monitorado por eletrodo de pH com compensador de temperatura, imersos no meio reacional e controlado através da manipulação da vazão da solução alcalina. O sistema era agitado continuamente por impelidor mecânico.

Inicialmente, o reator foi carregado com 100 ml de água deionizada sendo, então, fixados impelidor, medidores de pH e temperatura. Após a temperatura estabilizar, as duas soluções foram adicionadas continuamente ao reator, através de bombas peristálticas. A Figura 2.2 mostra o aparato montado para executar o processo de coprecipitação.

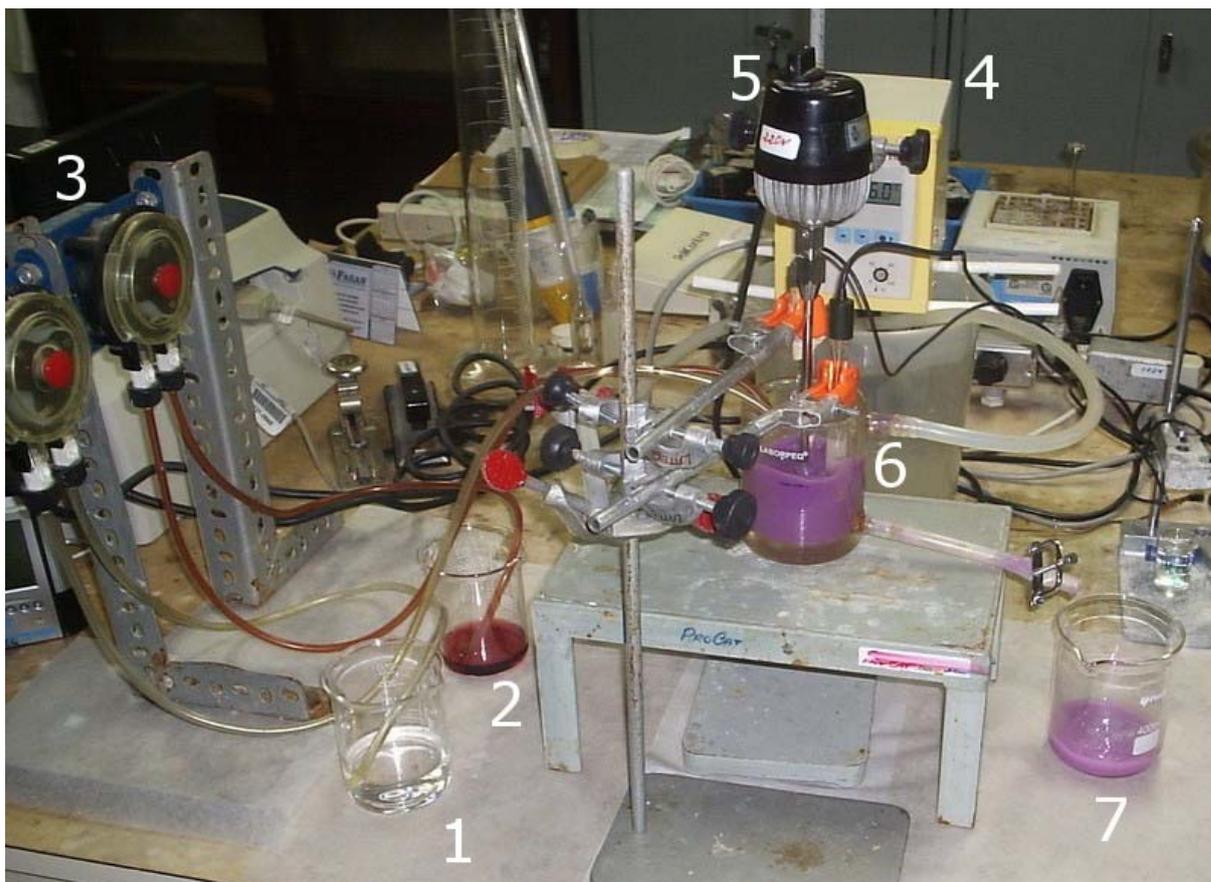


Figura 2.2: Aparelhagem utilizada na coprecipitação: 1) Solução alcalina; 2) Solução de nitratos dos metais; 3) Bombas peristálticas; 4) Banho termostático; 5) Impelidor mecânico; 6) CSTR encamisado; 7) Coleta do precipitado

O material precipitado era recolhido após estabilizar o pH de precipitação, sendo feito de forma contínua, a fim de manter constante o volume do meio precipitante. Finalizado o processo, o precipitado era levado para cristalização, feita a 50°C por 1h, sob agitação contínua. Após este período, o material foi levado para lavagem e filtração sob vácuo, em funil de Büchner com água deionizada, a fim de remover os íons excedentes do processo. A lavagem foi executada até que a condutividade da água de lavagem fosse inferior a 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A Figura 2.3 mostra imagens dos processos de cristalização, lavagem e do material obtido.

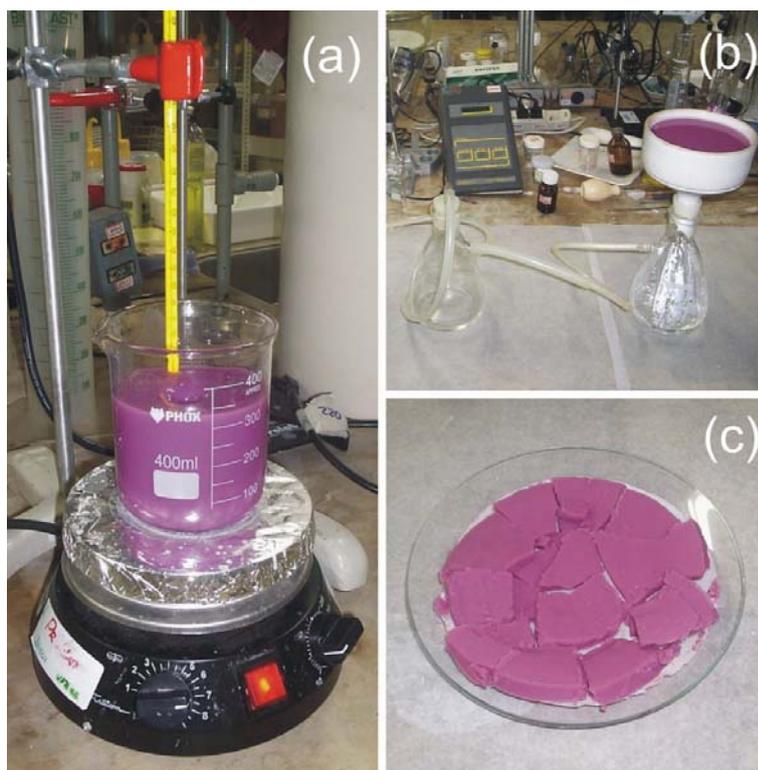


Figura 2.3: Etapas posteriores à coprecipitação: a) Cristalização; b) Lavagem e filtração; c) Aspecto da massa de catalisador obtida

Após a lavagem, a massa obtida foi levada para secagem em estufa a 80°C durante 24h. O material seco foi moído e peneirado para redução de tamanho. A granulometria das partículas usadas nos testes ficou entre 42 e 32 mesh ($0,354\text{mm} < d_p < 0,5\text{mm}$).

2.1.2 Calcinação

A calcinação foi feita a 600°C durante 6h, com rampa de aquecimento de 10°C/min, sob um fluxo contínuo de 50 ml/min de ar sintético. Aproximadamente 0,5 gramas de amostra foram carregadas em reator tubular de quartzo que foi acoplado a um forno com programação de aquecimento e controle de temperatura.

2.1.3 Ativação

Na maioria dos testes, antes da reação, era feita a ativação *in situ* do catalisador, da seguinte forma: após a amostra ter sido carregada e o meio reacional purgado com nitrogênio, eram ajustadas as vazões de 10 ml/min de hidrogênio e 90 ml/min de nitrogênio. Então, iniciava-se o aquecimento a uma taxa de 10°C/min

até 700°C, sendo o sistema mantido nesta temperatura por 1h. Terminado esse processo, interrompia-se a alimentação de hidrogênio e o meio reacional era purgado com 1000 ml/min de nitrogênio, por 10 min, e então ajustadas as condições de reação.

2.2 Testes catalíticos

Os testes para avaliar a atividade do catalisador foram realizados em uma termobalança (TA Instruments, SDT Q600). Trata-se de um equipamento dotado de um forno e uma balança analítica de altíssima precisão (mede variações de 0,0000001 g). Em uma corrida, este equipamento controla o aquecimento e registra variações de massa e temperatura na amostra. Além de executar diversos programas de aquecimento, permite realizar testes em vários tipos de atmosferas, inertes ou reativas. Essas características permitem conduzir a reação de decomposição catalítica do metano neste tipo de equipamento, pois se pode inferir a quantidade de metano reagida através da massa de carbono depositada sobre o catalisador, que é medida pela termobalança. A Figura 2.4 mostra uma imagem da termobalança usada nos testes.



Figura 2.4: Detalhes da termobalança aberta: 1) Forno; 2) Balança; 3) Hastas da balança contendo os cadinhos; 4) Gabinete (CPU)

Existem duas hastes ligadas à balança: uma contendo um cadinho onde é colocada a amostra e outra para o cadinho de referência. Essas hastes também são dotadas de termopares para as medições de temperatura. Um detalhamento destes componentes pode ser visto na imagem da Figura 2.5.

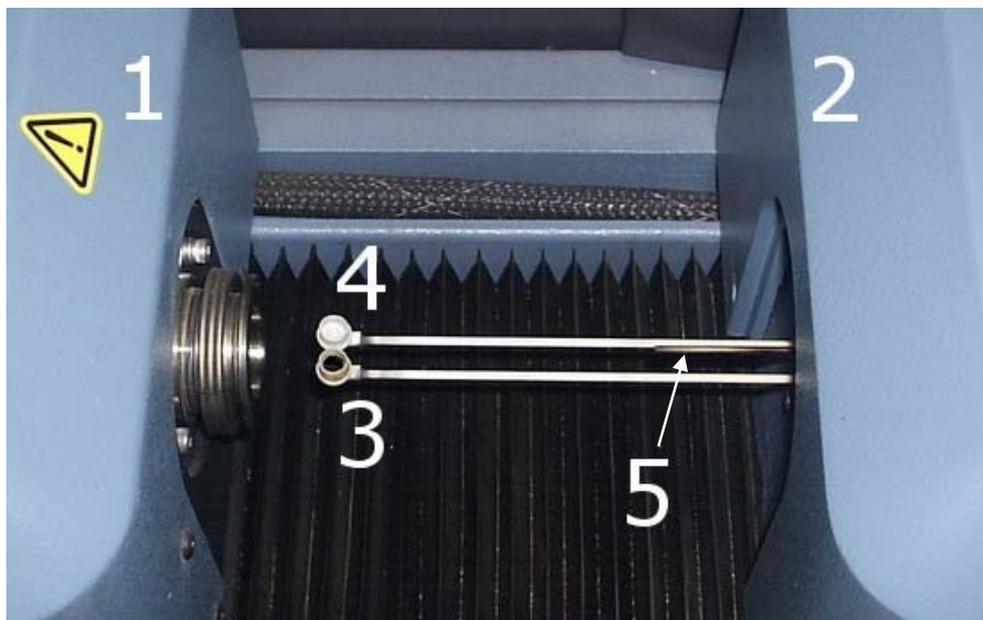


Figura 2.5: Detalhes do equipamento: 1) Forno; 2) Balança; 3) Cadinho da amostra; 4) Cadinho de referência; 5) Gás de purga secundário

Quando o forno está fechado, os cadinhos encontram-se no interior deste, sendo que os gases alimentados percorrem o interior do forno, passando por sobre os cadinhos. O sistema de alimentação de gases possui duas entradas: uma para o gás de purga primário e outra para o gás de purga secundário.

- *Gás de purga primário:* trata-se do gás de arraste, podendo ser nitrogênio ou ar. Passa pelo mecanismo da balança, motivo pelo qual o gás não pode ser reativo. Sua vazão é controlada pelo próprio sistema da termobalança.

- *Gás de purga secundário:* gás auxiliar (podendo ser usados gases reativos) pois não passa pelo interior da balança, sendo liberado por um tubo de aço paralelo às hastes, como pode ser visto na Figura 2.5. No entanto, não se deve usar o gás de purga secundário sem o gás de purga primário, justamente para evitar que o gás reativo atinja o mecanismo da balança. A vazão destes gases não é controlada pelo equipamento, fazendo-se necessário uso de controladores externos. Neste caso,

usaram-se controladores MFC (Cole Parmer MC-16), um para alimentação de metano e outro para hidrogênio.

A faixa de temperatura varrida pelo equipamento vai da temperatura ambiente até 1500°C, sendo que após finalizada uma corrida, é acionado um sistema de refrigeração do forno, com ar comprimido. O equipamento apresentou ótima repetibilidade, sendo que a diferença entre dois experimentos idênticos foi de 1,5%.

Para os testes catalíticos, foi usada uma quantidade de 10 mg de catalisador calcinado. Antes de a amostra ser carregada, um cadinho vazio e previamente limpo era colocado na haste da amostra e então, a balança era tarada sob a mesma vazão total utilizada nos testes (100 ml/min). Após este procedimento, interrompia-se a vazão e abria-se o forno para que o catalisador fosse carregado no cadinho da amostra. O forno então era fechado e purgado com 1000 ml/min de nitrogênio, durante dez minutos.

Foram realizados dois tipos de testes catalíticos: à temperatura constante e com elevação de temperatura a uma taxa constante.

- *Teste catalítico à temperatura fixa:* a reação era conduzida a uma temperatura constante, por um período de tempo pré-determinado. Esse teste tem o intuito de avaliar a atividade e a estabilidade do catalisador para uma determinada temperatura.

- *Teste catalítico com elevação de temperatura:* a alimentação de metano era iniciada em 500°C e, então, o sistema era aquecido a uma taxa de 2°C/min até 750°C, quando a reação era interrompida. Este tipo de teste permite avaliar a variação da taxa de reação com a temperatura. A taxa de aquecimento de 2°C/min foi determinada em testes preliminares, de forma que a quantidade de carbono produzida não excedesse o volume do cadinho usado nas reações.

A vazão de reagentes era composta por 1 ml/min de metano diluído em 99 ml/min de nitrogênio. Esta baixa quantidade de metano alimentada foi determinada em testes preliminares, no intuito de evitar o acúmulo excessivo de carbono, a ponto de encher o cadinho muito rapidamente, o que leva à interrupção do teste.

Também foram realizados ensaios de atividade sem ativação prévia do catalisador. Nestes testes, o metano era alimentado desde a temperatura ambiente, com a mesma vazão usada na reação

2.3 Caracterização

Foram realizados experimentos para caracterização do catalisador virgem, a fim de verificar suas propriedades e efeitos destas no desempenho do mesmo, e do catalisador desativado, para determinar o tipo de carbono formado.

2.3.1 Caracterização dos Catalisadores

As amostras de catalisador foram caracterizadas por análise termogravimétrica com diferença de temperatura (TGA/DTA), análise por difração de raios X (DRX), redução a temperatura programada (TPR) e determinação da área específica BET. As caracterizações por TGA/DTA e TPR foram realizadas no mesmo equipamento usado nos testes catalíticos (Termobalança TA Instruments, SDT-Q600).

- *Análise Termogravimétrica (TGA – Thermogravimetric Analysis)*: Usada para avaliar a estabilidade térmica do catalisador. Mostra as variações de massa relativas às transformações (decomposição) que ocorrem até a formação dos óxidos mistos.

- *Análise Térmica Diferencial (DTA – Differential Temperature Analysis)*: é empregada simultaneamente à TGA, pois indica variações de temperatura causadas pelas transformações no material. Consiste no monitoramento da diferença de temperatura entre o cadinho da amostra e o cadinho de referência. Esta diferença ocorre devido a algum evento exotérmico ou endotérmico, fazendo com que o termopar da amostra indique um valor diferente do termopar de referência. Os ensaios de TGA/DTA foram realizados em termobalança, com 10 mg de catalisador não calcinado. O teste consistia em aquecer a amostra até 800°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo contínuo de ar sintético a 100 ml/min. Antes do início do aquecimento, o forno era purgado com 1000 ml/min de nitrogênio durante 10 minutos.

- *Difração de Raios-X (DRX)*: Indica as fases cristalinas presentes na amostra através da variação do ângulo de incidência dos raios X. As análises foram feitas em

um difratômetro Siemens D-500, usando radiação Cu-K α . O diâmetro dos cristais metálicos foram determinados a partir do pico referente ao Co⁰ (1,1,1) em $2\theta = 44,2^\circ$, usando a equação de Scherrer (GUINER, 1994):

$$D_{DRX} = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.1)$$

onde λ é o comprimento de onda empregado, θ é o ângulo de difração e B é a largura do pico a meia altura.

- *Redução a Temperatura Programada (TPR – Temperature Programmed Reduction)*: Identifica a temperatura de redução dos óxidos presentes no catalisador quando estes são reduzidos em uma atmosfera de H₂/N₂. A redução de cada óxido ocorre em uma temperatura específica, causando uma redução de massa na amostra. As análises de TPR foram realizadas utilizando 20 mg de catalisador calcinado. A amostra era aquecida até 800°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo contínuo de uma mistura redutora contendo 10 ml/min de hidrogênio em 90 ml/min de nitrogênio. Antes do início do aquecimento, o forno era purgado com 1000 ml/min de nitrogênio durante 10 minutos.

- *Área BET*: fornece a área específica do catalisador calcinado (m²/g_{cat}) e foi feita pelo método dinâmico de fisissorção de nitrogênio. Os experimentos foram conduzidos em equipamento multipropósito dotado de detector de condutividade térmica (TCD). Uma amostra de 100 mg de catalisador calcinado era carregada em reator em “U” de vidro que, por sua vez, era acoplado ao equipamento. Primeiramente, fazia-se um pré-tratamento da amostra para remoção de umidade, passando-se 30 ml/min de nitrogênio, a 250°C, durante 1h. Após o resfriamento, era iniciada a aquisição de dados do TCD, passando-se uma corrente de 30% de nitrogênio em hélio. Imergia-se o reator em nitrogênio líquido para reduzir drasticamente a temperatura, possibilitando a adsorção do nitrogênio gasoso na amostra, levando a uma variação de sinal no detector. Esta variação foi convertida em unidades de área pelo método BET. Foram feitos quatro ciclos de adsorção-desorção para cada amostra, para obter um valor médio.

2.3.2 Caracterização do Carbono Depositado

O carbono depositado sobre o catalisador foi caracterizado por microscopia eletrônica por varredura (MEV) e por oxidação a temperatura programada (TPO).

- *Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)*: fornece imagens da superfície do catalisador com altíssimo grau de ampliação (até 1 milhão de vezes). As imagens foram feitas em um microscópio JEOL modelo JSM 6060. As amostras foram previamente metalizadas com ouro, com no mínimo 24h de antecedência.

- *Oxidação a Temperatura Programada (TPO – Temperature Programmed Oxidation)*: indica a temperatura de oxidação do carbono depositado sobre o catalisador. Pode-se relacionar essa temperatura ao tipo da estrutura do carbono presente. As estruturas mais fracas, como o carbono amorfo oxidam a uma temperatura menor que os SWNTs, que por sua vez oxidam a uma temperatura menor que os MWNTs. Cada estrutura pode então, ser identificada por picos de variação de massa (ou de temperatura) que ocorrem em diferentes temperaturas. As análises de TPO foram realizadas em termobalança, com aproximadamente 10 mg de catalisador usado (desativado). A amostra era submetida a aquecimento até 700°C a uma taxa de 10°C/min, sob fluxo de ar sintético de 100 ml/min.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes catalíticos, bem como nas análises de caracterização dos catalisadores e do carbono formado. Os resultados de atividade serão apresentados em três partes, sendo que cada uma delas contém os resultados de caracterização dos catalisadores em questão.

Tratar-se-á, primeiramente, dos catalisadores contendo somente cobalto e alumínio, sendo estes preparados com diferentes proporções desses metais. Testou-se o desempenho das amostras para reações com elevação de temperatura à taxa de 2°C/min e com temperatura fixa. Com isso, pôde-se determinar a razão Co/Al mais ativa, a qual foi selecionada para a segunda fase de testes.

A segunda fase de testes constituiu em selecionar a amostra mais ativa na primeira fase e substituir parte do teor de cobalto por outros metais bivalentes, a fim de avaliar a influência nas propriedades do catalisador original. Aqui também foram realizados testes com taxa de aquecimento de 2°C/min e com temperatura fixa.

A terceira fase de testes foi feita somente com o catalisador que apresentou melhores resultados, com o intuito de avaliar os efeitos da forma de ativação do catalisador. Os testes realizados foram somente a temperatura fixa, em diferentes patamares.

As imagens de microscopia dos catalisadores após a reação serão apresentadas juntamente com os resultados de atividade, pois ajudam a entender o

comportamento dos catalisadores. Por fim, serão apresentados os resultados de caracterização por TPO.

Como as reações foram conduzidas em termobalança, a produção de hidrogênio é acompanhada de forma indireta, pois de acordo com a estequiometria da reação ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$), para cada mol de carbono depositado sobre o catalisador, são produzidos dois mols de hidrogênio. Portanto, quando no texto for citado “produção de carbono” ou “taxa de acúmulo de carbono”, entenda-se produção de hidrogênio ou taxa de produção de hidrogênio.

3.1 Catalisadores contendo somente Co e Al

Foram preparados catalisadores com três diferentes proporções de Co e Al. A nomenclatura dos catalisadores foi adotada em função da porcentagem molar de cada metal. A Tabela 3.1 apresenta os catalisadores preparados, com a composição nominal de cada um.

Tabela 3.1: Relação de catalisadores contendo somente Co e Al

Catalisador	Co (%mol)	Al (%mol)	Razão molar Co/Al
Co50Al50	50	50	1
Co66Al33	66,6	33,3	2
Co75Al25	75	25	3

Na sequência, serão apresentados os resultados relativos à caracterização e atividade desta série de catalisadores.

3.1.1 Caracterização

Primeiramente, serão apresentadas as medidas de área específica, cujos valores constam na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Medidas de área específica para catalisadores somente à base de Co e Al

Catalisador	Área BET (m ² /g)
Co50Al50	96,6
Co66Al33	53,7
Co75Al25	39,2

Observando a Tabela 3.2, pode-se notar a influência da quantidade do metal trivalente (alumínio) no valor da área específica do catalisador, de forma que o aumento do teor deste metal causa um aumento considerável nesta propriedade. Este comportamento pode estar relacionado à diferença de tamanho de partícula metálica associada à razão Co/Al.

A análise termogravimétrica (TGA) para esta série de catalisadores é apresentada na Figura 3.1. O material sólido obtido no processo de coprecipitação e submetido à TGA é formado por hidrotalcitas (PÉREZ-RAMIREZ et al., 2001). A decomposição deste material, quando submetido a uma taxa de aquecimento, é objeto de estudo na TGA/DTA. A derivada da massa em relação à temperatura (Figura 3.1-a) representa os picos de perda de massa, uma vez que o catalisador perde massa com o aumento de temperatura. Pode-se observar que a perda de massa ocorre em dois estágios, para as três amostras. O primeiro, que ocorre entre 180-210°C é devido à eliminação de água ligada. O segundo estágio (240-270°C) é referente à eliminação de grupos carbonato ou hidroxicarbonatos (JIANG et al., 2009). A eliminação destes compostos (água e carbonato) promove a degradação da hidrotalcita, levando à formação dos óxidos mistos. Analisando a posição dos picos, pode-se notar que para o catalisador Co66Al33 estes ocorrem em temperaturas mais altas, o que indica maior estabilidade térmica dos seus precursores (hidrotalcitas). Além disso, para a amostra Co66Al33, o fato de o primeiro pico ter ocorrido a uma temperatura maior em relação às demais amostras, indica uma maior interação entre água ligada e as camadas de hidroxicarbonatos. (JIANG et al., 2009)

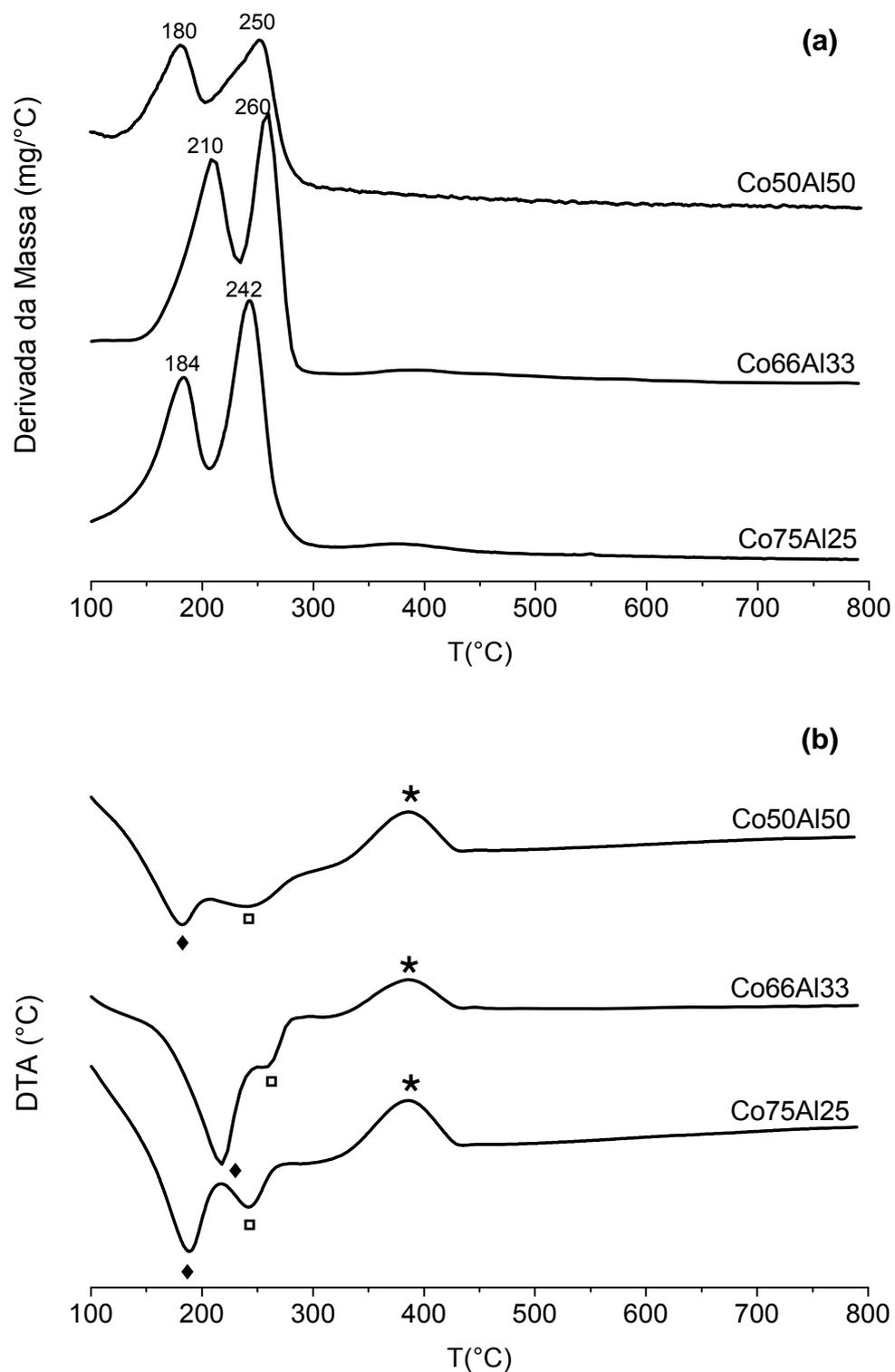


Figura 3.1: Análise termogravimétrica dos catalisadores contendo somente Co e Al: a) Curvas da derivada da massa em relação à temperatura; b) Curvas da análise térmica diferencial (DTA)

Os picos da análise de térmica diferencial (DTA), na Figura 3.1-b, indicam a ocorrência de três eventos durante o aquecimento. O primeiro (\blacklozenge) e o segundo (\blacksquare) coincidem com os picos de perda de massa observados na TGA (Figura 3.1-a) e

representam transformações endotérmicas. Há ainda um terceiro pico (★) que corresponde a uma variação de massa quase imperceptível na TGA. Este fato pode indicar que este evento se trata de uma possível modificação na estrutura do sólido. A partir de 450°C até 800°C, os óxidos formados permanecem termicamente estáveis. De posse dessas informações, determinou-se que a temperatura de calcinação seria de 600°C.

A Tabela 3.3 apresenta a perda de massa total de cada amostra ao final da análise termogravimétrica. Pode-se notar um comportamento que tem relação com a área específica das amostras, uma vez que o aumento do teor de alumínio levou a eliminação de maior quantidade de material, proporcionando maior porosidade e, conseqüentemente, maior área específica.

Tabela 3.3: Percentuais de perda de massa na TGA dos catalisadores somente à base de Co e Al

Catalisador	Perda de massa total (%)
Co50Al50	36,8
Co66Al33	33,4
Co75Al25	31,5

As análises de difração de raios X (DRX) de amostras calcinadas dos catalisadores em questão são apresentadas na Figura 3.2. Os difratogramas indicam a presença de duas fases de óxidos: Co_3O_4 e CoAl_2O_4 . Os principais picos destas fases coincidem com os difratogramas padrão (Figura 3.2-b). Não foi possível identificar a presença de óxido de cobalto *bulk*, provavelmente devido a esta fase estar em quantidade reduzida e também devido ao Co^{2+} estar presente no Co_3O_4 e no CoAl_2O_4 . Além disso, o fato de a calcinação ter sido conduzida sob atmosfera oxidante pode ter favorecido a oxidação do cobalto para estados de oxidação mais elevados.

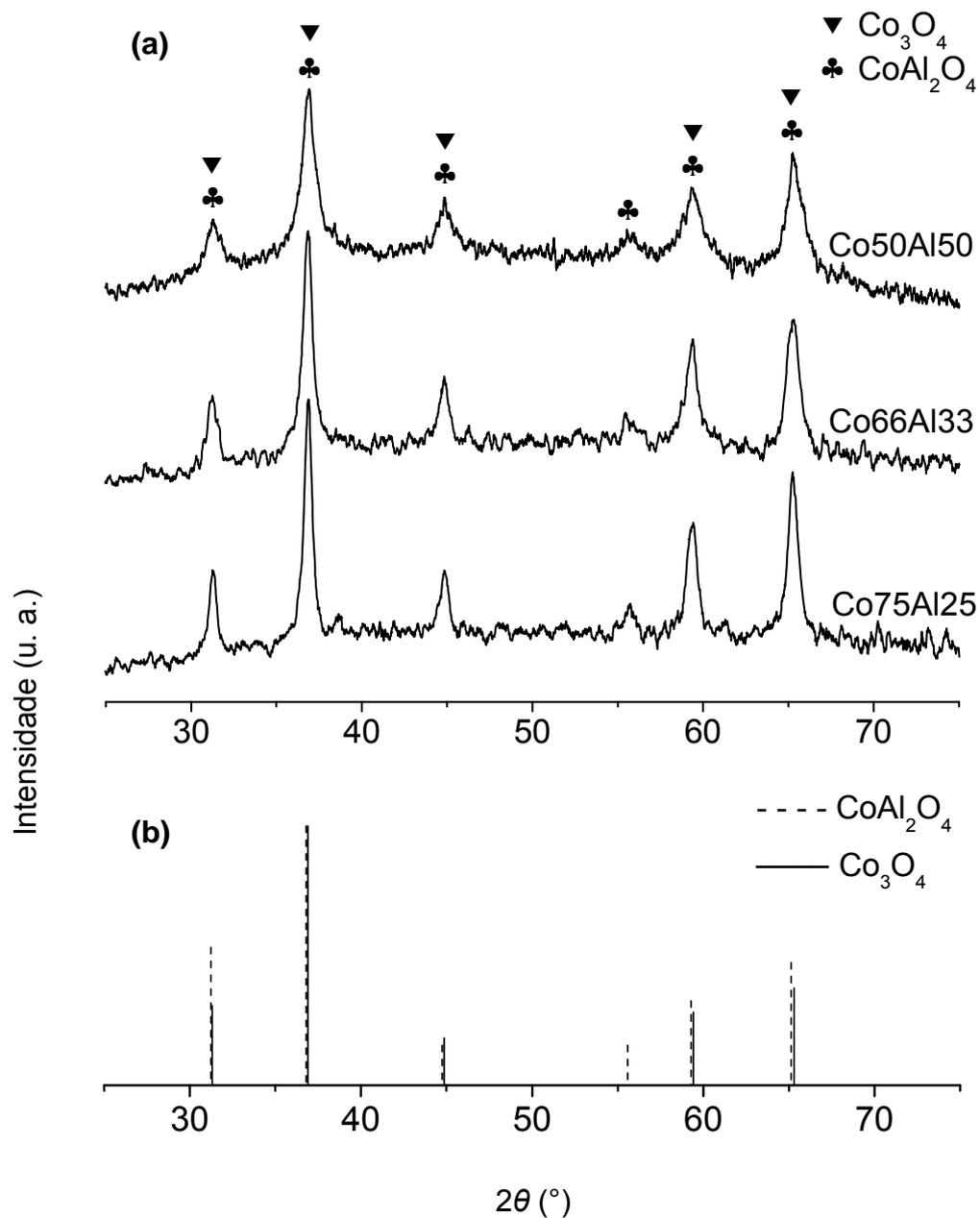


Figura 3.2: a) Análises de difração de raios X dos catalisadores contendo somente Co e Al;
b) Difratogramas padrão dos óxidos Co_3O_4 e CoAl_2O_4

As análises de redução a temperatura programada (TPR) para esta série de catalisadores, são apresentadas na Figura 3.3.

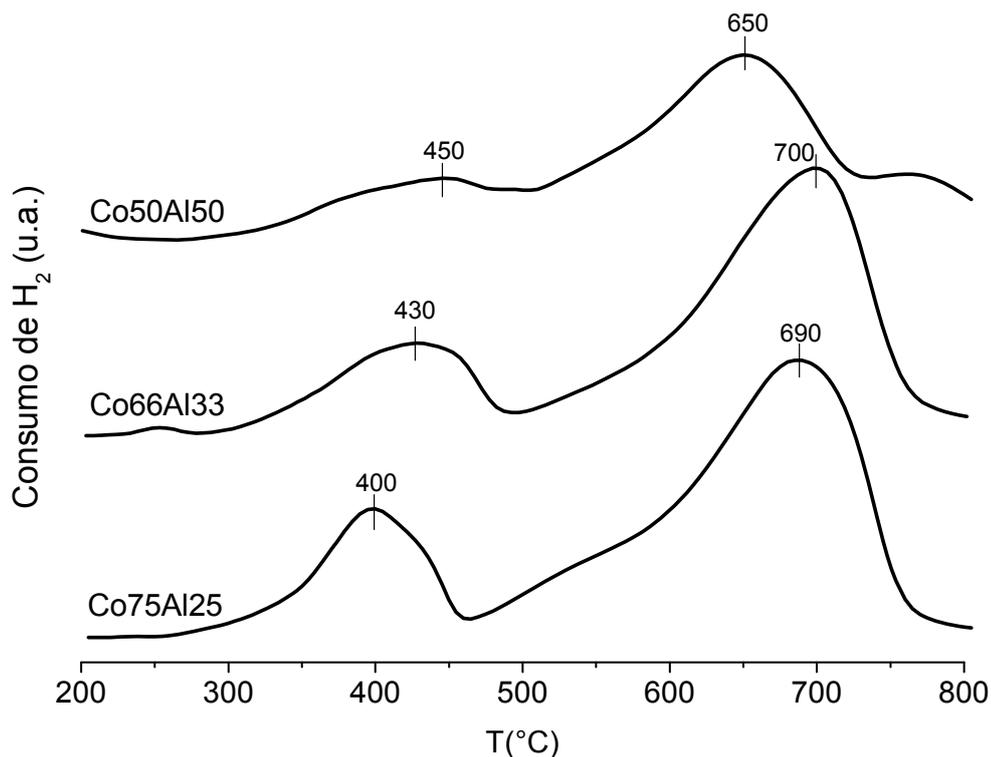


Figura 3.3: Análises de TPR dos catalisadores contendo somente Co e Al

Observando as análises de TPR da Figura 3.3, nota-se que ocorreram dois picos relativos à redução dos óxidos metálicos. Cada pico corresponde à redução de um determinado óxido. O primeiro pico, centrado entre 400°C e 450°C, corresponde à redução do óxido de cobalto segregado. Como as análises de DRX indicaram a presença deste óxido na forma Co_3O_4 , é possível que a redução tenha ocorrido em duas etapas: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$ (RIBET et al., 1999). O segundo pico, centrado entre 650°C e 700°C, corresponde à redução do óxido misto CoAl_2O_4 (RIBET et al., 1999), que é mais estável e, portanto, mais difícil de ser reduzido a Co^0 (ZARDIN et al., 2007). A presença de Co^{3+} não pode ser descartada, uma vez que a calcinação foi em atmosfera oxidante. Assim, o “ombro” presente entre 500 e 600°C poderia estar relacionado à redução dessa fase. Estudos com catalisadores Zn-Co-Al realizados por HERRERO et al. (2007), indicaram a presença de cobalto também na forma Co^{3+} .

Os picos para os catalisadores Co66Al33 e Co75Al25 mostraram-se mais bem definidos, além de indicarem maior consumo de hidrogênio. A TPR do catalisador Co50Al50 chegou a apresentar um “ombro” a 765°C, indicando a presença de uma fase de cobalto com forte interação e, portanto, com redução mais

difícil. A temperatura de redução adotada para os testes foi de 700°C, porque temperaturas mais altas poderiam acentuar o problema de sinterização.

A Tabela 3.4 apresenta as medidas de consumo de hidrogênio relativas a cada pico de redução, com os valores em unidades arbitrárias. Uma análise de redutibilidade relativa pode ser feita entre as amostras a partir destes valores. A amostra Co50Al50 apresentou menor redutibilidade em relação às outras amostras, tanto para o primeiro pico (redução do óxido de cobalto segregado) quanto para o segundo pico (redução do óxido misto). Este fato pode estar relacionado ao menor teor de cobalto presente nesta amostra, já que as demais apresentaram maior consumo de hidrogênio.

Tabela 3.4: Consumo de hidrogênio relativo aos picos de redução

Catalisador	Consumo de H ₂ (u. a.)	
	1º pico	2º pico
Co50Al50	4,2	10,5
Co66Al33	5,3	15,1
Co75Al25	5,1	16,5

As análises de difração de raios X de amostras reduzidas em hidrogênio são apresentadas na Figura 3.4. Para os três catalisadores, pode-se verificar a presença de cobalto metálico (Co⁰), em $2\theta = 44,2^\circ$ e $51,5^\circ$. No entanto, existem diferenças entre os difratogramas das amostras. O catalisador Co66Al33 apresenta somente os picos referentes ao cobalto metálico. Já o catalisador Co50Al50 apresenta também um pico em $2\theta = 36,8^\circ$ correspondente às fases Co₃O₄ e CoAl₂O₄ não reduzidas. A largura da base do pico em $44,2^\circ$ também indica a presença de óxidos remanescentes. No caso do catalisador Co75Al25, além da menor presença de Co⁰ evidenciada pelos picos menos intensos, o “ombro” bastante largo entre 15° e 35° indica a presença de uma fase amorfa não identificada.

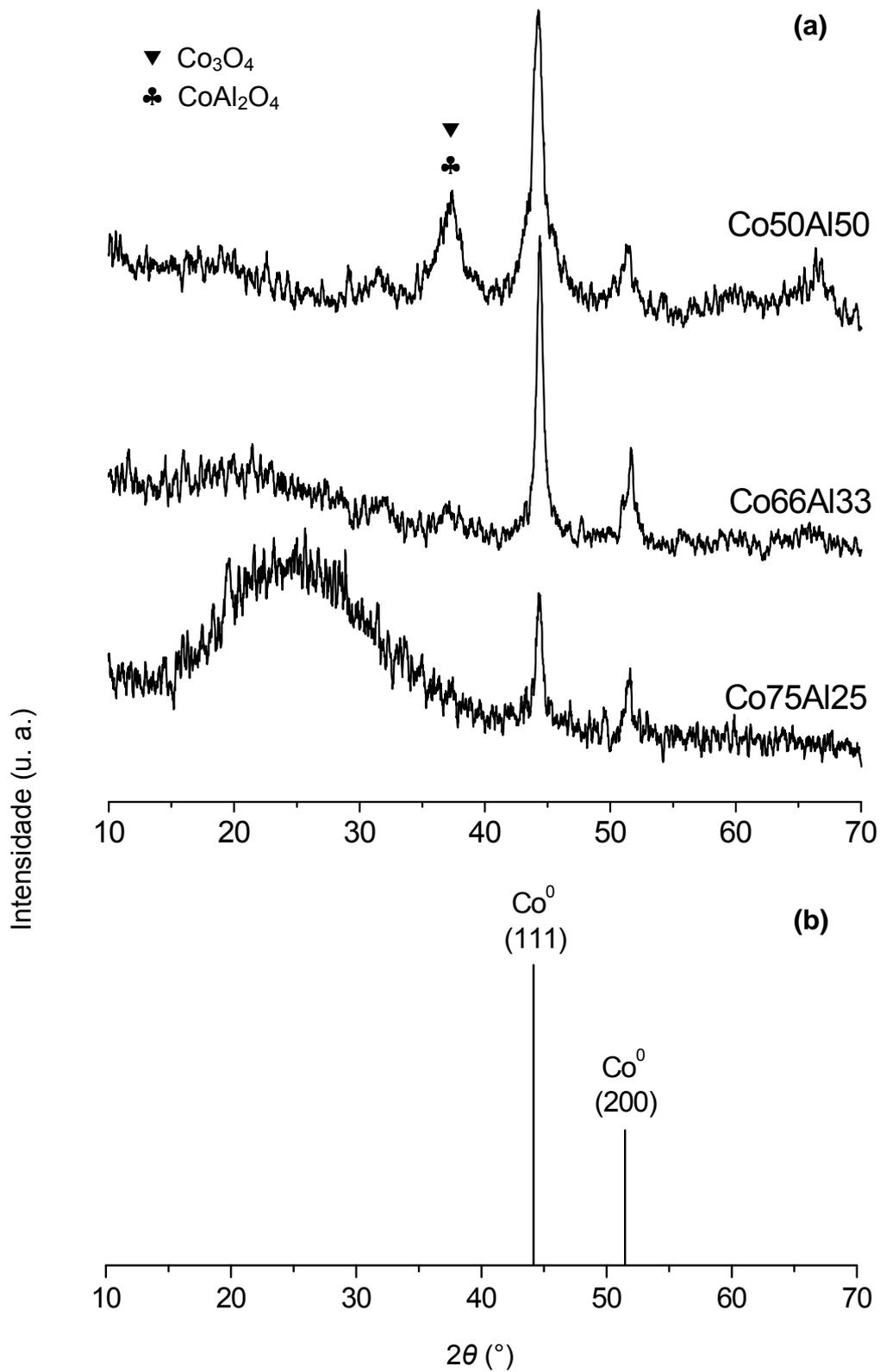


Figura 3.4: a) DRX de amostras reduzidas dos catalisadores contendo somente Co e Al
b) Difratogramas padrão do cobalto metálico

Através da equação de Scherrer, utilizando o pico em $2\theta = 44,2^\circ$, foi estimado o tamanho das partículas metálicas de cobalto para cada amostra. Os valores estão na Tabela 3.5. Entretanto, não foi observada uma relação entre o tamanho das partículas e a razão Co/Al, embora a largura do pico da amostra Co50Al50 tenha sido afetada pela coincidência com outras fases, provavelmente óxidos não reduzidos.

Tabela 3.5: Tamanho medido para as partículas metálicas dos catalisadores somente à base de Co e Al

Catalisador	Diâmetro das partículas metálicas (nm)
Co50Al50	21
Co66Al33	34
Co75Al25	30

3.1.2 Testes de atividade

Primeiramente, foram realizados testes com elevação de temperatura a uma taxa constante (aquecimento de 500°C a 750°C , a $2^\circ\text{C}/\text{min}$). Os resultados destes testes podem ser vistos na Figuras 3.5. As Figuras 3.5-a e 3.5-b devem ser observadas em conjunto, pois as curvas da figura 3.5-b representam a derivada das curvas da figura 3.5-a. A taxa de reação está diretamente relacionada à taxa de acúmulo de carbono, uma vez que estequiometricamente,

$$-r_{\text{CH}_4} = r_C \quad (3.1)$$

Inicialmente, observa-se que o melhor desempenho foi apresentado pelo catalisador Co66Al33, que apresentou as maiores taxas de deposição de carbono e, conseqüentemente, maior produção de hidrogênio em toda a faixa de temperatura varrida. Para esta amostra, a taxa de reação aumenta até 725°C , diminuindo para temperaturas mais altas, provavelmente sofrendo os efeitos da sinterização. A amostra Co75Al25 apresentou comportamento semelhante ao catalisador Co66Al33, porém com desempenho um pouco inferior e iniciando a desativação em uma temperatura ligeiramente menor.

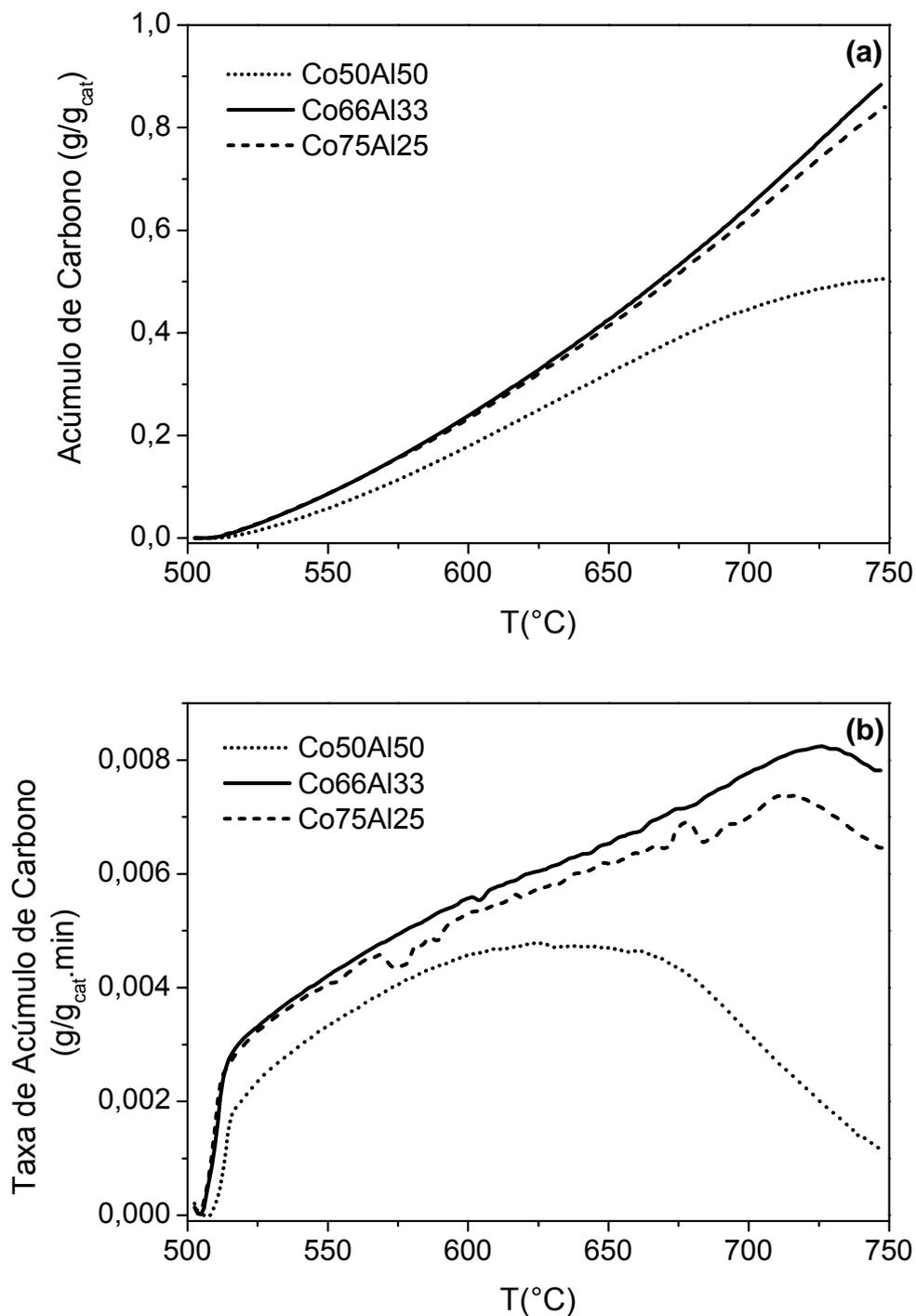


Figura 3.5: Desempenho de catalisadores contendo somente Co e Al em reações com elevação da temperatura (2°C/min): a) Massa de carbono acumulado; b) Taxa de acúmulo de carbono

Já a amostra Co50Al50 teve desempenho bem diferente das outras duas, com menores taxas de acúmulo de carbono e com diminuição da taxa de reação a partir de 650°C. A precoce desativação pode estar relacionada com a temperatura de redução empregada (700°C), 50°C acima da temperatura em que ocorreu o segundo pico de redução, possivelmente tornando esta amostra mais suscetível à

sinterização. Por outro lado, a temperatura de redução pode não ter sido suficientemente alta para reduzir os óxidos referentes ao ombro ocorrido em 750°C, uma vez que a análise de DRX (Fig. 3.4) indica a presença de fases de óxidos remanescentes. Dessa forma, o catalisador não estaria totalmente ativo para a reação. Entretanto, para comparação entre as amostras, era necessário que as condições usadas nos testes fossem as mesmas.

Com relação ao tamanho das partículas metálicas (Tabela 3.5), os resultados não mostraram uma relação clara com a atividade. O catalisador com maior tamanho de partícula metálica (Co66Al33) foi o que apresentou melhor desempenho, enquanto que o de menor partícula metálica (Co50Al50) teve o pior desempenho. No entanto, deve-se levar em conta que para o caso da amostra Co50Al50, a estimativa do tamanho de partícula metálica pode ter sido afetada, uma vez que houve a coincidência de fases de óxidos não reduzidos com o pico usado nos cálculos. Além disso, as análises de DRX mostraram que a amostra Co66Al33 apresentou picos mais intensos e, portanto, maior quantidade da fase metálica na superfície do catalisador, indicando que este fato é determinante no desempenho.

Na Figura 3.5-b, é evidente um aumento acentuado na taxa de reação no início do teste (500-525°C), para as três amostras. Trata-se de uma etapa denominada “período de nucleação”, quando a taxa de deposição de carbono tem um aumento mais acentuado devido à disponibilidade dos sítios, quando se inicia a formação de filamentos (ZHANG e SMITH, 2005). Após esse período, a deposição de carbono na partícula pode seguir de duas maneiras: ou ocorre a formação do filamento, o que mantém a atividade, ou acontece o encapsulamento da partícula, o que desativa os sítios ativos (ZHANG e SMITH, 2005).

A fim de verificar a formação de filamentos é apresentado, na Figura 3.6, o aspecto da superfície dos catalisadores após os testes catalíticos.

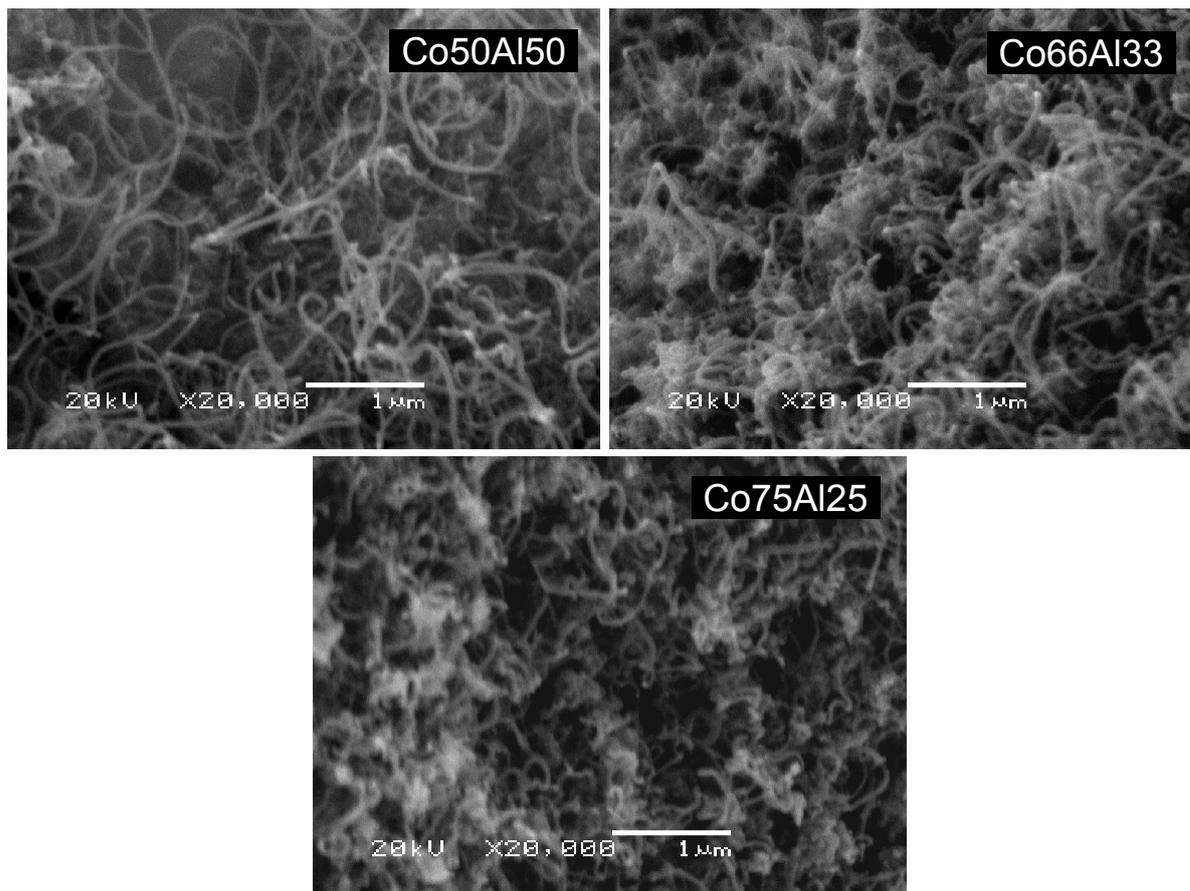


Figura 3.6: Imagens de MEV para os catalisadores contendo somente Co e Al, usados em reações com taxa de aquecimento de 2°C/min

Observando a Figura 3.6, percebe-se que ocorreu a formação de filamentos em todas as amostras testadas. Estes resultados são consistentes com o tamanho das partículas metálicas obtidos por difração de raios-X, uma vez que para haver formação de filamentos, as partículas não devem ter diâmetro maior que 100 nm (ASHOK et al., 2008). A amostra Co50Al50, apesar do desempenho catalítico inferior, apresenta grande quantidade de filamentos. A amostra Co75Al25 formou filamentos mais curtos e maior quantidade de aglomerados. Já o catalisador Co66Al33 apresentou nanotubos com uma maior faixa de diâmetros.

Com relação à formação de filamentos, existe um mecanismo amplamente aceito na literatura. Ele tem por base o fato de muitos autores (AVDEEVA et al., 1999; RIVAS et al., 2008; PINILLA et al., 2008) apresentarem imagens de microscopia eletrônica de transmissão que mostram a partícula metálica estando na extremidade do filamento, como se esta tivesse sido carregada da superfície do catalisador. As etapas deste mecanismo, segundo PINILLA et al. (2008), são:

- i. Quimissorção de moléculas de metano sobre a superfície exposta da partícula metálica, enfraquecendo as ligações C-H;
- ii. Desidrogenação do metano, formando carbono elementar e hidrogênio molecular;
- iii. Difusão do carbono da face exposta da partícula metálica até sua parte posterior, devido à diferença de concentração;
- iv. Nucleação dos átomos de carbono na parte posterior da partícula metálica, formando filamentos,.

Sendo assim, a manutenção da atividade por parte das amostras Co66Al33 e Co75Al25, pode ser relacionada ao fato de as partículas metálicas terem sido carregadas pelos filamentos em crescimento, estando continuamente expostas ao meio reacional. Já no caso do catalisador Co50Al50, embora este tenha formado a grande quantidade de filamentos vista nas imagens, seu desempenho provavelmente fora mais afetado pela sinterização ocorrida em temperaturas mais elevadas.

Com o intuito de avaliar o desempenho destes catalisadores em condições severas (temperatura elevada), foram realizados ensaios em uma temperatura fixa, onde as taxas de reação foram mais elevadas. A Figura 3.7 apresenta os resultados de atividade para os testes realizados a 700°C.

Observando as Figuras 3.7-a e 3.7-b, nota-se o desempenho superior do catalisador Co66Al33, que produziu maior quantidade de carbono, apresentando sempre taxas de reação maiores que as demais amostras. Além disso, esta amostra mostrou ser mais estável, pois manteve a atividade alta por mais tempo e, quando ocorreu a queda, esta se deu de forma mais suave. Novamente, a amostra Co75Al25 teve o comportamento parecido com o da amostra Co66Al33, porém com desempenho inferior, apresentando queda de atividade mais precoce e de forma mais abrupta. Já o catalisador Co50Al50 apresentou performance bastante inferior às demais amostras, pois, como observado no teste com elevação de temperatura, sua atividade já estava bastante afetada a 700°C.

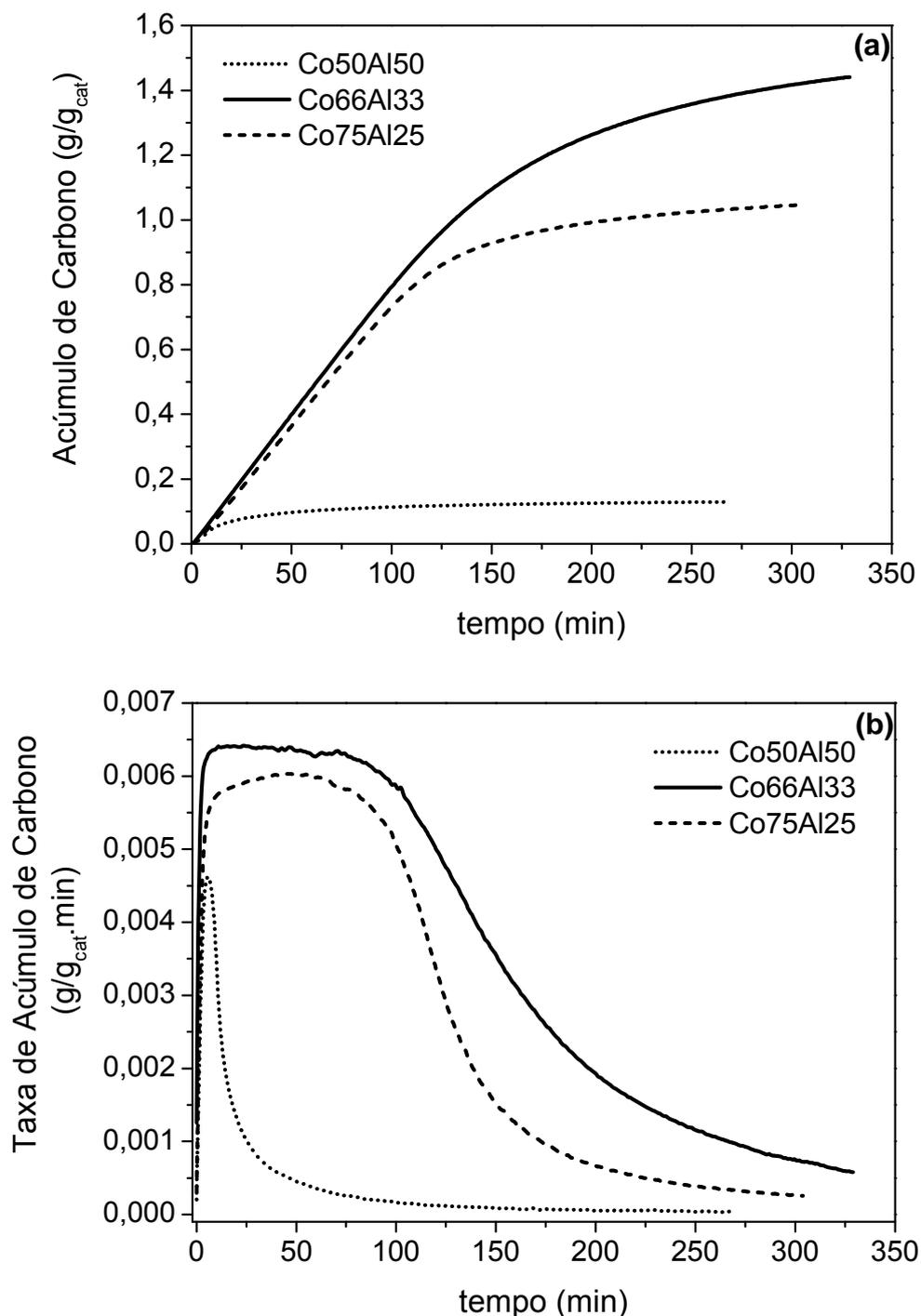


Figura 3.7: Desempenho de catalisadores contendo somente Co e Al na reação a 700°C: a) Massa de carbono acumulado; b) Taxa de acúmulo de carbono

A forte queda na atividade sofrida pelas três amostras provavelmente deve-se à sinterização das partículas metálicas em razão da alta temperatura de reação combinada ao encapsulamento das partículas metálicas, fenômeno este que pode ter sido agravado pela alta temperatura de reação. Sabe-se que o crescimento dos filamentos mantém a atividade, enquanto que o encapsulamento desativa os sítios.

A Figura 3.8 mostra a superfície do catalisador Co66Al33 após o referido teste. Além da formação de filamentos, também houve a formação de muitos aglomerados de carbono, o que indica que muitas das partículas metálicas tenham sido recobertas por carbono, colaborando com a desativação. Provavelmente, a alta temperatura de reação afetou o processo de nucleação, devido à alta taxa de deposição de carbono.

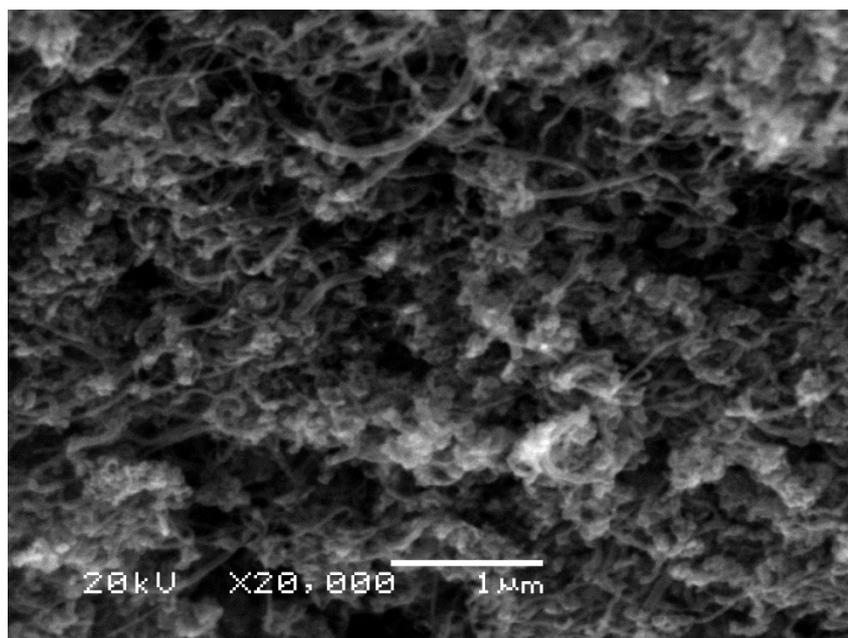


Figura 3.8: Imagem de MEV da amostra Co66Al33 após reação a 700°C

Tendo sido determinado que o catalisador Co66Al33 fora o mais ativo e mais estável para a reação de decomposição do metano, dentre as amostras testadas, iniciou-se uma nova série de testes substituindo parte do teor de cobalto deste catalisador por outros metais bivalentes.

3.2 Efeito da adição de um terceiro metal

Para estudar o efeito da adição de um terceiro metal ao sistema Co-Al, selecionou-se o catalisador Co66Al33 (agora considerado como referência) no qual se fez a substituição de parte do teor de cobalto por outro metal bivalente, de forma a obter uma relação $Co/M = 5$, onde $M = Mg, Ni, Zn$ ou Cu , e mantendo a razão molar entre metal bivalente e trivalente igual a 2. Esta razão foi escolhida baseada em trabalhos anteriores (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004) com catalisadores à base de níquel em que se determinou que a proporção $Ni/Cu = 5$ foi a mais ativa e

com maior estabilidade para a reação de DCM. A Tabela 3.6 apresenta os diferentes catalisadores preparados, com a composição nominal de cada um.

Tabela 3.6: Relação de catalisadores com adição de um terceiro metal

Catalisador	3º Metal (%mol)				Co (%mol)	Al (%mol)
	Mg	Ni	Zn	Cu		
Co66Al33	-	-	-	-	66,6	33,3
MgCoAl	11,1	-	-	-	55,5	33,3
NiCoAl	-	11,1	-	-	55,5	33,3
ZnCoAl	-	-	11,1	-	55,5	33,3
CuCoAl	-	-	-	11,1	55,5	33,3

Os metais foram escolhidos pelas características específicas de cada um: Mg foi escolhido devido ao seu caráter básico, no intuito de verificar a influência da diminuição da acidez do catalisador; Ni foi selecionado pela sua conhecida atividade para a DCM (LAZARO et al., 2007; ASHOK et al., 2008; INOUE et al., 2008); Zn, por ser um conhecido promotor estrutural de óxidos mistos; e Cu devido ao seu ótimo desempenho como dopante em catalisadores de Ni-Al, em estudos anteriormente realizados em nossos laboratórios com a reação de DCM (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004).

Na sequência, serão apresentados os resultados relativos à caracterização e atividade desta série de catalisadores.

3.2.1 Caracterização

Primeiramente, serão apresentadas as medidas de área específica cujos valores constam na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Medidas de área específica para os catalisadores contendo um terceiro metal

Catalisador	Área BET (m ² /g)
Co66Al33	53,7
MgCoAl	67,2
NiCoAl	75,1
ZnCoAl	53,1
CuCoAl	57,6

Através da Tabela 3.7, pode-se notar que a substituição parcial do teor de cobalto por Mg e Ni levou a um aumento na área específica do catalisador. O aumento desta propriedade proporcionado pela presença do Ni ou Mg pode estar relacionado ao fato deste metal apresentar valores elevados de área específica quando combinado com alumínio (PEREZ-LOPEZ et al, 2006). Já a substituição por Zn e Cu resultou em valores de área próximos ao da amostra de referência.

A Figura 3.9 apresenta os resultados da análise termogravimétrica para os catalisadores contendo um terceiro metal. Assim como nas amostras contendo somente cobalto e alumínio, a TGA dos catalisadores contendo um terceiro metal apresenta dois picos bem definidos de perda de massa (Figura 3.9-a). Pode-se notar também, que a adição de outros metais causou menor variação na posição dos picos em relação à amostra de referência (Co66Al33) do que, por exemplo, a redução do teor de Co (caso da amostra Co50Al50). Para estes catalisadores, a decomposição do material precursor ocorre em duas etapas. O primeiro pico corresponde à eliminação de água ligada e o segundo à eliminação de hidroxicarbonatos. Observa-se que a adição de um terceiro metal alterou ligeiramente a posição do segundo pico.

As curvas de análise térmica diferencial (Figura 3.9-b) mostraram-se bastante uniformes, indicando que a adição de outros metais não provocou modificações significativas na estabilidade térmica do catalisador.

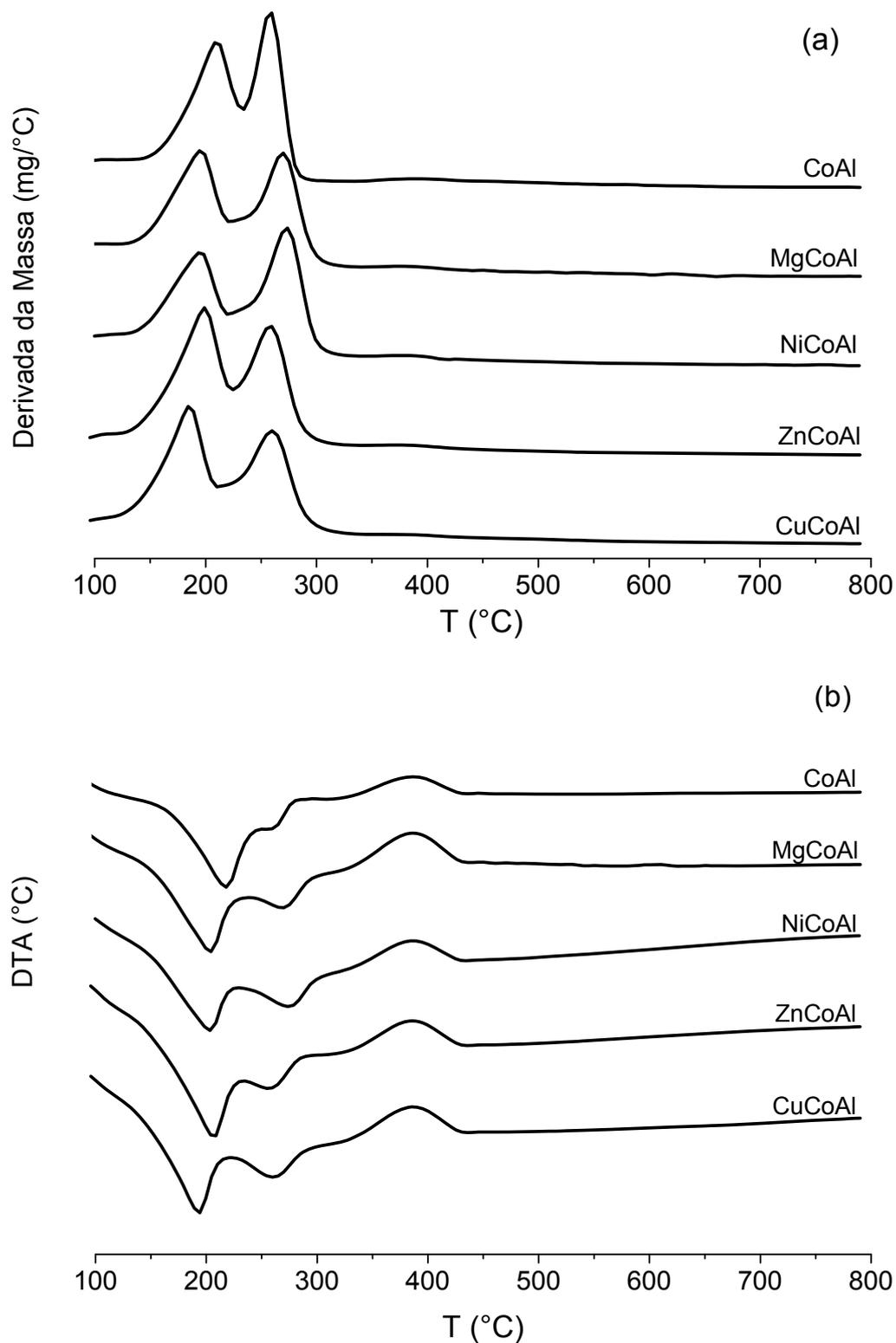


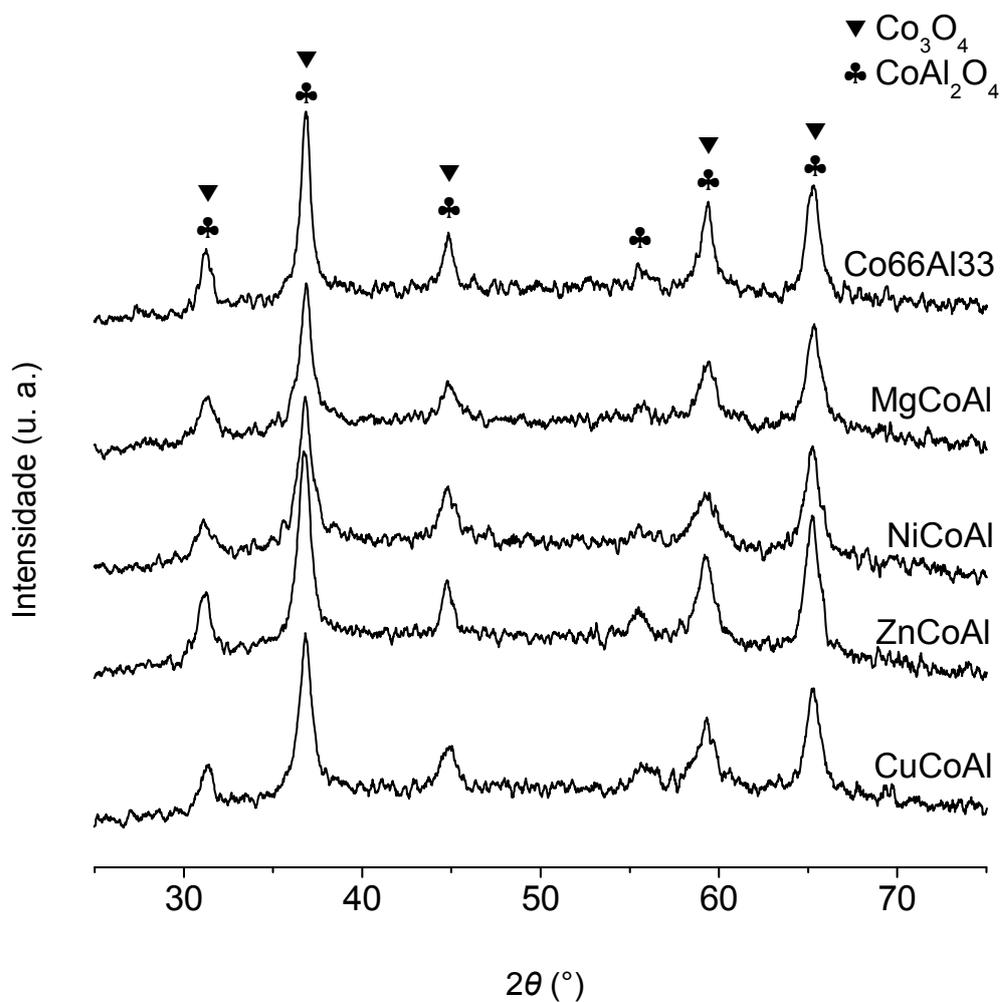
Figura 3.9: Análise termogravimétrica dos catalisadores contendo um terceiro metal: a) Curvas da derivada da massa em relação à temperatura; b) Curvas da análise térmica diferencial (DTA)

A Tabela 3.8 apresenta a perda de massa total de cada amostra ao final da análise termogravimétrica. Percebe-se que a adição dos metais praticamente não alterou a quantidade de material eliminado.

Tabela 3.8: Percentuais de perda de massa na TGA dos catalisadores contendo um terceiro metal

Catalisador	Perda de massa total (%)
Co66Al33	33,4
MgCoAl	34,1
NiCoAl	33,7
ZnCoAl	32,5
CuCoAl	32,8

As análises de difração de DRX para os catalisadores em questão são apresentadas na Figura 3.10.

**Figura 3.10:** Análises de DRX de amostras calcinadas dos catalisadores contendo um terceiro metal

Os difratogramas da Figura 3.10 mostram que a adição de um terceiro metal praticamente não afetou a formação dos óxidos de cobalto, uma vez que estas amostras apresentaram as mesmas fases (Co_3O_4 e CoAl_2O_4) identificadas na amostra contendo apenas cobalto e alumínio (Co66Al33). Não foi possível identificar fases relativas aos óxidos de Mg, Ni, Zn e Cu puros ou combinados com cobalto e alumínio.

Os resultados das análises de redução a temperatura programada para esta série de catalisadores são mostrados na Figura 3.11.

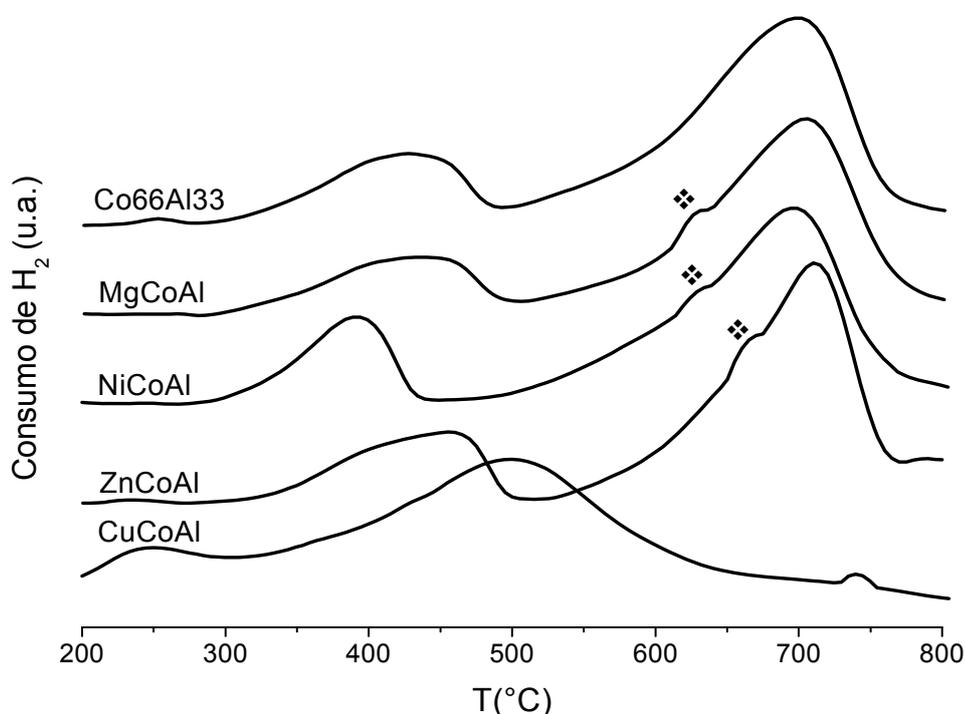


Figura 3.11: Análises de TPR para catalisadores contendo um terceiro metal

A adição de um terceiro metal ao sistema Co-Al causou mudanças na redutibilidade do cobalto (Figura 3.11). A adição de Ni fez com que o primeiro pico de redução, referente à redução do Co_3O_4 , ocorresse em uma temperatura menor que no caso da amostra de referência, provavelmente devido à redução do óxido de níquel (NiO), que ocorre em torno de 380°C (GUIL-LOPEZ et al., 2006). Contudo, a presença de Ni praticamente não alterou a redutibilidade do óxido misto (CoAl_2O_4), caracterizado pelo segundo pico. A adição de Zn fez com que o primeiro e segundo picos ocorressem em temperaturas ligeiramente maiores. A adição de Mg foi a que menos alterou as temperaturas de redução e o formato dos picos. Por outro lado,

para a amostra CuCoAl, observa-se um perfil muito diferente. O primeiro pico, em torno de 250°C, corresponde à redução do CuO (ECHEGOYEN et al., 2007). Já no caso do segundo pico, a adição de Cu diminuiu significativamente, em torno de 200°C, a temperatura de redução do óxido misto de cobalto, para cerca de 500°C. Pode-se perceber também que a adição de um terceiro metal levou ao aparecimento de um pequeno pico (❖), como um pequeno ombro do pico principal.

A Figura 3.12 apresenta as análises de DRX para amostras reduzidas dos catalisadores contendo um terceiro metal.

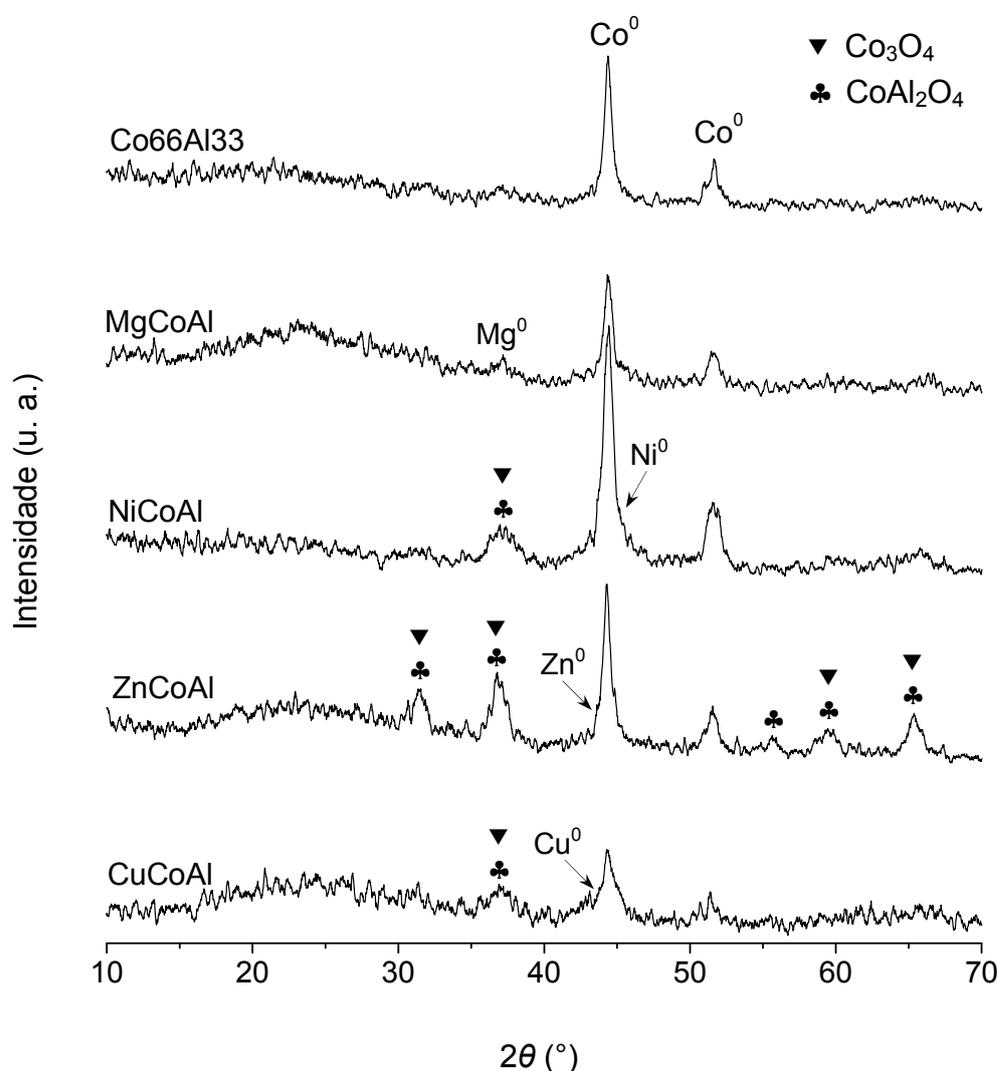


Figura 3.12: Análises de DRX de amostras reduzidas dos catalisadores contendo um terceiro metal

Nos difratogramas da Figura 3.12, as fases de Co metálico em $2\theta = 44,2^\circ$ e $51,5^\circ$ estão presentes em todas as amostras, porém com menor intensidade no caso da amostra que contém Cu. Foram identificados os seguintes metais adicionados nos respectivos ângulos de difração característicos: Mg^0 ($36,6^\circ$), Ni^0 ($44,5^\circ$), Zn^0

($43,3^\circ$) e Cu^0 ($43,3^\circ$). Percebe-se que os difratogramas são muito diferentes entre as amostras, diferentemente do observado no difratograma dos óxidos (Figura 3.10), o que demonstra que a adição dos metais afetou a redutibilidade dos catalisadores. As amostras NiCoAl e principalmente ZnCoAl apresentam ainda picos correspondentes às fases óxidas não reduzidas. Embora a amostra ZnCoAl tenha apresentado um perfil de redução semelhante ao da amostra de referência (Figura 3.11), percebe-se que a redução não ocorreu por completo, indicando a presença de muitas fases de óxidos que estavam presentes na amostra calcinada. Além disso, as amostras contendo Mg, Zn e Cu indicaram a presença de uma fase amorfa não identificada, entre 15° e 35° . No geral, a adição de Mg foi a que menos afetou a redutibilidade do catalisador, praticamente não havendo indícios de fases não reduzidas.

As estimativas do tamanho das partículas de Co^0 , determinadas a partir da equação de Scherrer, usando o pico ocorrido em $2\theta = 44,2^\circ$, são apresentadas na Tabela 3.9. Nota-se que o tamanho das partículas metálicas das amostras contendo Mg e Ni ficou próximo do valor obtido para a amostra de referência. No entanto, devido ao erro embutido nesta determinação (principalmente pela coincidência de outras fases como Ni^0 e óxidos remanescentes) não se pode assumir diferenças no tamanho de partícula metálica destas três amostras. Já para as amostras contendo Zn e Cu, os valores estão mais distantes, podendo-se assumir que possuem tamanho de partícula metálica de fato diferente da amostra Co66Al33.

Tabela 3.9: Tamanho estimado das partículas metálicas dos catalisadores contendo um terceiro metal

Catalisador	Diâmetro das partículas metálicas (nm)
Co66Al33	34
MgCoAl	28
NiCoAl	32
ZnCoAl	44
CuCoAl	20

3.2.2 Testes de atividade

Assim como nos ensaios catalíticos da primeira série de catalisadores, os primeiros testes para esta série foram realizados com elevação da temperatura reacional, a uma taxa de 2°C/min, de 500°C a 750°C. Os resultados podem ser vistos na Figura 3.13.

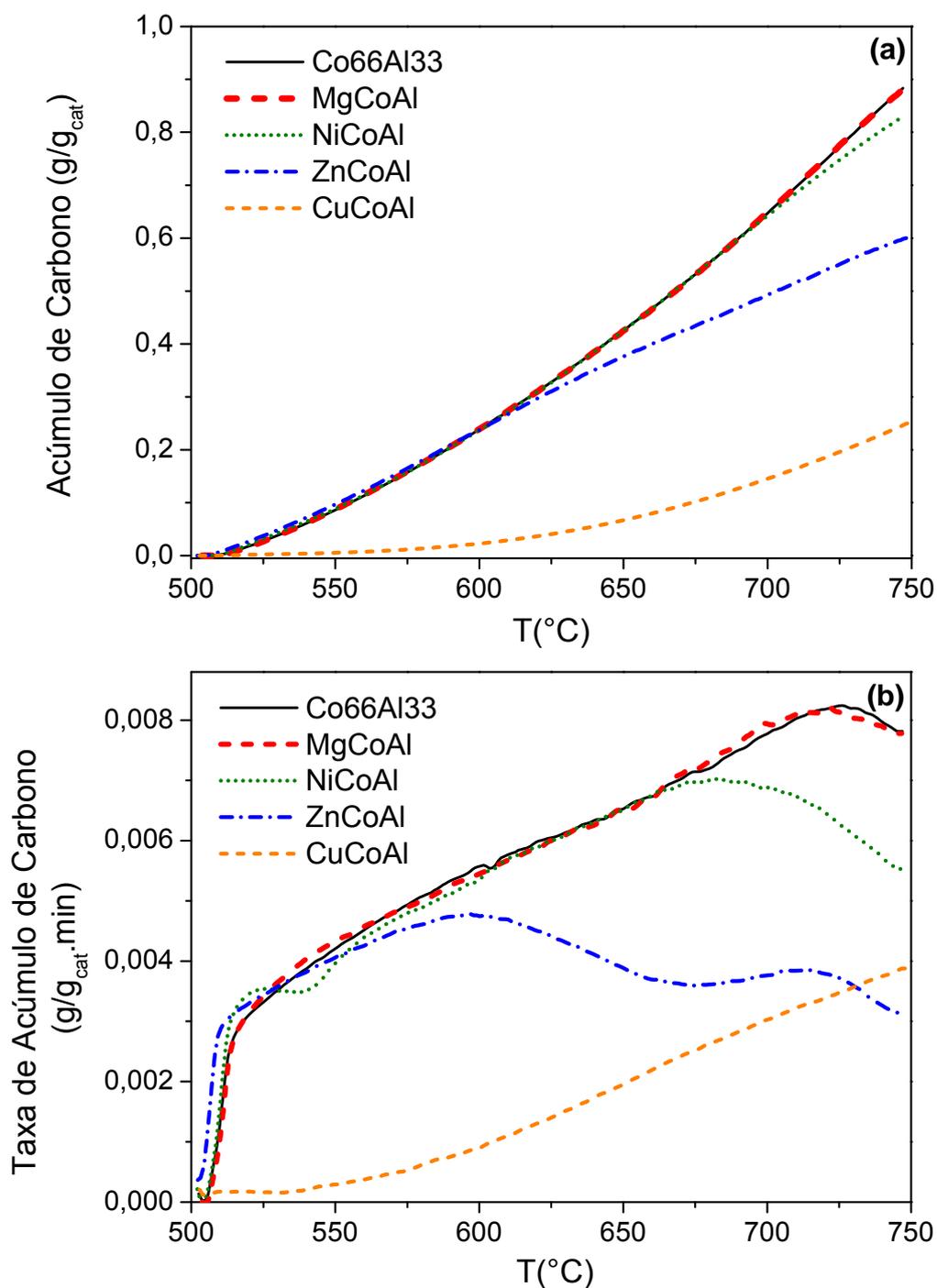


Figura 3.13: Desempenho de catalisadores contendo um terceiro metal em reações com elevação da temperatura (2°C/min): a) Massa de carbono acumulado; b) Taxa de acúmulo de carbono

O primeiro ponto a ser destacado, na Figura 3.13-a, é o fato de que a adição de outros metais não melhorou o desempenho do catalisador Co66Al33, sendo que, no melhor dos casos, o catalisador contendo Mg no máximo atingiu desempenho semelhante ao do catalisador de referência (Co66Al33). O catalisador contendo Ni também teve desempenho próximo à amostra de referência. A adição de Zn diminuiu o desempenho do catalisador acima de 600°C, enquanto que a adição de Cu prejudicou consideravelmente seu desempenho durante todo o teste.

Analisando a taxa de reação (Figura 3.13-b), percebe-se que o comportamento das amostras de referência e MgCoAl foi bastante semelhante, inclusive começando a desativar praticamente à mesma temperatura. Esta semelhança tem ligação com o fato de a adição de Mg praticamente não ter alterado a redutibilidade do catalisador, como mostrado pelas análises de TPR e DRX. A taxa de reação do catalisador contendo Ni manteve valores próximos ao dos dois anteriores, até 675°C, quando se inicia um processo de desativação, indicando maior suscetibilidade do Ni aos efeitos da sinterização. Embora a adição de Mg e Ni tenha aumentado a área específica e proporcionado um tamanho de partícula metálica similar, não se observou melhora no desempenho catalítico. A amostra contendo Zn, embora tendo mostrado boa atividade em temperaturas mais baixas (500-600°C), sofre queda em temperaturas mais elevadas. O maior tamanho de partícula metálica e a menor redutibilidade podem ter sido a causa do desempenho inferior deste catalisador.

O caso da adição de Cu é mais drástico e o fraco desempenho deste catalisador pode estar relacionado à alta temperatura de redução empregada. A análise de TPR para esta amostra (Figura 3.11) indica temperaturas de redução bem inferiores aos outros catalisadores, já que o CuO reduz a 250°C. Além disso, é notável a influência da presença do Cu na diminuição da temperatura da redução do cobalto. A análise de DRX (Figura 3.12) comprova que a adição de Cu prejudicou seriamente a formação da fase ativa de Co, o que inevitavelmente se refletiu no baixo desempenho apresentado por esta amostra.

Apesar da dificuldade de encontrar na literatura resultados para comparação, devido à diferença na forma de execução dos testes, foi encontrado um estudo com catalisadores Zn-Co-Al realizado por BENITO et al. (2009). Nesse trabalho, o

catalisador foi preparado por coprecipitação com uma razão Zn/Co/Al igual a 25/25/50. Os testes foram feitos em termobalança com alimentação de 5%CH₄, 2%H₂ e 93%N₂, a temperatura constante de 625°C. Foi atingida uma taxa máxima de deposição de carbono de 0,0027 g/g_{cat}.min, sendo que o catalisador contendo Zn do presente trabalho atingiu taxa igual a 0,0044 g/g_{cat}.min, nesta mesma temperatura.

O aspecto da superfície dos catalisadores após os testes catalíticos pode ser visto na Figura 3.14.

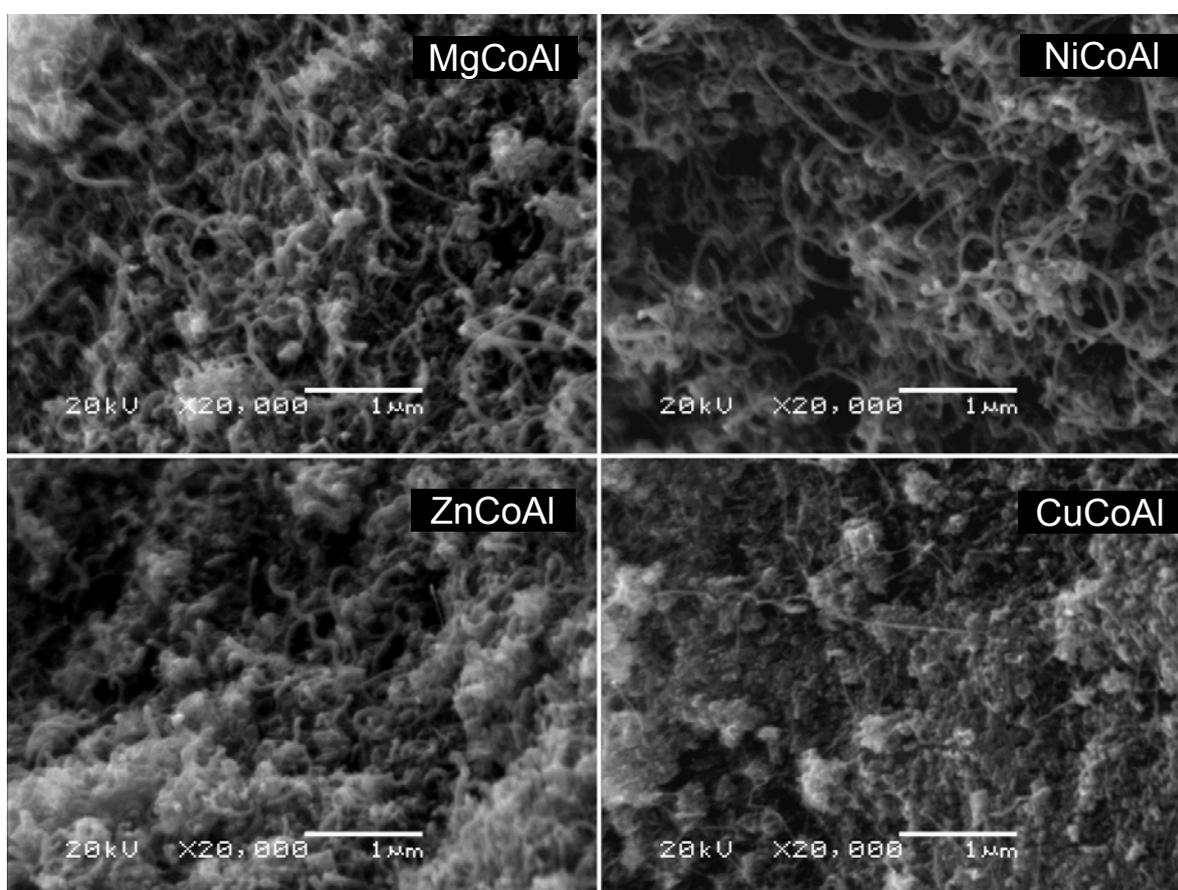


Figura 3.14: Imagens de MEV para os catalisadores contendo um terceiro metal, usados em reações com taxa de aquecimento de 2°C/min

Pode-se notar, pela Figura 3.14, que houve maior formação de filamentos por parte das amostras contendo Mg e Ni, o que provavelmente colaborou para a manutenção da atividade. O catalisador ZnCoAl formou menos filamentos que as amostras contendo Mg ou Ni, formando muitos aglomerados de carbono, o que pode ter contribuído para a perda de atividade apresentada a partir de 600°C. O caso do

catalisador contendo Cu é mais drástico, com pouquíssimos filamentos formados, em concordância com o fraco desempenho catalítico.

Levando-se em conta, ainda, o baixo desempenho do catalisador CuCoAl, realizou-se um novo teste com o objetivo de verificar se a diminuição da temperatura de redução melhoraria o seu desempenho. Desta vez, a ativação foi feita a 500°C, de acordo com o que indicou a análise de TPR dessa amostra. O resultado pode ser visto na Figura 3.15.

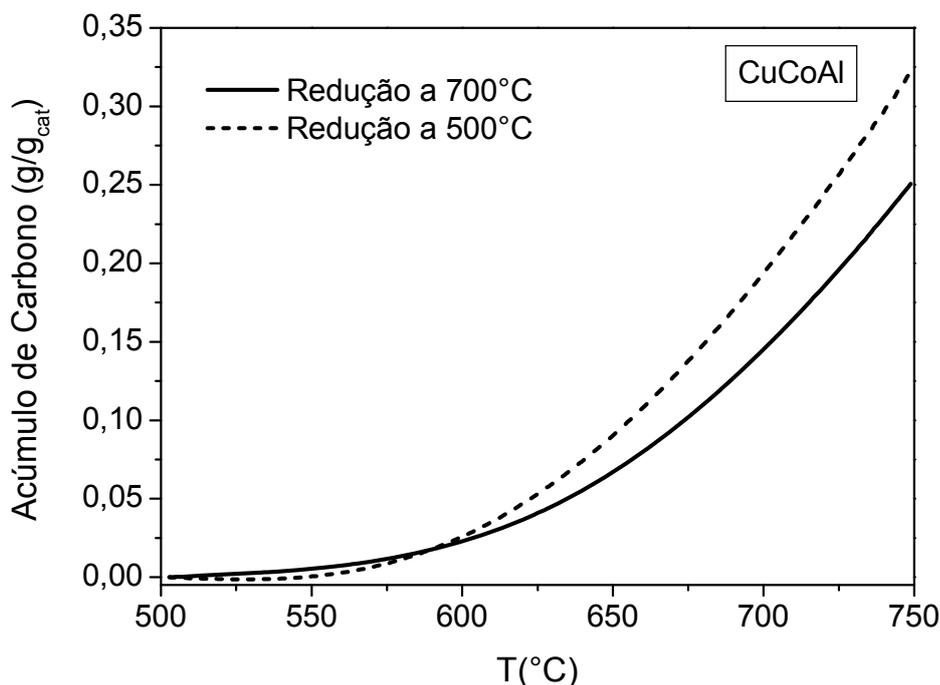


Figura 3.15: Efeito da temperatura de redução no desempenho do catalisador CuCoAl, em reação com taxa de aquecimento de 2°C/min

Como pode ser observado na Figura 3.15, a mudança da temperatura de redução para 500°C não causou melhora significativa no desempenho do catalisador contendo Cu. Pode-se concluir que o Cu não é bom aditivo para catalisadores à base de cobalto, como foi bom para catalisadores à base de Ni estudados por PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004).

Para realização dos testes com temperatura fixa, foram selecionados somente os catalisadores mais ativos, no caso Co66Al33, MgCoAl e NiCoAl. Os resultados destes testes podem ser vistos na Figura 3.16.

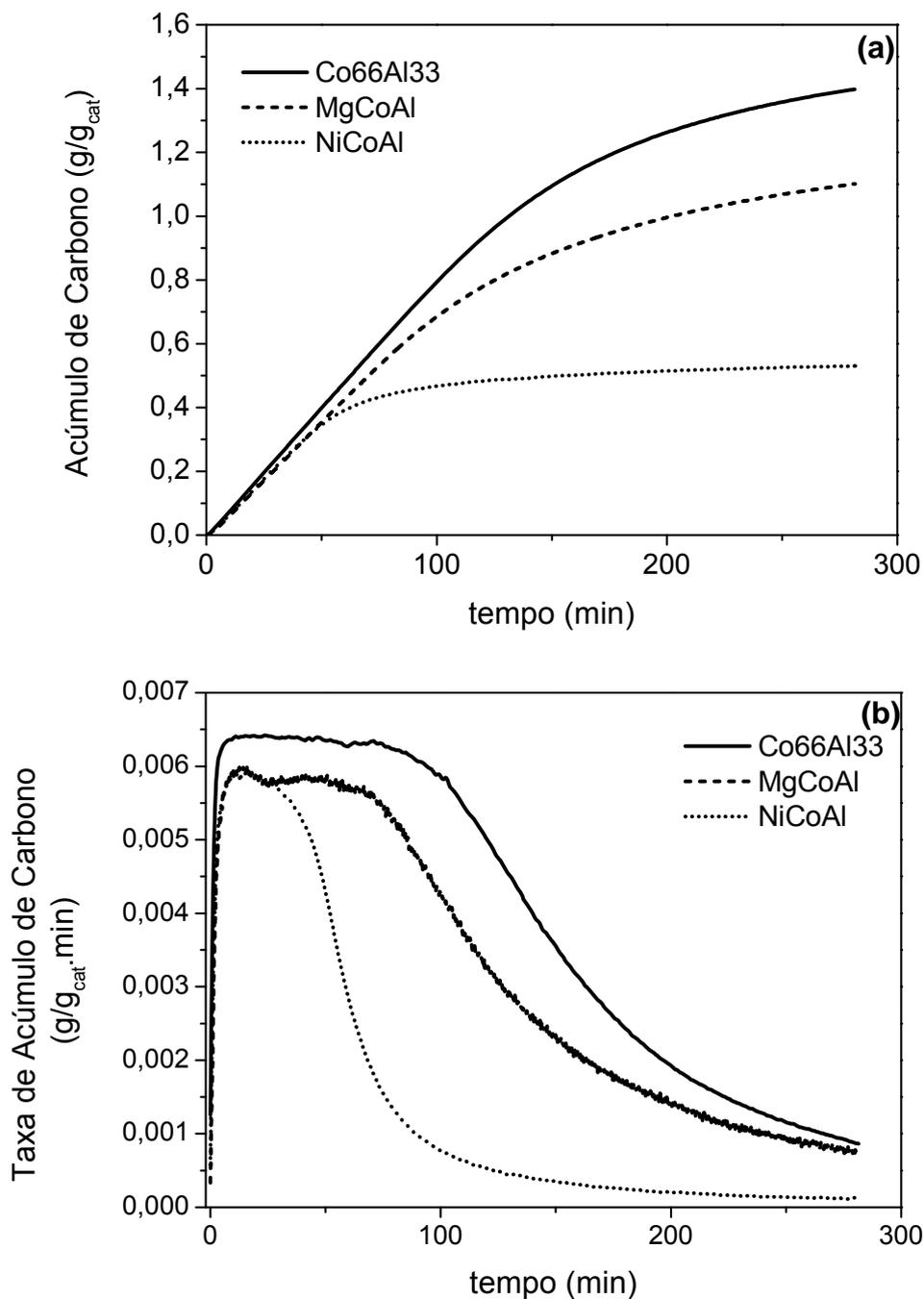


Figura 3.16: Desempenho de catalisadores contendo um terceiro metal em reação a 700°C:
a) Massa de carbono acumulado; b) Taxa de acúmulo de carbono

Nos testes a 700°C, ficou confirmado que a adição de outros metais bivalentes não melhorou o desempenho do catalisador à base de Co-Al. Pela Figura 3.16-a, pode-se ver inclusive, que o catalisador de referência (Co66Al33) apresentou rendimento significativamente superior às amostras dopadas, sendo que, ao final do teste, a quantidade total de carbono produzida pelo catalisador de referência foi 27%

maior que a produzida pelo catalisador contendo Mg e 164% maior do que a produzida pelo catalisador contendo Ni.

A taxa de reação (Figura 3.16-b) mostra que além de o catalisador de referência ser mais ativo, é também mais estável, mantendo a atividade por mais tempo (em torno de 100 minutos). O catalisador MgCoAl apresentou atividade e estabilidade inferiores, mas o comportamento da taxa de reação foi semelhante ao da amostra de referência. Por fim, a atividade do catalisador contendo Ni teve forte queda logo aos 30 minutos de reação. Isto não foi uma surpresa, visto que no teste anterior, este catalisador já se encontrava num processo de desativação nesta temperatura, indicando que esta amostra é mais sensível à sinterização.

Da mesma forma que para as amostras à base somente de Co e Al, a Figura 3.16-b mostra que ocorreu uma forte queda na atividade das amostras contendo um terceiro metal, após certo tempo de reação a 700°C. Neste caso, também muito provavelmente pela sinterização das partículas metálicas somada à alta deposição de coque que encapsula os sítios ativos, causando severas perdas de área metálica disponível. A taxa de reação a 700°C é bastante elevada, o que representa altas taxas de deposição de carbono. Sendo assim, o encapsulamento ocorre porque a taxa de deposição de carbono sobre a superfície exposta dos sítios é maior que a velocidade de difusão dos átomos de carbono para formação de filamentos (NUERNBERG et al., 2008).

De uma forma geral, esperava-se que a adição de Mg e Ni pudesse trazer alguma melhora ao catalisador. Esperava-se que a adição de Mg traria melhorias na estabilidade do catalisador, o que não ocorreu. No entanto, o fato de o desempenho da amostra MgCoAl ter atingido desempenho quase idêntico ao catalisador de referência, nos testes com elevação da temperatura, pode ser encarado como um bom resultado, uma vez que este catalisador possui menor quantidade de metal ativo (Co). Visando aumentar a atividade, foi adicionado Ni, posto que este metal é bastante ativo para esta reação. Entretanto, este catalisador não ultrapassou a atividade da amostra de referência e sofreu mais com a desativação. A combinação deste metal com o cobalto levou à formação de óxidos não totalmente redutíveis nas condições empregadas, o que pode ter influenciado o seu desempenho.

Portanto, a substituição de parte do teor de cobalto pelos metais bivalentes utilizados não trouxe benefícios ao catalisador à base de Co e Al, seja em termos de atividade ou de estabilidade. Sendo assim, utilizou-se a amostra Co66Al33 para os testes seguintes, que envolvem reações sem pré-ativação do catalisador.

3.3 Influência da forma de ativação

Os ensaios catalíticos, realizados com a amostra Co66Al33, foram feitos com a intenção de avaliar a influência da temperatura de reação e da forma de ativação do catalisador. Testes sem a etapa de ativação com hidrogênio foram denominados “autoativados”, pois o próprio metano tem a função de reduzir os óxidos metálicos. Os testes com e sem pré-ativação do catalisador foram conduzidos à temperatura constante, a 500, 550, 600, 650 e 700°C. Os resultados comparativos podem ser contemplados nas Figuras 3.17 e 3.18.

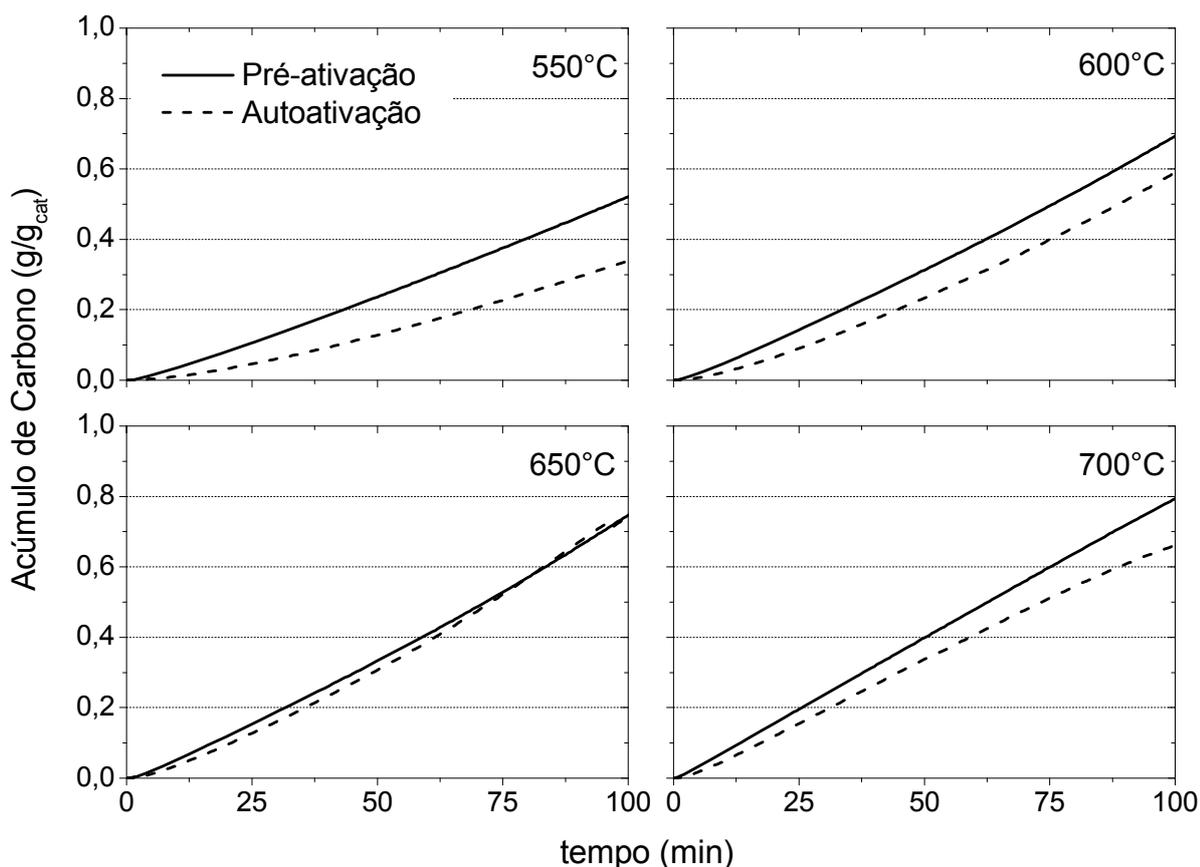


Figura 3.17: Efeito da forma de ativação na quantidade de carbono depositado, para o catalisador Co66Al33, em reações com pré-ativação (—) ou com autoativação (- - -)

Analisando a Figura 3.17, pode-se observar que o catalisador pré-ativado apresenta melhor desempenho nas reações a 550, 600 e 700°C. No entanto, na

reação a 650°C, a amostra autoativada teve praticamente o mesmo desempenho da amostra pré-ativada. Este é um fato bastante interessante, que poderia ser vantajoso economicamente para produção em larga escala, uma vez que a etapa de pré-ativação não seria necessária.

O comportamento da taxa de reação (Figura 3.18) também é afetado pela forma de ativação. Pode-se observar que quando a amostra foi pré-ativada, apresenta uma taxa inicial significativamente maior que a autoativada. Isto é perfeitamente plausível, uma vez que os sítios já estão ativos para a reação, ao contrário da amostra autoativada, que vai sendo reduzida ao longo da reação, consumindo parte do metano para isso.

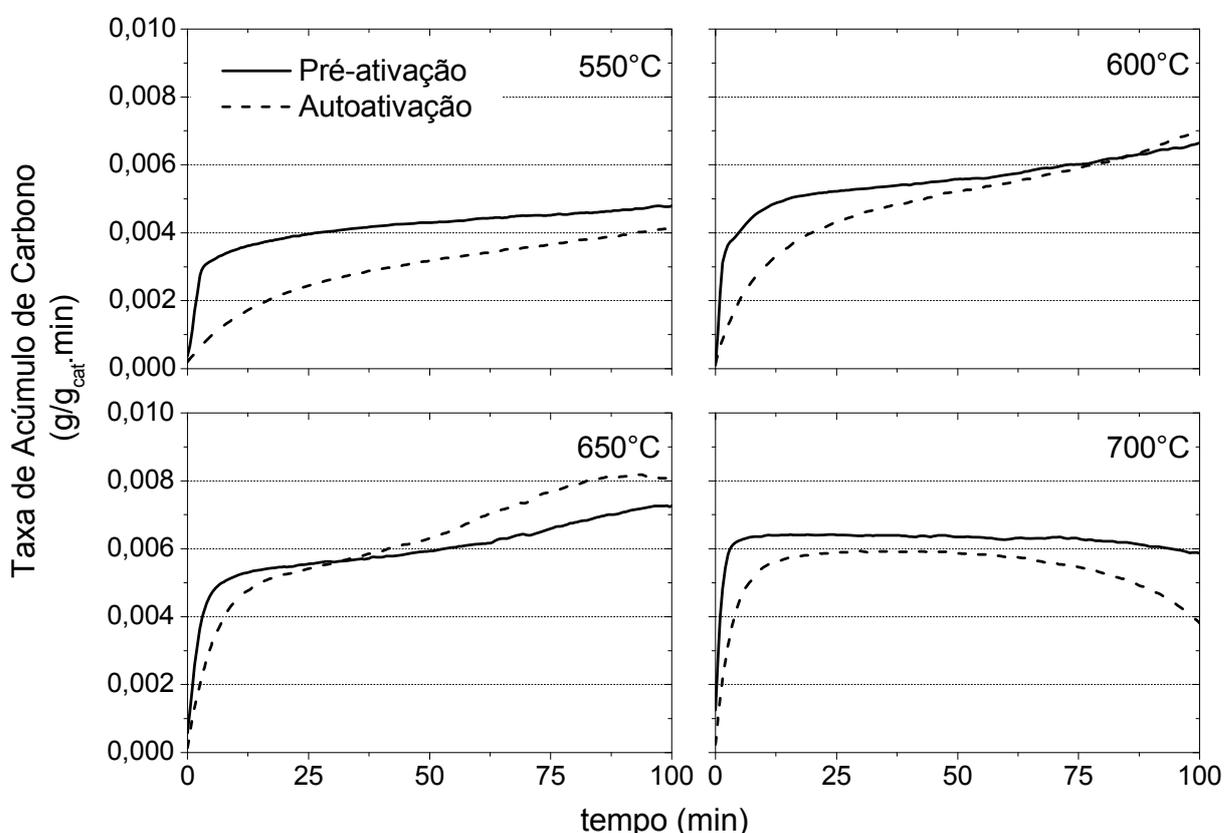


Figura 3.18: Efeito da forma de ativação na taxa de acúmulo de carbono, para o catalisador Co66Al33, em reações com pré-ativação (—) ou com autoativação (- - -)

Pode-se observar também, que a taxa de reação das amostras autoativadas aumentam com o tempo, diferentemente das amostras pré-ativadas, exceto a 700°C. Outro fato a ser destacado é que, na reação a 650°C, a atividade da amostra autoativada torna-se maior que a da amostra pré-ativada. Este é um indicativo da importância das condições de pré-ativação empregadas no processo. Nas reações a 700°C, o catalisador autoativado começa a perder atividade mais cedo que o

catalisador pré-ativado, indicando que a autoativação afeta a estabilidade do catalisador para temperaturas de reação elevadas.

O efeito da temperatura na taxa de reação pode ser visto na Figura 3.19, para reações com pré-ativação do catalisador e na Figura 3.20, para reações com amostras autoativadas com metano.

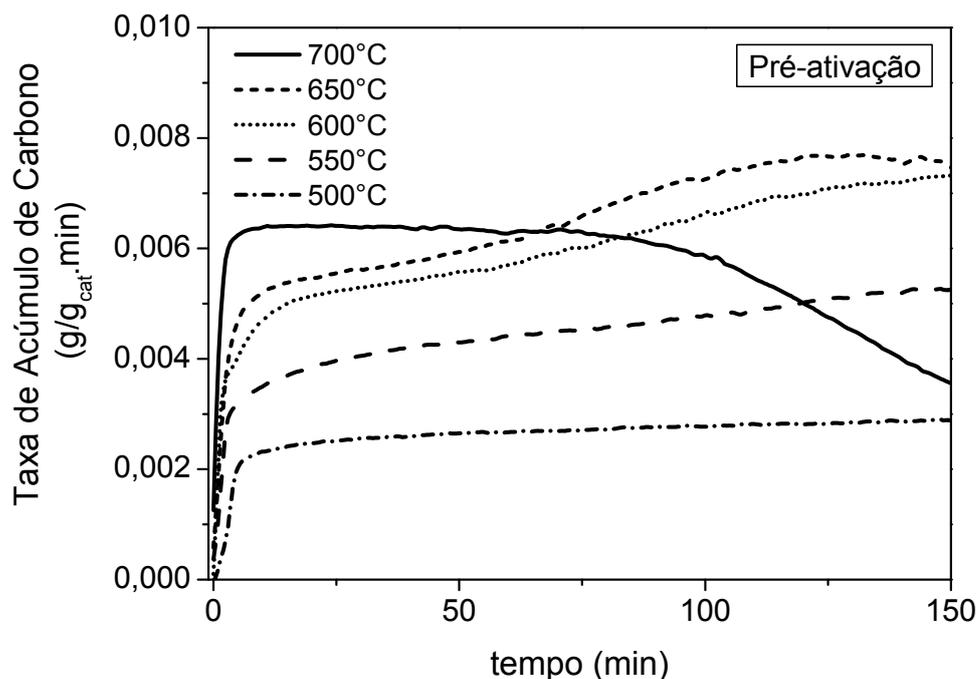


Figura 3.19: Efeito da temperatura de reação na taxa de acúmulo de carbono para a amostra Co66Al33 pré-ativada

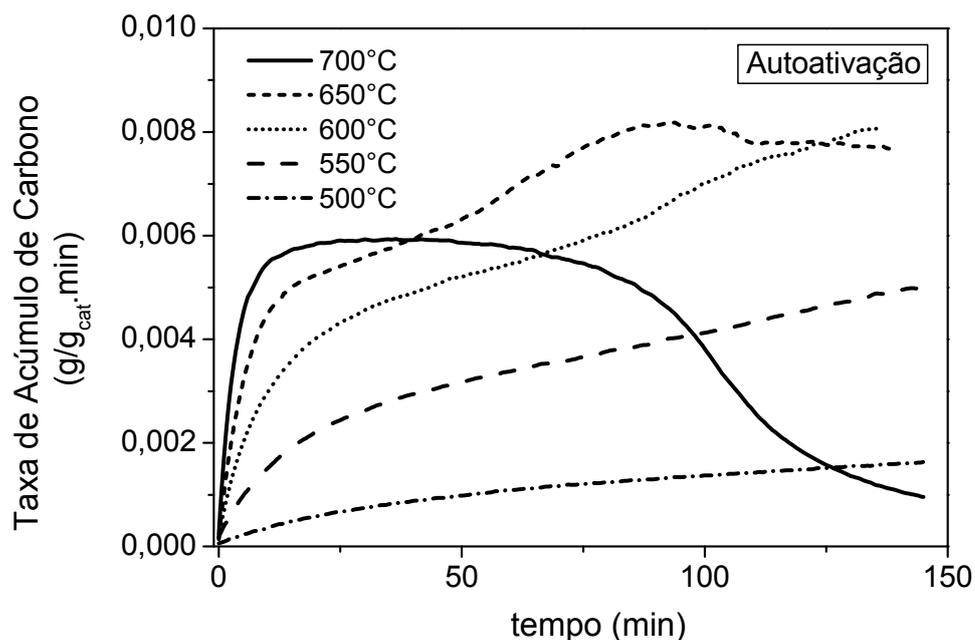
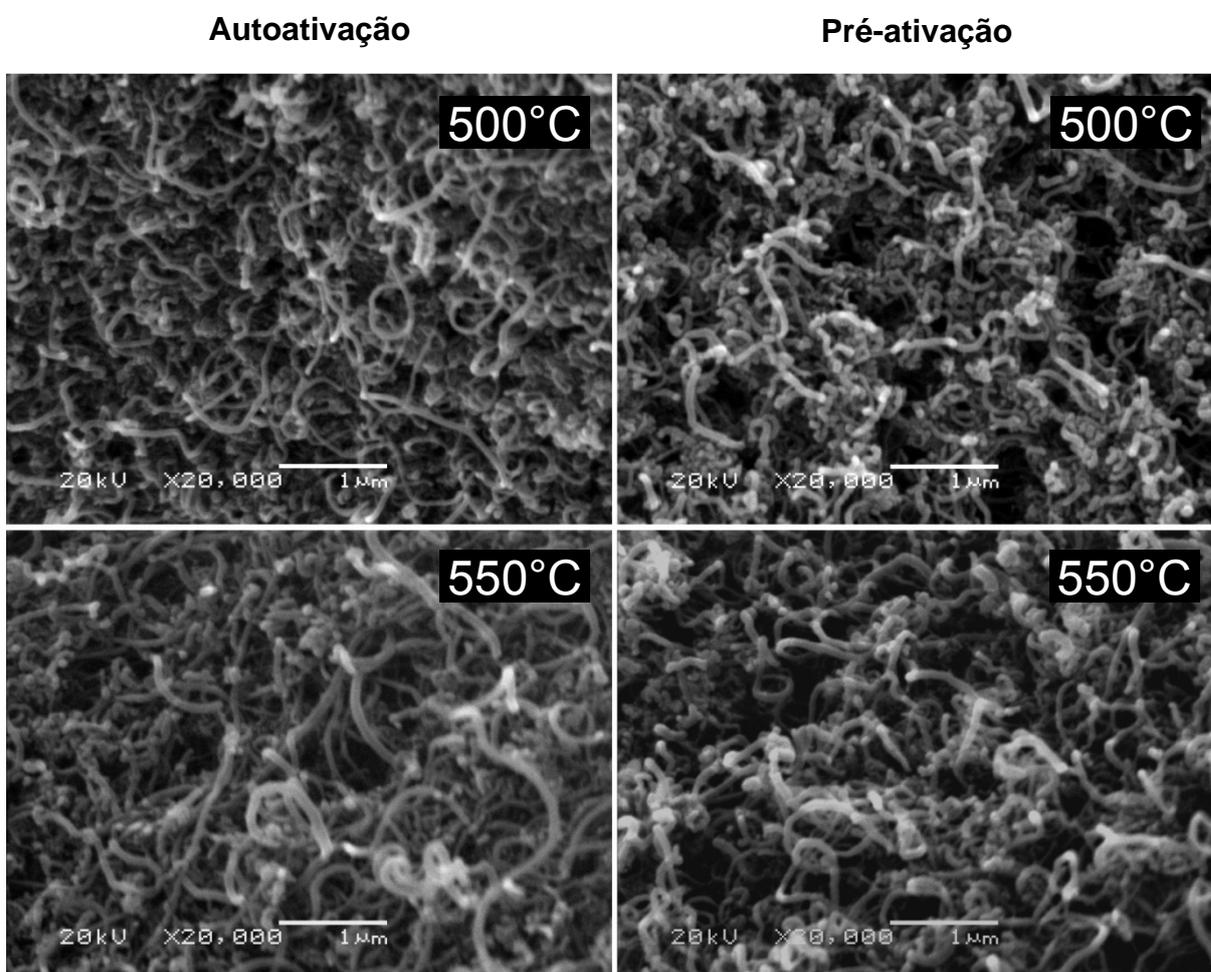


Figura 3.20: Efeito da temperatura de reação na taxa de acúmulo de carbono para a amostra Co66Al33 autoativada

Observando as Figuras 3.19 e 3.20, pode-se notar que maiores temperaturas de reação implicam em maiores taxas, tanto para as amostras pré-ativadas quanto para as autoativadas, o que está de acordo com o fato de a reação ser endotérmica. No entanto, a 700°C, a taxa de reação mantém-se maior que a das demais temperaturas até certo tempo, quando começa a decair, evidenciando forte desativação em um curto período de tempo. Outro fato que merece destaque é a pequena diferença entre os valores das taxas a 600°C e 650°C, para as amostras pré-ativadas, sendo que esta diferença é maior para as amostras autoativadas.

Embora no teste a 650°C, o catalisador autoativado tenha apresentado desempenho semelhante ao pré-ativado, começou a sofrer desativação após 100 minutos, diferentemente do teste com pré-ativação.

A Figura 3.21 apresenta as imagens de microscopia das amostras do catalisador Co66Al33 após os testes de atividade realizados com temperatura fixa, sem e com pré-ativação.



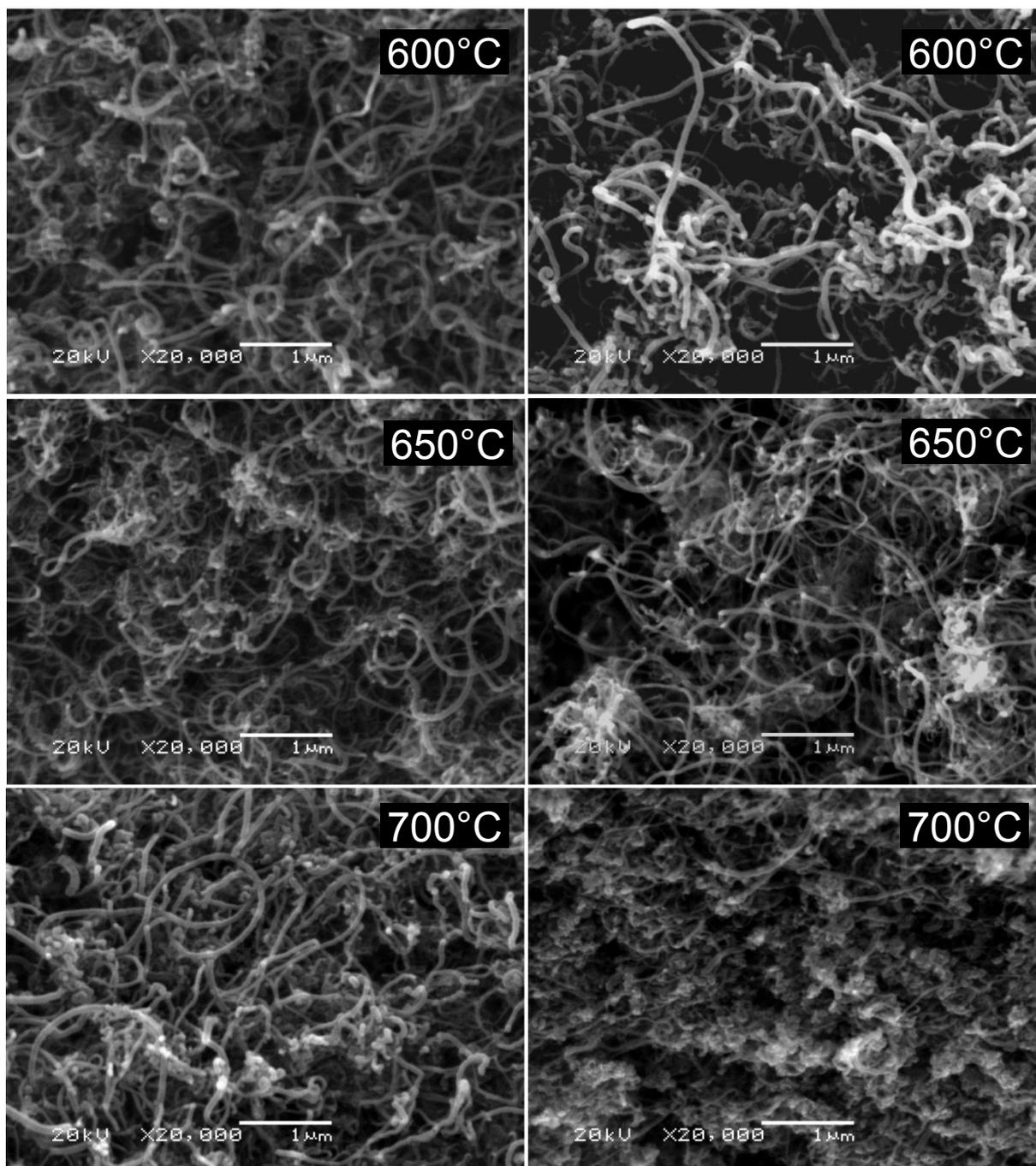


Figura 3.21: Imagens de MEV para amostras do catalisador Co₆₆Al₃₃, usadas em reações isotérmicas

As imagens da Figura 3.21 serão analisadas primeiramente em relação à temperatura de reação e após, em relação ao modo de ativação do catalisador.

Para os catalisadores autoativados, a influência da temperatura de reação sobre a formação de filamentos indica que 650°C é a temperatura mais adequada para a obtenção de nanotubos uniformes e com menor diâmetro. Acima desta temperatura observa-se um aumento drástico no diâmetro dos filamentos,

indicando uma possível sinterização da fase ativa. Para temperaturas menores que 650°C ainda há formação de filamentos de carbono porém de menor qualidade, isto é, com diâmetro variável e pouco uniformes, o que pode estar relacionado ao fato de nestas temperaturas estar ocorrendo ainda o crescimento e a formação das partículas metálicas.

Quanto à influência da forma de ativação, considerando as temperaturas de 500°C e 600°C percebe-se que as amostras autoativadas produziram filamentos com menor diâmetro que as amostras pré-ativadas. A temperatura em que se percebe a maior influência da forma de ativação é 700°C, uma vez que aparentemente a amostra pré-ativada apresenta outra forma de carbono além dos nanotubos. Estes resultados indicam que a reação conduzida com catalisadores autoativados permite obter nanotubos de maior qualidade.

É interessante destacar que a extremidade de alguns filamentos aparece em um tom mais claro que o restante da estrutura, podendo-se tratar da partícula metálica que é arrancada da superfície do catalisador e carregada pelo nanotubo em crescimento. Por outro lado, quando a partícula metálica é simplesmente encapsulada pelo carbono, ocorre a formação de aglomerados. Observa-se que os aglomerados estão mais presentes nas amostras pré-ativadas do que nas autoativadas. Isto provavelmente se deve à alta temperatura de redução empregada (700°C), que pode ter agravado o problema da sinterização e, conseqüentemente, levando a um maior grau de aglomeração.

3.4 TPO dos catalisadores após a reação

As análises de TPO permitem determinar o tipo de carbono depositado sobre o catalisador, através das temperaturas de oxidação observadas. As estruturas mais fracas, como carbono amorfo, oxidam a uma temperatura menor do que os nanotubos de parede simples (SWNT) que, por sua vez, oxidam a uma temperatura menor do que os nanotubos de paredes múltiplas (MWNT).

No que diz respeito aos picos de oxidação, referências da literatura (KITIYANAN et al., 2000; HERRERA e RESASCO, 2003) indicam que temperaturas de oxidação abaixo de 400°C são referentes a carbono amorfo. Até 510°C correspondem a nanotubos de parede simples. Para temperaturas acima disso,

trata-se de nanotubos com maior número de paredes, sendo tanto maior a temperatura de oxidação quanto maior o número de paredes possuem os nanotubos formados (MACHADO, 2007).

A Figura 3.22 apresenta as análises de TPO para os catalisadores contendo somente cobalto e alumínio, usados nas reações com taxa de aquecimento de 2°C/min. A Figura 3.22-a mostra a variação de massa, onde se percebe que antes de ocorrer a oxidação do carbono (representada pela queda de massa) ocorre um aumento de massa, para as três amostras. Isto se deve à oxidação dos sítios metálicos ainda presentes no catalisador. Observando a Figura 3.22-b, nota-se que o pico de oxidação que ocorre em torno de 430°C, encontra-se na faixa entre a oxidação dos sítios metálicos e a oxidação do carbono, podendo também estar relacionado a carbono amorfo. Já o pico que ocorreu entre 450°C e 470°C, pode ser relacionado à oxidação de nanotubos de parede simples. Ainda na Figura 3.22-b, pode-se notar o comportamento semelhante das curvas nas amostras Co66Al33 e Co75Al25. Já a curva da amostra Co50Al50 teve um comportamento bem diferente das outras duas amostras, apresentando os dois picos mais próximos e de menor intensidade. Fica evidente que esta amostra apresenta uma menor quantidade de fase metálica após a reação, caracterizado pelo menor ganho de massa correspondente à oxidação do metal.

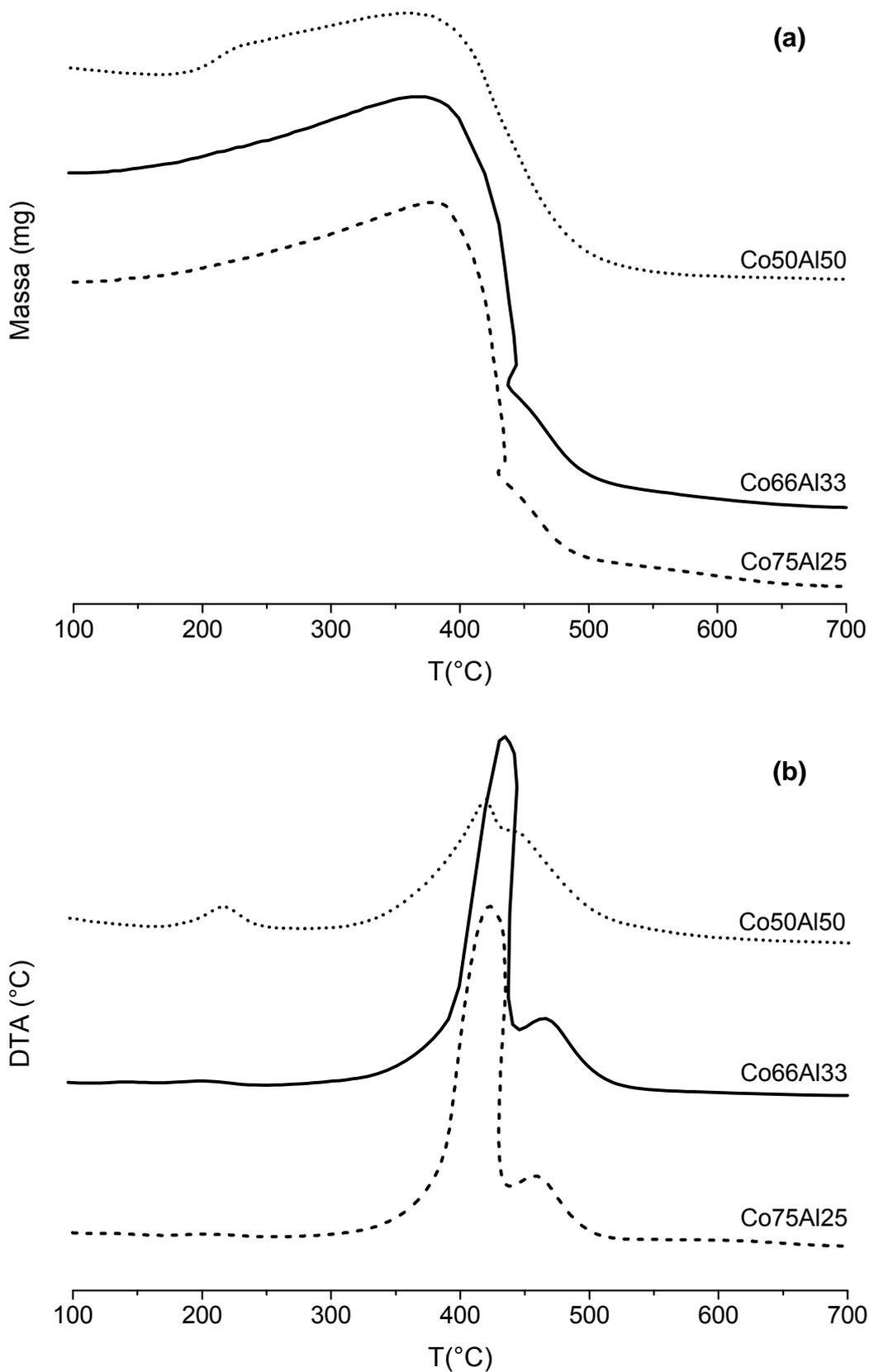


Figura 3.22: Análises de TPO para os catalisadores contendo somente Co e Al, usados em reações com taxa de aquecimento de 2°C/min: a) Variação da massa; b) Sinal da DTA

A Figura 3.23 mostra as análises de TPO para as amostras contendo um terceiro metal em comparação com a amostra de referência.

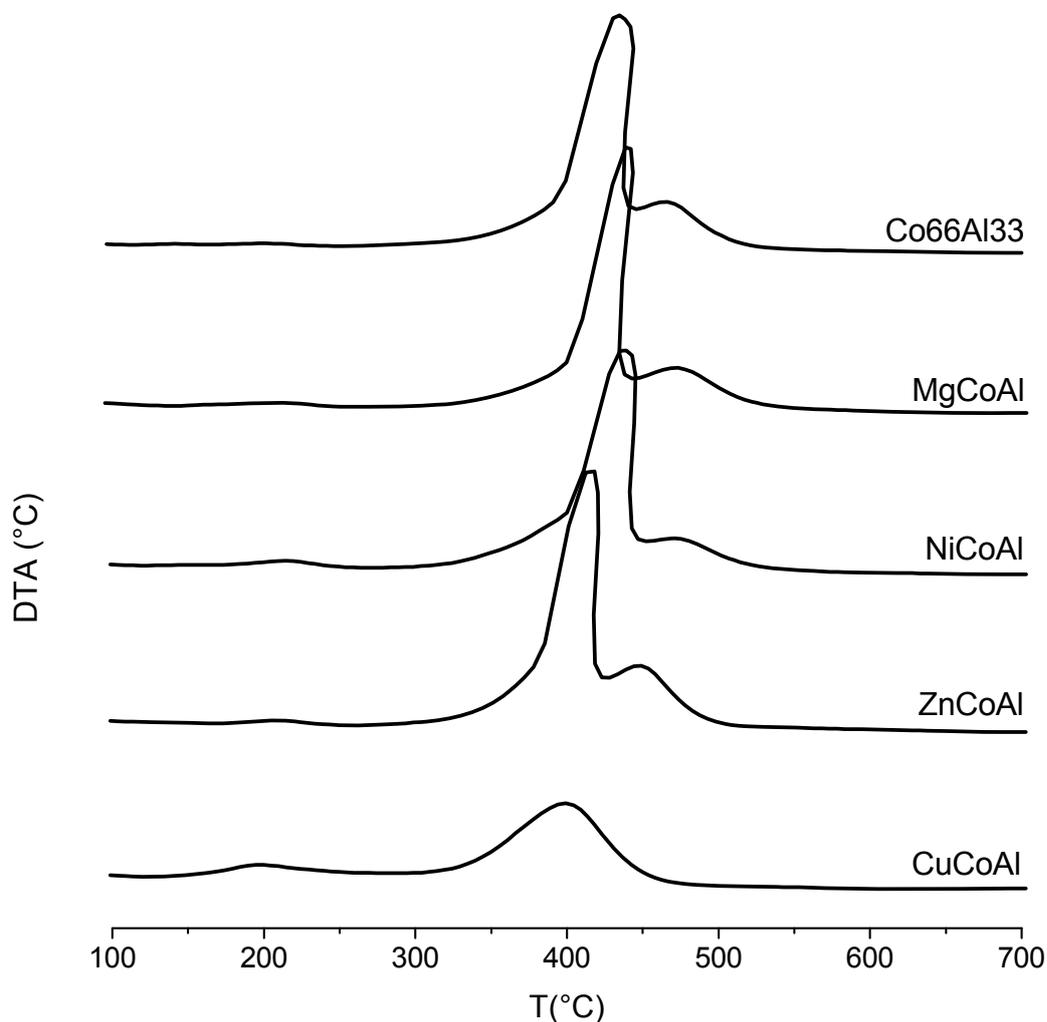


Figura 3.23: Análises de TPO para os catalisadores contendo um terceiro metal, usados em reações com taxa de aquecimento de 2°C/min

Na Figura 3.23, nota-se a presença de dois picos de oxidação para as amostras contendo Mg, Ni, e Zn. O primeiro pico, que ocorre entre 418°C e 439°C, novamente encontra-se na faixa entre a oxidação dos metais e a oxidação do carbono e, da mesma forma que para as amostras contendo somente Co e Al, pode-se tratar de carbono amorfo. Já o segundo pico, entre 450°C e 473°C pode ser relacionado à oxidação de nanotubos de parede simples. A adição de um terceiro metal praticamente não causou mudanças nas posições dos picos, exceto para o Cu. O catalisador contendo Cu apresenta somente um pico mais largo, centrado em 400°C, onde aparentemente os dois picos encontram-se sobrepostos. Para esta

amostra, a quantidade de carbono formado foi muito menor, em virtude da baixa atividade tratando-se essencialmente de carbono amorfo.

Por fim, as análises de TPO para as amostras de catalisador Co66Al33 usadas em reações isotérmicas, com e sem pré-ativação, são apresentadas na Figura 3.24.

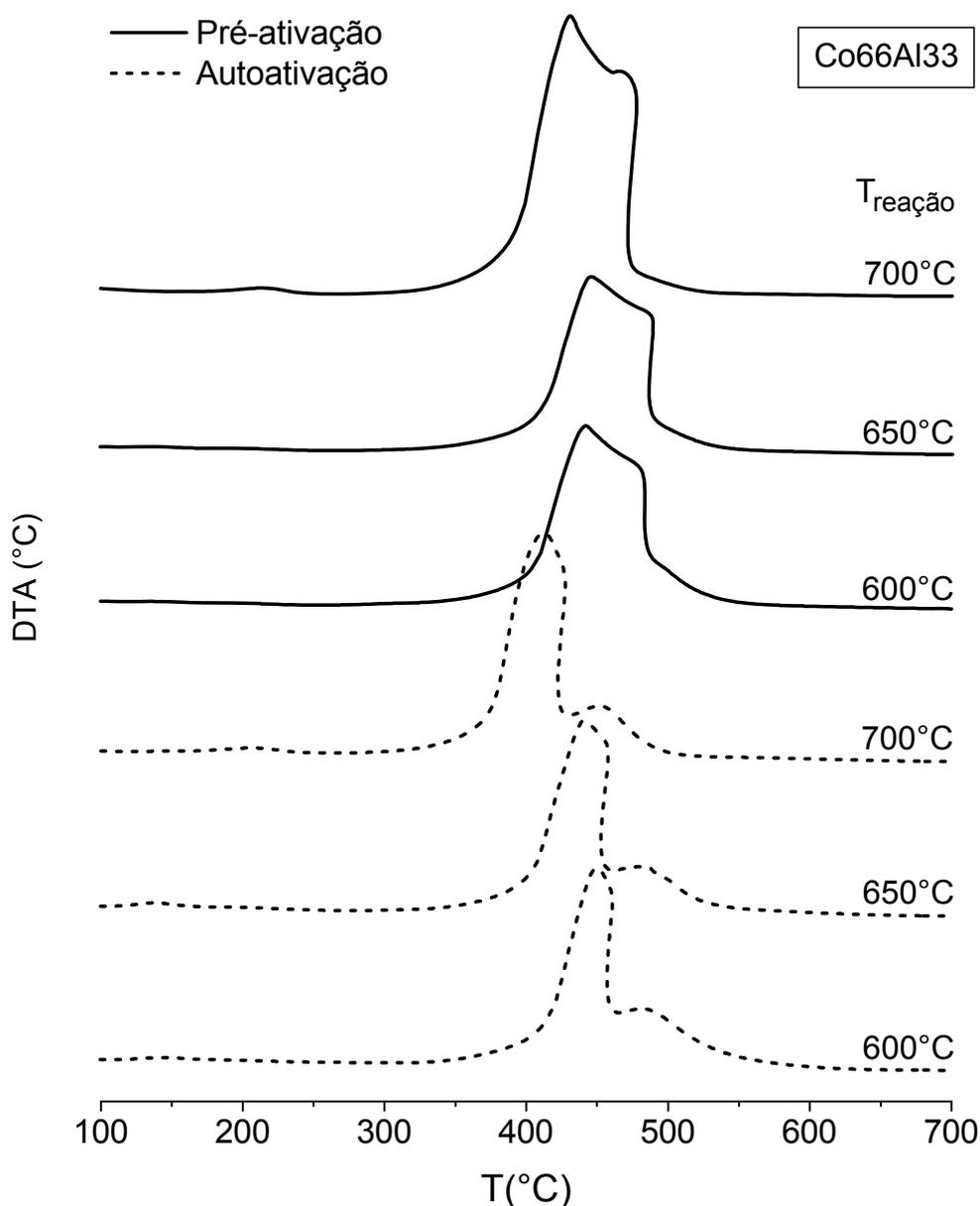


Figura 3.24: Análises de TPO para amostras do catalisador Co66Al33, usadas em reações com pré-ativação (—) ou com autoativação (- -)

Primeiramente, analisando-se as curvas na Figura 3.24, pode-se notar a influência da forma de ativação. As amostras autoativadas apresentaram dois picos

separados, enquanto nas amostras pré-ativadas, os picos aparecem condensados. Novamente, o primeiro pico encontra-se na faixa entre a oxidação dos metais e a oxidação do carbono. Já no caso do segundo pico, este aparece mais pronunciado nas amostras pré-ativadas, indicando maior formação de SWNT. Outro ponto a ser observado, é que tanto no caso da pré-ativação quanto na autoativação, os picos referentes às reações a 700°C ocorreram a uma temperatura mais baixa que a 650°C e 600°C.

Conclusões e Sugestões

O objetivo deste trabalho foi testar o desempenho de catalisadores coprecipitados à base de cobalto e alumínio na reação de decomposição catalítica do metano (DCM), determinando a composição mais ativa e mais estável, visando à produção de hidrogênio e nanotubos de carbono.

Primeiramente, estudou-se a atividade dos catalisadores na DCM para produção de hidrogênio. Nos primeiros testes, com catalisadores contendo somente cobalto e alumínio, a amostra Co66Al33 foi a que se mostrou mais ativa e mais estável. Em seguida, verificou-se que a substituição de parte do teor de cobalto da amostra Co66Al33 por outros metais bivalentes (Mg, Ni, Zn ou Cu) não causou aumento na atividade do catalisador. O desempenho mais baixo dos catalisadores em que foi adicionado um terceiro metal tem forte ligação com o fato de esses metais terem modificado a redutibilidade dos óxidos de cobalto, sendo que o metal que menos afetou a redução do catalisador (Mg) foi o que proporcionou resultados mais próximos aos da amostra Co66Al33, na quantidade de carbono produzida. A adição de Zn prejudicou consideravelmente a redução do catalisador, uma vez que a amostra apresentou muitas fases de óxidos não reduzidos. A adição de Cu foi a que mais afetou a redutibilidade do catalisador, causando forte queda no desempenho catalítico. Nos testes de estabilidade, a amostra Co66Al33 foi a que apresentou melhores resultados. Assim, determinou-se que, dentre as amostras estudadas, a composição do catalisador mais ativo e mais estável foi 66,6%_{mol} de cobalto e 33,3%_{mol} de alumínio (Co66Al33).

A caracterização do carbono depositado sobre o catalisador mostrou que todos os catalisadores produziram nanotubos de carbono. As imagens de

microscopia eletrônica por varredura mostraram formação de filamentos mais longos e abundantes na amostra Co50Al50. A amostra contendo Cu apresentou uma menor produção de filamentos. As análises de oxidação a temperatura programada indicaram que os filamentos vistos nas imagens de MEV são nanotubos de carbono de parede simples, devido à temperatura de oxidação que ficou entre 430°C e 470°C. Na maioria das amostras ocorreram dois picos, sendo que o primeiro encontra-se na faixa entre a oxidação dos sítios metálicos e a oxidação do carbono e, o segundo, referente à oxidação de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).

Os testes realizados com o catalisador Co66Al33 mostraram que a forma de ativação afeta o seu desempenho, sendo que o catalisador pré-ativado apresentou melhor desempenho nas reações a 550, 600 e 700°C. No entanto, a 650°C, a amostra autoativada teve desempenho semelhante à pré-ativada, mostrando-se até mais ativa, após certo tempo de reação. Isto seria vantajoso em produções em larga escala, pois seria desnecessária a etapa de pré-ativação no processo. Em termos de produção de nanotubos, as análises de TPO indicaram maior produção de SWNT por parte das amostras pré-ativadas.

Sugere-se, para trabalhos posteriores, a realização de testes catalíticos em reator tubular, a fim de se fazer uma melhor avaliação da estabilidade dos catalisadores.

No caso de o objetivo ser a produção de hidrogênio, seria válido fazer a regeneração do catalisador, realizando ensaios que envolvam ciclos reação-regeneração. No entanto, se o objetivo principal for a produção de nanotubos de carbono, podeira ser realizado um estudo visando sua separação e purificação.

Referências Bibliográficas

- AIELLO, R., FISCUS, J. E., LOYE, H., AMIRIDIS, M. D. **Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration.** Applied Catalysis A: General, v. 192, p. 227-234, 2000
- AMICO, S. C., PEZZIN, S. H., COELHO, L. A. F. **Nanocompósitos de matriz polimérica com nanotubos de carbono.** In: II Mostra CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008
- ARMOR, J. N. **The multiple roles for catalysis in the production of H₂.** Applied Catalysis A: General, v. 176, p. 159-176, 1999
- ASHOK, J., KUMAR, S. N., VENUGOPAL, A. KUMARI, V. D., TRIPATHI, S. SUBRAHMANYAM, M. **CO_x free hydrogen by methane decomposition over activated carbons.** Catalysis Communications, v. 9, p. 164-169, 2008
- 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, v. 17, p. 113-119, 2008
- AVDEEVA, L. B. KOCHUBEY, D. I., SHAIKHUTDINOV, S. K. **Cobalt catalysts of methane decomposition: accumulation of the filamentous carbon.** Applied Catalysis A: General, v. 177, p. 43-51, 1999
- BAI, Z., CHEN, H., LI, B., LI, W. **Catalytic decomposition of methane over activated carbon.** J. Anal. Appl. Pyrolysis, v. 73, p. 335-341, 2005
- BAI, Z., CHEN, H., LI, B., LI, W. **Methane decomposition over Ni loaded activated carbon for hydrogen production and the formation of filamentous carbon.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 32-37, 2007
- BALZARETTI, N. M. **Caracterização de Nanoestruturas de Carbono Através de Espectrometria Raman.** In: II Mostra CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008
- BENITO, P., HERRERO, M., LABAJOS, F.M., RIVES, V., ROYO, C., LATORRE, N., MONZON, A. **Production of carbon nanotubes from methane: use of Co-**

- Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis.** Chemical Engineering Journal, v. 149, p. 455-462, 2009
- BIYIKOGLU, A. **Review of proton exchange membrane fuel cell models.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, p. 1181-1212, 2005
- CHAI, S., ZEIN, S. H. S., MOHAMED, A. R. **The effect of catalyst calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane.** Carbon, v. 45, p. 1535-1541, 2007
- COOK, B. **Introduction to fuel cells and hydrogen technology.** Engineering Science and Education Journal, 2002
- CUNHA, A. F., ORFAO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. **Catalytic decomposition of methane on raney-type catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 348, p. 103-112, 2008
- DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., HOFMANN, M. **The big picture of Raman scattering in carbon nanotubes.** Vibrational Spectroscopy, v. 45, p. 71-81, 2007
- DUPUIS, A. **The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes - a review.** Progress in Materials Science, v. 50, p. 929-961, 2005
- ECHEGOYEN, Y., SUELVES, I. LAZARO, M. J., MOLINER, R., PALACIOS, J. M. **Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature.** Journal of Power Sources, v. 169, p. 150-157, 2007
- FAGHRI, A., GUO, Z. **Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling: Review.** International Journal of Heat and Mass Transfer, v. 48, p. 3891-3920, 2005
- GUIL-LÓPEZ, R., PAROLA, V. La, PENA, M. A., FIERRO, J. L. G. **Hydrogen production via CH₄ pyrolysis: Regeneration of ex-hydrotalcite oxide catalysts.** Catalysis Today, v. 116, p. 289-297, 2006
- GUINER, A. **X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies.** Dover Publications Inc., New York, 1994
- HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. **In situ TPO/Raman to characterize single-walled carbon nanotubes.** Chemical Physics Letters, v. 376, p. 302-309, 2003
- HERRERO, M., BENITO, P., LABAJOS, F. M., RIVES, V. **Nanosize cobalt oxide-containing catalysts obtained through microwave-assisted methods.** Catalysis Today, v. 128, p. 129-137, 2007
- HOLLADAY, J. D., HU, J., KING, D. L., WANG, Y. **An overview of hydrogen production Technologies.** Catalysis Today, v. 139, p. 244-260, 2009

- HONG, K. B., ISMAIL, A. A. B., MAHAYUDDIN, M. E. B., MOHAMED, A. R., ZEIRI, S. H. S. **Production of High Purity Multi-Walled Carbon Nanotubes from Catalytic Decomposition of Methane.** Journal of Natural Gas Chemistry, v. 15, p. 266-270, 2006
- HOTZA D., COSTA J. C. D. **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4915-4935, 2008
- HOU, P., LIU, C., CHENG, H. **Purification of carbon nanotubes.** Carbon, v. 46, p. 2003-2025, 2008
- IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature, v. 6348, p. 56-58, 1991
- INOUE, M., ASAI, K., NAGAYASU, Y., TAKANE, K., IWAMOTO, S., YAGASAKI, E., ISHII, K. **Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600-750°C.** Diamond & Related Materials, v. 17, p. 1471-1475, 2008
- JIANG, Z., YU, J., CHENG, J., XIAO, T., JONES, M. O., HAO, Z., EDWARDS, P. P. **Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites.** Fuel Processing Technology, v. 91, p. 97-102, 2009
- KITIYANAN, B., ALVAREZ, W. E., HARWELL, J. H., RESASCO, D. E. **Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts.** Chemical Physics Letters, v. 317, p. 497-503, 2000
- KONIECZNY, A., MONDAL, K., WILTOWSKI, T., DYDO, P. **Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 264-272, 2008
- KRZYZYNSKI, S., KOZLOWSKI, M. **Activated carbons as catalysts for hydrogen production via methane decomposition.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6172-6177, 2008
- LAUXEN, F., PEREIRA, F., LANSARIN, M., PEREZ-LOPEZ, O. W. **Produção de hidrogênio por decomposição do gás natural sobre catalisadores à base de cobalto.** XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006
- LAZARO, M.J., ECHEGOYEN, Y., SUELVE, I., PALACIOS, J.M. MOLINER, R., **Decomposition of methane over Ni-SiO₂ and Ni-Cu-SiO₂ catalysts: Effect of catalyst preparation method.** Applied Catalysis A: General, v. 329, p. 22-29, 2007
- LI, J., SMITH K. J. **Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 349, p. 116-124, 2008

- MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007
- MONIRUZZMAN, M., WINEY, K. I. **Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes.** *Macromolecules*, v. 39, p. 5194-5205, 2006
- MURADOV, N. Z. **Catalysis of methane decomposition over elemental carbon.** *Catalysis Communications*, v. 2, p. 89-94, 2001
- MURADOV, N. Z., VEZIROGLU, T. N. **“Green” path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. Review.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 6804-6839, 2008
- NEEF, H. J. **International overview of hydrogen and fuel cell research.** *Energy*, v. 34, p. 327-333, 2009
- NUERNBERG, G. B. **Obtenção de H₂ através da decomposição do CH₄ utilizando catalisadores metálicos suportados.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, 2007
- NUERNBERG, G. B., FAJARDO, H. V., MEZALIRA, D. Z., CASARIN, T. J., PROBST, L. F., CARRENO, N. L. **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*, v. 87, p. 1698-1704, 2008
- OUYANG, Y., CONGA, L. M., CHENA, L., LIUB, Q. X., FANG, Y. **Raman study on single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes with different laser excitation energies.** *Physica E*, v.40, p. 2386-2389, 2008
- PARADISE, M., GOSWAMI, T. **Carbon nanotubes - Production and industrial applications.** *Materials and Design*, v. 28, p. 1477-1489, 2006
- PEREIRA, F., LANSARIN, M., PEREZ-LOPEZ, O. W. **Obtenção de nanotubos de carbono sobre catalisadores preparados por impregnação e coprecipitação.** In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Anais, 2006
- PEREZ-LOPEZ, O. W., **Obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica.** In: II Mostra CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008
- PEREZ-LOPEZ, O. W., SENGER, A. **Estudo da produção de hidrogênio de elevada pureza a partir da decomposição catalítica do metano.** In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Curitiba, Paraná, Anais, 2004
- PEREZ-LOPEZ, O. W., SENGER, A., MARCILIO, N. R., LANSARIN, M. A. **Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane.** *Applied Catalysis A: General*, v. 303, p. 234-244, 2006

- PÉREZ-RAMÍREZ, J., MUL, G., KAPTEIJN, F., MOULIJN, J. A. **On the stability of the thermally decomposed Co-Al hydrotalcite against retrotopotactic transformation.** *Materials Research Bulletin*, v.36, p. 1767-1775, 2001
- PIAO, L., LI, Y., CHEN, J., CHANG, L., LIN, J. Y. S. **Methane decomposition to carbon nanotubes and hydrogen on an alumina supported nickel aerogel catalyst.** *Catalysis Today*, v. 74, p. 145-155, 2002
- PINILLA, J. L., SUELVES, I. UTRILLA, R., GALVEZ, M. E., LAZARO, M. J., MOLINER, R. **Hydrogen production by thermo-catalytic decomposition of methane: Regeneration of active carbons using CO₂.** *Journal of Power Sources*, v. 169, p. 103-109, 2007
- PINILLA, J. L., SUELVES, I., LAZARO, M. J., MOLINER, R., PALACIOS, J. M. **Activity of NiCuAl catalyst in methane decomposition studied using a thermobalance and the structural changes in the Ni and the deposited carbon.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 2515-2524, 2008
- QUENTAL, L.N. **Células de combustível: o potencial do hidrogênio.** Mestrado Luso-Brasileiro em Gestão e Políticas Ambientais, 2003
- RIBET, S., TICHIT, D., COQ B., DUCOURANT, B., MORATO, F. **Synthesis and Activation of Co-Mg-Al Layered Double Hydroxides.** *Journal of Solid State Chemistry*, v.142, p. 382-392, 1999
- RIVAS, M. E., HORI, C. E., FIERRO, J. L. G., GOLDWASSER, M. R., GRIBOVAL-CONSTANT, A. **H₂ production from CH₄ decomposition: regeneration capability and performance of nickel and rhodium oxide catalysts.** *Journal of Power Sources*, v. 184, p. 265-275, 2008
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK P. **Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis.** *Applied Catalysis A: General*, v. 253, p. 337-358, 2003
- SONG, C. **Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells: challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century.** *Catalysis Today*, v. 77, p. 17-49, 2002
- SUELVES, I. LAZARO, M. J., MOLINER, R., ECHEGOYEN, Y., PALACIOS, J. M. **Characterization of NiAl and NiCuAl catalysts prepared by different methods for hydrogen production by thermo catalytic decomposition of methane.** *Catalysis Today*, v. 116, p. 271-280, 2006
- TAKENAKA, S., TOMIKUBO, Y., KATO, E., OTSUKA, K. **Sequential production of H₂ and CO over supported Ni catalysts.** *Fuel*, v. 83, p. 47-57, 2004
- VAIRAVAPANDIAN, D., VICHCHULADA, P., LAY, M. D. **Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing.** *Analytic Chimica Acta*, v. 626, p. 119-129, 2008
- 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, v. 32, p. 1782-1788, 2007

ZARDIN, L. G., LANSARIN, M. A., PEREZ-LOPEZ, O. W. **Nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano sobre catalisadores coprecipitados e suportados a base de Fe, Co e Al**. In: XIV Congresso Brasileiro de Catálise, Anais, 2007

ZHANG, F., ZHANG, S., GUAN, N., SCHREIER, E., RICHTER, M., ECKELT, R., FRICKE, R. **NO SCR with propane and propene on Co-based alumina catalysts prepared by co-precipitation**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 73, p. 209-219, 2007

ZHANG, Y., SMITH, K. J. **A kinetic model of CH₄ decomposition and filamentous carbon formation on supported Co catalysts**. Journal of Catalysis, v. 231, p. 354-364, 2005

<http://celulasdecombustivel.planetaclix.pt/tipos.html>, acessado em 19/11/2008, às 16:09.

<http://www.celulaacombustivel.com.br>. acessado em 19/11/2008, às 15:35.

Apêndice A

A.1 Uso do H₂ em Células a Combustível

Existem diferentes formas de aproveitamento da energia do hidrogênio: motor à combustão, turbinas e as células a combustível. Esta última tem se destacado por ser muito mais eficiente que as primeiras (HOTZA e COSTA, 2008), pois converte a energia química de um combustível (não necessariamente o H₂) em uma das formas mais nobres e eficazes de energia: a eletricidade. Segundo TAKENAKA et al. (2004) células que convertem a energia química do hidrogênio diretamente em eletricidade podem ultrapassar a eficiência do ciclo de Carnot.

A célula a combustível funciona como uma célula eletroquímica, convertendo energia química de um combustível em energia elétrica. Isso acontece mediante um processo oxidação-redução entre o combustível que perde elétrons e o oxidante que recebe os elétrons, após estes terem percorrido um circuito elétrico. O ânodo e o cátodo estão separados por um eletrólito que faz o transporte dos íons para o eletrodo contrário, fechando o ciclo (COOK, 2002). Este eletrólito deve ser permeável a somente um dos íons, para que haja transporte somente em um sentido. Há também a necessidade de um catalisador para acelerar as reações eletroquímicas nos eletrodos.

Além de serem altamente eficientes, estas células também são silenciosas, pois não possuem partes móveis. São modulares, ou seja, podem ser associadas em série para atender demandas maiores de energia, até a ordem de MW (COOK, 2002). Outra vantagem é que são ambientalmente seguras, pois não geram outro resíduo a não ser água (se o combustível for H₂). Podem ser usadas em meios de

transporte (carros e ônibus), aparelhos portáteis, residências e até mesmo centrais de geração de energia elétrica (NEEF, 2009)

Existem vários tipos de células a combustível, que diferem basicamente pelo eletrólito, ou pelo combustível que pode ser alimentado. Há tipos de células que aceitam outros combustíveis que não hidrogênio, como por exemplo, o metanol. A seguir serão apresentadas algumas delas, mas será dada ênfase às que usam hidrogênio como combustível.

a) Célula a Combustível de Troca de Prótons (PEM)

É a célula mais conhecida para uso de H_2 e tem este nome oriundo do acrônimo em inglês de *Proton Exchange Membrane*. Trabalha em uma faixa de temperatura bem menor que outras células que utilizam outros combustíveis, entre $50^\circ C$ e $100^\circ C$ (HOTZA e COSTA, 2008). Possui uma membrana polimérica que permite somente a passagem de prótons e água, além de fazer uma barreira de separação entre o H_2 e O_2 (BIYIKOGLU, 2005). A Figura A.1 mostra esquematicamente uma célula PEM.

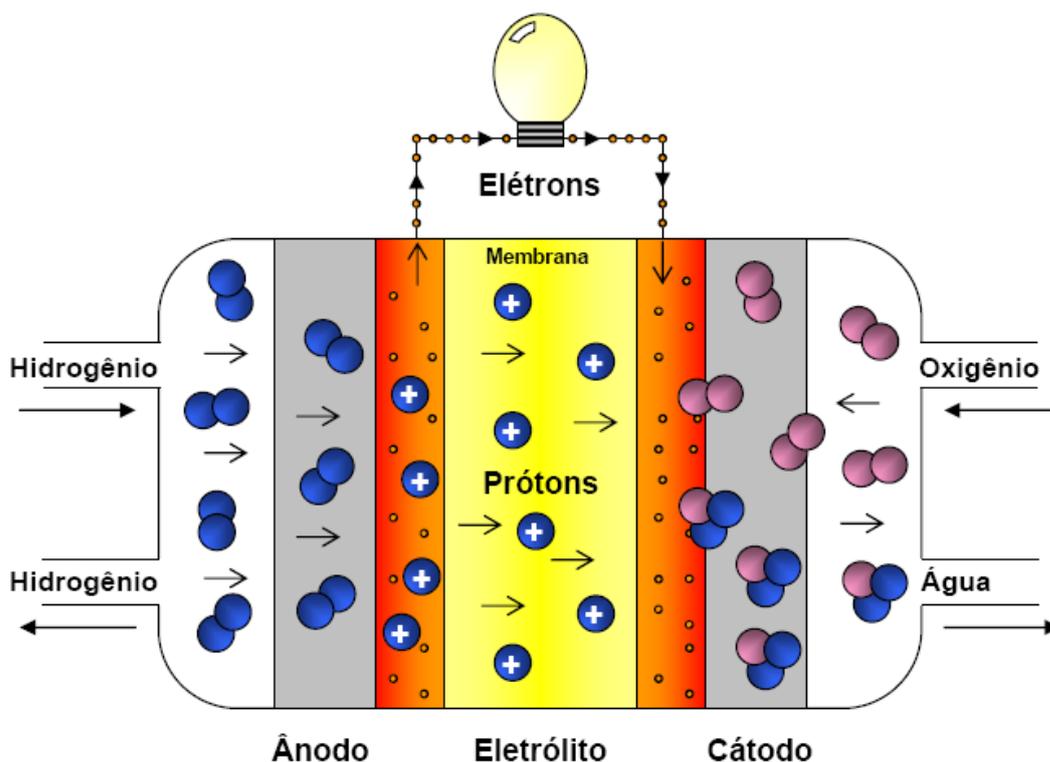
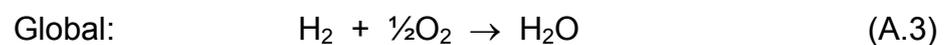
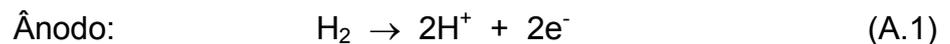


Figura A.1: Representação do funcionamento de uma célula a combustível PEM

No ânodo, é alimentado hidrogênio e sua molécula é dissociada em prótons e elétrons na presença de um catalisador, geralmente de platina. Os elétrons são conduzidos por um circuito elétrico para fornecerem energia útil. Os prótons são transportados através da membrana polimérica (eletrólito), até chegarem ao cátodo, onde reagirão com o O₂ alimentado e com os elétrons provenientes do circuito para formar vapor d'água e calor, que são eliminados. As reações que acontecem na célula são:



Este tipo de célula requer que o hidrogênio seja alimentado na forma pura, ou pelo menos, livre de CO. Segundo SONG (2002), numa célula PEM, o CO é venenoso quando em quantidades acima de 10 ppm. Já o metano, que eventualmente possa ser alimentado na corrente de hidrogênio, é apenas um diluente.

b) Célula a Combustível Alcalina (AFC)

A AFC (do inglês *Alkaline Fuel Cell*) também usa hidrogênio como combustível e possui uma solução alcalina (KOH) como eletrólito, que permite a passagem de íons H⁺. Permite o uso de uma vasta gama de catalisadores, incluindo Ni, óxidos metálicos e metais nobres (SONG, 2002). Opera a baixas temperaturas (<120°C) para baixas concentrações de KOH (35–50%). Nesta célula também o CO é venenoso e o CO₂ reage com o eletrólito, formando K₂CO₃. Sua eficiência elétrica fica entre 60% e 70% e pode atender demandas de 10-100 kW (HOTZA e COSTA, 2008). São usadas em missões espaciais, inclusive para produção de água potável para a tripulação.

c) Célula a Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)

Assim como as anteriores, a PAFC (do inglês *Phosphoric acid fuel cell*) usa somente H₂ como combustível. O seu eletrólito é um líquido concentrado de ácido fosfórico (H₃PO₄), que transporta íons H⁺. O catalisador é de platina suportada em

carbono poroso. Opera entre 180°C e 220°C, geralmente em torno de 200°C. Tem eficiência elétrica entre 40 e 55% e gerar até 10MW (HOTZA e COSTA, 2008). O monóxido de carbono também é venenoso para este tipo de célula, quando em concentrações maiores que 0,5% (SONG, 2002).

d) Outros Modelos de Células a Combustível

Existem também células a combustível que aceitam outro tipo de alimentação que não hidrogênio, mas em contrapartida, operam em temperaturas mais elevadas. Entre as principais pode-se citar:

- Células a Combustível de Carbonato Fundido – MCFC (*Molten Carbonate Fuel Cell*) Alimentada com CH₄ ou gás de síntese (mistura de H₂ e CO);
- Células a Combustível de Óxido Sólido – SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) Alimentada com CH₄ ou gás de síntese;
- Células a Combustível com alimentação direta de Metanol – DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*).

A Tabela A.1 apresenta algumas características das células a combustível até aqui citadas, para uma breve comparação.

Tabela A.1: Principais modelos de células a combustível

Tipo	Combustível	Eletrólito	T (°C)	Veneno	Eficiência
PEM	H ₂	Memb. Polim.	50-100	CO	30-50%
AFC	H ₂	KOH	70-100	CO, CO ₂	60-70%
PAFC	H ₂	H ₃ PO ₄	180-220	CO	35-55%
MCFC	CH ₄ , H ₂ , CO	Li ₂ CO ₃ - K ₂ CO ₃	650-700	S	40-60%
SOFC	CH ₄ , H ₂ , CO	Y ₂ O ₃ /Zircônia	750-1000	S	45-60%
DMFC	CH ₃ -OH	Memb. Polim.	60-130	-	20-30%

(SONG, 2002; QUENTAL, 2003; HOTZA e COSTA, 2008)

No Brasil, as pesquisas relativas a células a combustível ainda estão principiando, sendo que só em 2002 foi criado um programa para incentivo, o Procac, que em 2005 viria a se chamar ProH₂, Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio. (HOTZA e COSTA, 2008).