

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

**Decomposição do metano sobre catalisadores
Co-Al modificados com cobre**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cicero Coelho de Escobar

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Decomposição do metano sobre catalisadores Co-Al modificados com cobre

Cicero Coelho de Escobar

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

Orientador:

Prof. Dr. Oscar William Perez-Lopez

Porto Alegre

2012

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 *Decomposição do Metano sobre catalisadores Co-Al modificados com cobre* elaborada por Cicero Coelho de Escobar, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Elisa Coutinho

Prof. Dra. Naira Maria Balzaretto

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Agradecimentos

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

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao orientador Prof. Dr Oscar William Perez-Lopez, pelos ensinamentos e dedicação ao longo deste trabalho.

Aos colegas do departamento de Engenharia Química da UFRGS, sobretudo Caren, Eduardo, Guilherme, Mônica, Natasha, Natanael, Tiele e William pela excelente troca de experiência científica e pessoal ao longo deste trabalho.

Aos meus pais, João Pedro Escobar e Elenice Coelho, e minha irmã, Victoria, pelo amor e incentivo.

Aos funcionários Eduardo, Marcos e Tatiana, pela ajuda durante os diversos procedimentos de laboratório.

Aos amigos Andrei, Guilherme, Júlio, Sérgio, Maurício, Max e John Max por estarem comigo - mesmo na ausência - ao longo deste trabalho.

Cicero Coelho de Escobar

Resumo

Nas últimas décadas, tem se intensificado a busca por novas fontes energéticas. Neste contexto, o uso do hidrogênio como combustível é profícuo porque, além de possuir um elevado poder energético, sua combustão não gera poluente algum. Sendo assim, a decomposição catalítica do metano é uma alternativa interessante, pois consiste na produção de hidrogênio puro, sem geração de COx.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes teores de cobre em catalisadores contendo cobalto e alumínio na decomposição catalítica do metano. Uma série de catalisadores Co-Al modificados com cobre (com diferentes teores de cobre) foram preparados por co-precipitação e avaliados na reação de decomposição catalítica do metano. Foram testados diferentes razões molares de Co/Cu e dos metais M^{+2}/M^{+3} . Os catalisadores foram caracterizados por medidas de área específica S_{BET} , TPR-H₂, TGA-DTA e DRX. As amostras após a reação foram caracterizadas por DRX, TPO e MEV.

Os ensaios de atividade foram conduzidos em reator tubular de leito fixo, carga de 100 mg, em temperaturas entre 500 e 750°C, utilizando-se uma razão molar N₂/CH₄ igual a 9 na alimentação. A influência da ativação, com passagem hidrogênio antes da reação, também foi estudada.

Constatou-se uma forte influência sobre a redutibilidade de óxidos de cobalto na presença de Cu. Este metal diminui fortemente a temperatura de redução (em mais de 100°C) do CoAl₂O₄ devido a um efeito sinérgico entre Cu e Co.

Os resultados dos testes de atividade indicam que a conversão de CH₄ é menor para os catalisadores que contém maior teor de cobre. Além disso, constatou-se que, quando há um pequeno aumento na substituição de cobalto pelo cobre, a atividade não é significativamente alterada. Os testes catalíticos com temperatura constante, bem como a avaliação dos catalisadores reduzidos previamente, sugerem a etapa de redução prévia com hidrogênio pode ser evitada.

As análises de DRX, TPO e MEV sugerem que o carbono formado foi, sobretudo, na forma de nanotubos de paredes simples.

Abstract

In recent decades, has been intensified the search for new energy sources. In this context, the use of hydrogen as a fuel is advantageous because, besides having an high power energy, its combustion does not generate any pollutant. Thus, the catalytic decomposition of methane is an attractive alternative, because pure hydrogen without CO_x generation.

The objective of this work was to study the effect of different amounts of copper over Co-Al catalysts in the catalytic decomposition of methane. The samples were prepared by co-precipitation and evaluated in the reaction of catalytic decomposition of methane to produce hydrogen. Tests were performed with catalysts containing different Co/Cu and M⁺²/M⁺³ ratios. Samples were characterized by SBET, TGA, DTA, XRD and TPR. The carbon produced in the reaction was characterized by XRD, SEM and TPO.

Tests were performed in a tubular fixed bed reactor, between 500 and 700°C, using a N₂/CH₄ (9:1 molar). The influence of activation with hydrogen was also studied.

The results showed that the presence of Cu strongly decreased the reduction temperature of CoAl₂O₄ (more than 100°C) due to a synergistic effect between Cu and Co.

The activity runs showed that CH₄ conversion decreases as Cu content amount increases. A small increase in the substitution of cobalt by copper does not change significantly the CH₄ conversion. Moreover, the run with temperature constant, as well the study of the reduction with H₂, suggests that the activation step can be avoid.

The analysis of XRD, SEM and TPO suggest that the carbon was formed mainly in the form of single-walled nanotubes.

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

Lista de Abreviaturas e Siglas

- BET – Brunauer, Emmett, e Teller
CSTR – *Continuous Stirred Tank Reactor*
DCM – Decomposição Catalítica do Metano
DRX – Difração de Raios X
DTA – *Differential Temperature Analysis*
MEV – Microscopia Eletrônica por Varredura
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

Resumo	iii
Abstract.....	iv
Lista de Abreviaturas e Siglas	v
Sumário	vi
Listas de figuras	vii
Listas de tabelas	ix
Introdução.....	1
Revisão Bibliográfica.....	4
1.1 Metano	4
1.2 Hidrogênio.....	5
1.3 Obtenção de Hidrogênio	7
1.3.1 Reforma a vapor.....	7
1.3.2 Oxidação parcial.....	8
1.3.4 Reforma autotérmica.....	9
1.3.5 Deslocamento gás-água	9
1.3.6 Pirólise	9
1.3.7 Decomposição catalítica de metano.....	10
1.4 Catalisadores para a decomposição do metano	11
1.4.1 Hidrotalcitas como precursores de catalisadores	15
1.5 Nanotubos de carbono	16
Capítulo 2.....	19

Metodologia Experimental	19
2.1 Preparação dos catalisadores	19
2.2 Ativação com H₂	22
2.3 Testes catalíticos	22
2.4 Caracterização	24
2.4.1 Caracterização dos Catalisadores.....	24
2.4.2 Caracterização do Carbono Depositado	26
Capítulo 3	27
Resultados e Discussão	27
3.1 Caracterização do catalisador	28
3.2 Testes de Atividade.....	35
3.2.1 Testes em diferentes temperaturas.....	35
3.2.2 Testes com temperatura constante	43
3.2.3 Influência da redução prévia com hidrogênio	46
3.3 Caracterização do carbono formado	50
3.3.1 DRX: Testes em diferentes temperaturas	50
3.3.2 DRX: Testes com temperatura constante	53
3.3.3 DRX: Influência da ativação	55
3.3.4 TPO: Testes em diferentes temperaturas	57
3.3.5 TPO: Testes com temperatura constante.....	60
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	63
Capítulo 4	65
Conclusões e Sugestões	65
4.1 Conclusões	65
4.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	67
Referências Bibliográficas	68

Listas de figuras

Capítulo 1

Figura 1.1: Esquema de uma reação anódica e catódica em células a combustíveis (Fonte: adaptado de http://www.fuelcells.org/basics/how.html)	6
Figura 1.2: Nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) parede múltipla	16
Figura 1.3: CNTs com diferentes configurações: (a) <i>arm-chair</i> , (b) <i>chiral</i> e (c) <i>zig-zag</i>	17

Capítulo 2

Figura 2.1: Etapas da preparação do catalisador.	20
Figura 2.2: Esquema do aparato utilizado durante o processo de co-precipitação.	21

Capítulo 3

Figura 3.1: Análise termogravimétrica das amostras calcinadas (10°C/min): (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.....	30
Figura 3.2: Análise térmica diferencial das amostras calcinadas (10°C/min): (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.....	31
Figura 3.3: Difratogramas de raio-X das amostras calcinadas.: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV; (e) difratograma padrão de raio-X (com as fases cristalinas de interesse)	33
Figura 3.4: Análise de TPR das amostras calcinadas: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.	35
Figura 3.5: Conversão de CH ₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo I....	36
Figura 3.6: Conversão de CH ₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo II...38	
Figura 3.7: Conversão de CH ₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo III.38	
Figura 3.8: Conversão de CH ₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo IV. 39	
Figura 3.9: Comparativo de atividades dos 4 grupos de catalisadores.	42
Figura 3.10: Atividade com temperatura constante a 500°C.....	44
Figura 3.11: Atividade com temperatura constante a 550°C.....	46
Figura 3.12: Influência da redução com H ₂ a 500°C na atividade das amostras: (a) amostra L3; (b) amostra m1,5; (c) amostra R21 e (d) amostra R5.....	47
Figura 3.13: Influência da temperatura de redução na atividade da amostra L3 em testes com temperatura de 500 a 750°C.....	49
Figura 3.14: Influência da redução na atividade da amostra L3, em temperatura constante de 500°C, reduzida previamente com hidrogênio.....	50
Figura 3.15: Difratogramas de raio-X das amostras reagidas.: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.....	51

Figura 3.16: Difrátogramas de raio-X das amostras após o teste com temperatura constante a 500°C.	54
Figura 3.17: Difrátogramas de raio-X das amostras após o teste com temperatura constante a 550°C.	55
Figura 3.18: Difrátogramas de raio-X das amostras reagidas e previamente reduzidas a 500°C.	55
Figura 3.19: Difrátogramas de raio-X da amostras L3 desativada submetida a diferentes temperaturas de reduções prévias.	57
Figura 3.20: Variação de massa na TPO das amostras desativadas na reação entre 500 e 750°C: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.	58
Figura 3.21: Variação de temperatura na análise de TPO das amostras desativadas após a reação entre 500 e 750°C: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.....	60
Figura 3.22: Análise de TPO das amostras desativadas na reação com temperatura constante de 500°C: (a) perda de massa; (b) DTA.	61
Figura 3.23: Análise de TPO das amostras desativadas na reação com temperatura constante de 550°C: (a) perda de massa; (b) DTA.	62

Listas de tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1: Principais modelos de células a combustível (HOTZA et al., 2008, KORDESCH et al., 1996, LARMINIE ,2002, HIRSCHENHOFER et al., 1998).	7
--	---

Capítulo 2

Tabela 2.1: Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.	20
Tabela 2.2: Condições de operação do cromatógrafo Varian 3600CX.	23

Capítulo 3

Tabela 3.1: Composição nominal e área específica dos catalisadores.	28
Tabela 3.2: Conversão do metano obtida com a amostra REF em dois testes diferentes com seus respectivos valores de desvio padrão.	57
Tabela 3.3: Conversão do metano obtida com a amostra m1,5 em dois testes diferentes com seus respectivos valores de desvio padrão.	57
Tabela 3.4: Diâmetro do cristalito de Co° após a reação em diferentes temperaturas.....	55
Tabela 3.5: Diâmetro do cristalito de Co° após o teste com temperatura constante a 500°C.	56
Tabela 3.6: Diâmetro do cristalito de Co° das amostras reduzidas em 500°C após a reação 500°C.....	58
Tabela 3.7: Diâmetro do cristalito da amostra L3 submetida a diferentes temperaturas de redução após a reação entre 500 e 750°C.....	59

Introdução

Nas últimas décadas, tem se intensificado a busca por novas fontes energéticas. No entanto, os combustíveis fósseis, considerados os mais poluentes, ainda são predominantes no cenário mundial. Nesse contexto, algumas alternativas de destaque são: O biodiesel, os processos biológicos, a energia nuclear, a energia eólica e o hidrogênio.

O uso do hidrogênio como combustível é profícuo porque, além de possuir um elevado poder energético, sua combustão não gera poluente algum. Seu uso se destaca, sobretudo, nas células a combustíveis, que convertem a energia química - proveniente da combustão do hidrogênio - em energia elétrica.

A maior parte do hidrogênio obtido industrialmente é através do processo de Reforma, principalmente a Reforma a vapor do metano. O metano, que é o principal constituinte do gás natural, é uma excelente fonte de hidrogênio; porém, nos processos de reforma, há geração de monóxido de carbono que, na maioria dos casos, é prejudicial às células a combustíveis.

Nas últimas décadas, a comunidade científica tem dado atenção a uma interessante via de obtenção de hidrogênio: a decomposição catalítica do metano. Esta rota consiste na produção de hidrogênio puro, sem geração de CO_x, com grande potencial para o uso em células a combustíveis (MURADOV & VEZIROGLU, 2005). Esta característica da reação é uma vantagem para o uso do hidrogênio em células a combustíveis que transformam a energia química das moléculas de hidrogênio em energia elétrica, gerando somente água como resíduo. Todavia, 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 (SHAH *et al*, 2001). Além disso, ocorre a formação de carbono sólido como subproduto, que, em condições especiais, pode depositar-se na forma de nanotubos (PEREZ-LOPEZ & SENGER, 2004).

Os nanotubos de carbono podem ser utilizados em diversos ramos da nanotecnologia, como a eletrônica, compósitos de alto desempenho, entre outros (CHAI et al., 2007). A comunidade científica apresenta interesse tanto para os nanotubos quanto para o hidrogênio. Alguns autores consideram o hidrogênio como subproduto, e se preocupam, sobretudo, com os nanotubos (HONG et al., 2006; INOUE et al., 2008; BENITO et al., 2009).

Devido à estabilidade da ligação entre carbono e hidrogênio da molécula de metano, estas ligações só são quebradas em altíssimas temperaturas, em torno de 1200°C (MURADOV & VEZIROGLU, 2008). Nesse sentido, o uso de catalisadores reduz significativamente a temperatura de decomposição. A literatura sugere que cobalto é um metal bastante ativo (LI & SMITH, 2008). Outros metais ativos que podem ser citados são Ni 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 Cu também tem sido usado como promotor, visando melhorar a textura e a estabilidade do catalisador (PEREZ-LOPEZ & SENGER, 2004).

Trabalhos realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT) do Departamento de Engenharia Química da UFRGS (MOURA *et al*, 2006; PEREIRA *et al*, 2006; ZARDIN *et al*, 2007), utilizando catalisadores tipo óxidos mistos indicam que os catalisadores à base de Ni produzem nanotubos de carbono de parede múltipla, enquanto que os catalisadores à base de cobalto apresentam nanotubos de parede simples. Além disso, os catalisadores à base de cobalto sofrem desativação devido às altas taxas de reação.

Em recente trabalho (HERMES *et al*, 2011), afim de modificar as propriedades catalíticas, foram avaliados catalisadores Co-Al, substituído parcialmente o Co por outros metais. Observou-se que a substituição parcial de Co por Cu diminuiu drasticamente a temperatura de redução dos óxidos de cobalto (Co_3O_4 e CoAl_2O_4) e, conseqüentemente, afeta a ativação do catalisador.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes teores de cobre em catalisadores contendo cobalto e alumínio na decomposição catalítica do metano.

O primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito da reação de decomposição catalítica do metano. O segundo capítulo versa sobre o detalhamento da metodologia experimental utilizada na preparação dos catalisadores, testes catalíticos e caracterização das amostras. Os resultados são apresentados e discutidos no terceiro capítulo e por fim, no capítulo quatro, são apresentadas as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

1.1 Metano

O metano é o hidrocarboneto mais simples existente na natureza. Na condição de pressão e temperatura ambiente é um gás incolor. Pode ter origem em atividades geológicas ou biológicas. Quando desta, é um produto da decomposição de substâncias orgânicas de origem animal ou vegetal devido à atividade de bactérias anaeróbicas. As fontes mais comuns são a partir da decomposição microbiológica de resíduos orgânicos, queima de biomassa e extração de combustível mineral. Nesta última, comumente é chamado de gás natural. É considerado um dos gases causadores do efeito estufa que, junto com o CO₂, e em grande quantidade na atmosfera, tem provocado o aumento na temperatura média do planeta (EPA, 2010). Além disso, por ser gerado em atividades biológicas, é de grande interesse dos cientistas a busca por evidências de metano em outros planetas, pois sua presença, se confirmada, pode ser indicativo da existência de microorganismos (NASA, 2010).

Por ser de grande disponibilidade, o metano é uma matéria-prima de relativamente baixo custo. Além disso, dentre os hidrocarbonetos, é aquele que possui a maior razão H/C. Esta característica é muito valiosa, pois é, certamente, uma excelente fonte do gás que, atualmente, é o mais promissor para o uso energético mundial: o hidrogênio.

1.2 Hidrogênio

O hidrogênio é o elemento químico mais abundante no Universo. Porém, na Terra, a maior parte dele se encontra combinado com outros elementos da tabela periódica, como o oxigênio (na água) e o carbono (nos hidrocarbonetos). O interesse em se obter hidrogênio é, sobretudo, para o uso energético, pois, sua combustão, não gera poluentes; a água é o único produto. Além disso, é o elemento que possui a maior quantidade de energia, por unidade de massa, existente na natureza (121.000 kJ/Kg). Em vista disso, é uma das principais alternativas para a substituição dos combustíveis fósseis. Destacam-se outros usos do hidrogênio, como em processos de hidrogenação de gorduras, na síntese de amônia e indústria de fármacos (ARMOR, 1999).

O hidrogênio, como combustível, pode ser utilizado, por exemplo, em motores à combustão ou em células a combustível. Nestas, um dos requisitos necessários, na maior parte dos tipos de células, é a ausência de COx na alimentação (CHEN et al., 2004). Nesse sentido, o hidrogênio produzido através da decomposição catalítica do metano pode ser utilizado diretamente nas células, uma vez que não precisa de etapas posteriores de reação, pois é de alta pureza e não gera gases COx (TAKENAKA et al., 2004).

A célula a combustível é um dispositivo eletroquímico, ou célula eletroquímica, que converte continuamente a energia química (obtida pela combustão do hidrogênio) em energia elétrica (COOK, 2002). As células a combustível são constituídas por dois eletrodos, um positivo e outro negativo, denominados de cátodo e ânodo, respectivamente. Ainda há a presença do eletrólito, cuja função é transportar os íons produzidos no ânodo, ou no cátodo, para o eletrodo contrário. Além disso, há a necessidade de um catalisador para acelerar as reações eletroquímicas nos eletrodos (BIYIKOGLU, 2005).

Uma única célula pode produzir uma diferença de potencial até de 1 V, logo, para obter uma potência elétrica significativa, é necessário a presença de diversas

células em série. Contudo, uma célula a combustível apresenta característica de ser modular (COOK, 2002), o que garante que voltagens maiores possam ser obtidas.

Um esquema simplificado pode ser descrito da seguinte forma: O hidrogênio, alimentado no ânodo (eletrodo negativo), entra em contato com o catalisador e este o quebra em um íon positivo (próton) e um elétron; esta é a reação de oxidação. O elétron circula por um circuito externo e o próton passa através de uma membrana seletiva. O outro eletrodo, o cátodo (eletrodo positivo), é alimentado com oxigênio, que reage com os prótons e os elétrons derivados da reação de oxidação. Isto configura uma reação de redução, na qual há formação de água como produto (Figura 1.1). Ou seja, energia é produzida pela queima do hidrogênio (hidrogênio e oxigênio), gerando somente água.

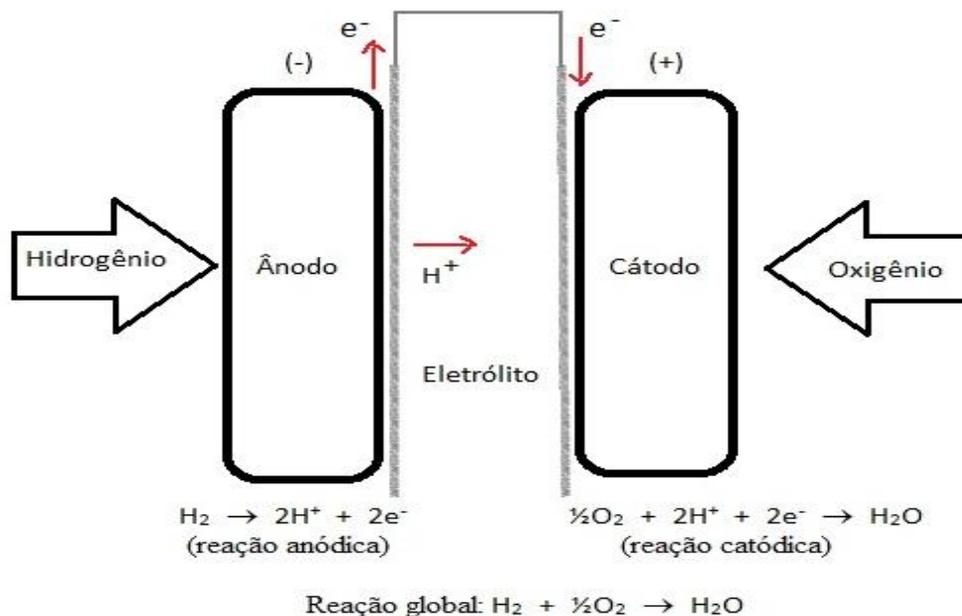


Figura 1.1: Esquema de uma reação anódica e catódica em células a combustíveis (Fonte: adaptado de <http://www.fuelcells.org/basics/how.html>)

As células a combustível são de vários tipos e alguns destes exigem uma alimentação isenta de monóxido de carbono ou enxofre. Outrossim, podem ser classificadas de acordo com o combustível utilizado, como, por exemplo, o uso de etanol. A Tabela 1 resume as características das células mais utilizadas.

Tabela 1.1: Principais modelos de células a combustível (HOTZA et al., 2008, KORDESCH et al., 1996, LARMINIE, 2002, HIRSCHENHOFER et al., 1998).

Tipo (sigla)	Combustível Utilizado	Eletrólito	Temperatura de operação (°C)	Eficiência (%)	Veneno ao catalisador
Membrana de troca de prótons (PEM)	H ₂	Polímero	50-100	30-50	CO
Alimentação direta de etanol (CCDM)	CH ₃ -OH	Polímero	60-130	20-30	
Alcalinas (AFC)	H ₂	KOH	70-100	60-70	CO, CO ₂
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₂	H ₃ PO ₄	180-200	35-55	CO
Óxido sólido (SOFC)	H ₂ , CH ₄ , CO	Y ₂ O ₃ -estabilizado em ZrO ₂	750-1000	45-60	S
Carbonato fundido (MCFC)	H ₂ , CH ₄ , CO	Li ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	650-700	40-60	S

1.3 Obtenção de Hidrogênio

O hidrogênio pode ser obtido a partir dos seguintes métodos: eletrólise e fotocatalise da água, gaseificação da biomassa, processos fermentativos e processos de reforma. Este último é o mais usado industrialmente. O gás natural, constituído principalmente por metano, é a fonte mais utilizada nos processos de reforma. Estes são: a reforma a vapor, a reforma por oxidação parcial, a reforma autotérmica e a pirólise.

1.3.1 Reforma a vapor

O processo de reforma a vapor do gás natural é, além de eficiente, o mais aplicado para produção de hidrogênio nas indústrias (ARMOR, 1999). O

hidrocarboneto reage com vapor d'água, produzindo gás de síntese com uma razão molar aproximada de 3:1, podendo gerar CO₂ (equação 1).



ΔH_{288K} = endotérmica (depende do hidrocarboneto)

Especificamente para o metano, é gerado um mol de hidrogênio para cada mol de metano (equação 2).

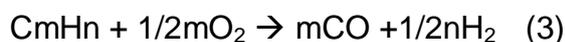


$$\Delta H_{288K} = 198 \text{ kJ.gmol}^{-1}$$

A reação, por ser altamente endotérmica, requer temperaturas elevadas (maiores que 800°C) e é favorecida a baixas pressões. Excesso de vapor é usado para reduzir a formação de carbono, que causa desativação no catalisador. Tipicamente tem-se utilizado catalisadores baseados em Pd, Pt, Ru, Rh, Ni e promotores como Mg e K (ARMOR, 1999).

1.3.2 Oxidação parcial

Neste processo, gás de síntese (H₂ e CO) é obtido a partir da combustão de um hidrocarboneto (equação 3). A equação 4 é a reação específica para o metano.



ΔH_{288K} = exotérmica (depende do hidrocarboneto)



$$\Delta H_{288K} = -35,98 \text{ kJ.gmol}^{-1}$$

Há a necessidade contínua de uma grande quantidade de O₂ (ARMOR, 1909). Assim como no processo da reforma, a presença de CO, como co-produto, exige unidades adicionais para purificação do gás.

1.3.4 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é uma combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial. Esta última ocorre termicamente (zona térmica do reator) e, com o calor gerado, a reforma a vapor ocorre na zona catalítica do reator. Este processo, além de produzir maior quantidade de hidrogênio, consome menos oxigênio do que a oxidação parcial (ARMOR, 1999).

1.3.5 Deslocamento gás-água

Os processos descritos anteriormente produzem CO e para obter hidrogênio com maior pureza é necessário uma etapa de purificação. A reação de deslocamento gás-água é uma alternativa, pois o CO reage com água e, como consequência, produz uma quantidade adicional de hidrogênio (equação 5).



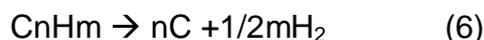
$$\Delta H_{288\text{K}} = -41 \text{kJ.gmol}^{-1}$$

Em alguns casos é necessário eliminar o CO residual. Este procedimento pode ser realizado através de uma etapa adicional chamada de metanação (reação inversa da reforma a vapor).

1.3.6 Pirólise

Qualquer hidrocarboneto pode ser decomposto termicamente, o que caracteriza um processo de pirólise. Especificamente para o metano, a

decomposição térmica ocorre em torno de 1200°C (ASHOK et al., 2007). A principal vantagem é de não produzir gases COx. A equações 6 representa a reação de pirólise para um hidrocarboneto genérico.

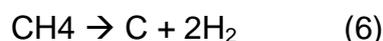


ΔH_{288K} = endotérmica (depende do hidrocarboneto)

A decomposição térmica do metano é um caso específico da pirólise, sendo empregado há vários anos na produção de negro-de-fumo, destinado principalmente à indústria de pneus (STEIMBERG et al., 1989). Ocorre em temperatura próxima de 1200 °C (MURADOV e VEZIROGLU, 2008). O uso de catalisadores faz com que a reação ocorra em temperaturas menores. Neste caso, o termo mais utilizado é de decomposição catalítica do metano.

1.3.7 Decomposição catalítica de metano

Na última década, a Decomposição Catalítica do Metano (equação 6) tem despertado o interesse da comunidade científica, sendo estudada por diversos autores, como MURADOV (2001), TEKENAKA et al. (2004), PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004), NURNENBERG (2008), CUNHA et al. (2009), FIGUEIREDO et al. (2010), entre outros.



$\Delta H_{288K} = 75,6 \text{ kJ.gmol}^{-1}$

Este processo possui algumas vantagens frente aos outros processos de produção de hidrogênio:

- Pode ser executada com emissões reduzidas de gases COx, desde que seja conduzida na ausência de oxigênio (ASHOK et al., 2008);

- Reação simples;

- O hidrogênio produzido é de alta pureza. Sua utilização pode ser direta em células a combustível, sem a necessidade de etapas de purificação;

- Em condições especiais, o carbono formado pode ser depositado na forma de nanotubos (PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004).

Devido ao aumento de volume na reação e pela quantidade de carbono formado, a reação deve ser conduzida, preferencialmente, a baixas pressões, usualmente à pressão atmosférica (POIRIER et al., 1997).

Um dos problemas relatados na literatura, é a deposição do carbono formado sobre o catalisador que, geralmente, causa a sua desativação. Portanto, para a produção de H₂, uma etapa de regeneração é necessária. Esta pode ser executada através de oxidação (LI e SMITH, 2008), com vapor (AIELLO et al., 2000) ou com CO₂ (PINILLA et al., 2007).

1.4 Catalisadores para a decomposição do metano

O metano apresenta uma forte ligação C-H (440 kJ/mol), e, por isso, a sua dissociação térmica na ausência de catalisador requer temperaturas altas (MURADOV, 2001). Os catalisadores para a decomposição do metano têm sido estudados desde a década de 60, sendo que os mais estudados são à base de metais de transição, como Ni, Co e Fe (KONIECZNY et al., 2008). Elevadas conversões de metano tem sido reportadas com estes metais, quando a reação se processa na faixa de 500 a 800°C. Nessas condições, nanotubos de carbono também podem ser formados (CUNHA et al., 2009).

Os catalisadores suportados têm sido os mais empregados. Estes consistem na impregnação com nitrato do metal com posterior calcinação em ar ou gás inerte (AVDEEVA, 1999). TEKENAKA et al. (2003) compararam catalisadores de Ni suportados em sílica (Ni/SiO₂) com níquel combinado com outros metais. Os catalisadores Fe-Ni/SiO₂, Pt-Ni/SiO₂ e Rh-Ni/SiO₂, preparados por impregnação, desativaram e tiveram conversão do metano menor comparado ao Ni/SiO₂. O Pd-

Ni/SiO₂ desativou mais lentamente, apesar de também apresentar baixas conversões. Estudo semelhante foi realizado por ZAPATA et al. (2010), que testaram diferentes configurações de catalisadores com metais combinados, a saber: Ni-CaO/SiO₂, Ni-K/SiO₂ e Ni-Ce/SiO₂. O catalisador do metal combinado de níquel e cério apresentou os melhores resultados, com conversões de metano superior a 65%.

A influência do tipo de suporte foi estudada por TEKENAKA et.al (2004). Os autores avaliaram a influência de Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂ na Decomposição Catalítica do Metano, no qual foi utilizado o níquel como metal ativo. Em um reator de leito fixo, o hidrogênio foi produzido até a desativação completa dos catalisadores com posteriores ciclos de regeneração, no qual o carbono depositado era gaseificado. Os suportes Al₂O₃ e TiO₂ foram melhores que o SiO₂ para repetidos ciclos.

Catalisadores suportados em alumina, utilizando níquel e cobalto, foram preparados por LI e SMITH (2008) com uso de impregnação prévia com magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O) e cério (Ce(NO₃)₂.6H₂O). Os metais Ni e Co, na forma ativa, foram adicionados sobre CeO₂/MgO/Al₂O₃, utilizando soluções de nitratos. Os autores concluem que o Ni é mais ativo e mais estável que o Co.

NUERNBERG et al. (2008) realizaram um estudo no qual é feita a variação na do teor de cobalto, utilizando o catalisador Co/Al₂O₃. De acordo com os autores, a melhor condição encontrada foi com 20% (massa) de Co, na temperatura de reação de 800°C e razão molar de alimentação N₂:CH₄ de 6:1.

Outros tipos de catalisadores preparados por co-precipitação têm sido estudados por diversos pesquisadores (RIVAS et al., 2008, DUSSAULT et al., 2007). MACHADO (2007) utilizou o método de co-precipitação, o qual se baseia na mistura de duas soluções, uma com a solução básica precipitante (Na₂CO₃ ou NaOH) e outra que contém os metais na forma de nitratos. O pH e a temperatura são mantidos constantes, em um recipiente com agitação contínua. O precipitado recolhido segue para a cristalização, lavagem, filtração a vácuo e secagem.

Catalisadores metálicos, preparados por co-precipitação, foram testados por CUNHA et. al (2008). Os catalisadores avaliados, denominados de Raney, foram à

base de Ni, Co e Fe, preparados a partir de ligas do metal com Al, seguido de lixiviação com solução de NaOH. Os autores relatam conversões de até 95%, utilizando Co e Ni a 30% em 700°C. Além disso, se mostraram eficientes também para a formação de nanofibras (CNF e MWNT)

Em estudos posteriores CUNHA et. al (2009), os autores relataram testes com os seguintes catalisadores (com as respectivas proporções molares): Cu50:Fe35:Al15, Cu50:Al50, Fe50:Al70, Fe35:Al65 e Cu50:Al50. Foi obtido uma conversão máxima de metano em torno de 56% utilizando o catalisador Fe:Al (equimolar), e conversão de 32% após cinco horas de reação com o catalisador Cu50Fe35Al15.

HERMES (2010) estudou a decomposição do metano sobre catalisadores coprecipitados à base de Co-Al. Diferentes proporções foram testadas, bem como o efeito da adição de outros metais bivalentes (Mg, Ni, Zn e Cu). Os melhores resultados em termos de estabilidade e atividade foram obtidos com o catalisador Co66Al33 (porcentagem molar). A adição de metais bivalente não melhorou o desempenho do catalisador Co-Al.

FIGUEIREDO et. al (2010) sugerem catalisadores com o metal lantânio como promotor na Decomposição Catalítica do Metano. Os autores comparam catalisadores do tipo NiCuLa com CuAl e NiAl e concluem que a combinação NiCuLa pode ser uma opção promissora, visto que, em um dos testes, conseguem obter aproximadamente 79% de conversão de metano a 600°C.

PEREZ-LOPEZ e SENGER (2004) testaram catalisadores co-precipitados de Cu-Ni-Al na faixas de temperatura de 500 a 700°C. Realizaram substituição parcial do Ni por Cu, o que melhorou a atividade e estabilidade térmica dos catalisadores. A composição que mostrou melhor desempenho foi Cu11%Ni55%Al33% (porcentagem molar), inclusive depois de cinco ciclos de reação-regeneração com utilização de ar.

Os métodos de fusão, coprecipitação e impregnação foram comparados em testes utilizando metais à base de Ni-Mg e Ni-Mg-Cu por ECHEGOYEN et al.(2007). As conversões mais elevadas foram obtidas pelo método de fusão. Além disso, a presença de Cu aumentou o rendimento dos catalisadores.

O método da coprecipitação foi comparado com o de impregnação por LAUXEN et al. (2006). Os autores fizeram testes com catalisadores a base de Co, em temperaturas de 600 e 700°C. A amostra que foi preparada por co-precipitação apresentou maiores conversões para as duas temperaturas, e os catalisadores preparados por impregnação apresentaram atividade pouco significativa a 600°C.

Estudos comparativos também foram realizados por LAZARO et al (2007), no qual testaram os métodos de fusão e impregnação, utilizando catalisadores de Ni/SiO₂ e Ni-Cu/SiO₂. Não houve significativa influência do método de preparação na produção de hidrogênio. Contudo, catalisadores obtidos por impregnação levaram a uma formação mais ordenada dos nanotubos, mas com atividade menor que aqueles preparados por fusão. Foram realizados testes isotérmicos a 700°C com Cu como dopante no catalisador de Ni. Apesar de não ter sido observado aumento na produção de hidrogênio, houve formação de nanotubos de carbono com diâmetro maior do que com catalisadores de níquel puro.

Catalisadores a base de carbono também têm sido reportados na literatura. Possuem vantagens frente aos catalisadores metálicos, no sentido de suportarem temperaturas altas (MURADOV & VEZIROGLU, 2005), possuir disponibilidade e durabilidade maiores, além do baixo custo (BAI et al., 2005). MURADOV et al. (2001) realizaram 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.

Devido a problemas do depósito de carbono sólido e desativação por bloqueio dos poros dos catalisadores, MALAIKA et. al (2010) sugerem a decomposição do metano combinada com a alimentação de eteno no mesmo reator. Neste estudo, o eteno é produzido a partir do próprio metano, em uma reação de oxidação. Segundo os autores, a presença do eteno restringe a desativação do catalisador. A desvantagem é que o hidrogênio produzido não é puro. Seria necessário, por exemplo, uma etapa de separação caso fosse desejado utilizar o hidrogênio em células a combustível.

JANA et. al (2010) propõem catalisadores baseados em cobalto preparados através do método Pechini. Este consiste em reagir ácido cítrico com nitrato de

cobalto. A solução é misturada por determinado período e temperatura fixa e, em seguida, é adicionado etileno glicol. Após a secagem, o catalisador obtido (um poliéster à base de cobalto) foi usado nos testes catalíticos. Os melhores resultados foram nas proporções molares de Co:CA (cobalto:ácido cítrico) de 1:20 e 1:5 com redução do catalisador utilizando o metano e redução prévia com hidrogênio, respectivamente.

1.4.1 Hidrotalcitas como precursores de catalisadores

Os sólidos co-precipitados são formados por camadas de hidróxidos duplos laminados (LDH, do inglês *lamellar double hydroxides*) ou hidrotalcitas. São argilas sintéticas aniônica, sendo sua síntese simples e barata. Entretanto, raramente são encontradas diretamente na natureza. A sua composição química pode ser descrita em termos dos metais (M) e do ânion da intercâmara (A) pela fórmula genérica: $[M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{b+}[A^{n-}]_{b/n} \cdot mH_2O$ (VACCARI, 1998).

Segundo Thevenot e colaboradores, o valor de x na fórmula genérica necessário para formar estruturas do tipo hidrotalcitas deve estar na faixa entre 0,1 – 0,5, o que corresponde uma razão molar M^{+2}/M^{+3} entre 1 a 9. Por outro lado, VACCARRI (1999) indica que há possibilidade da formação de compostos do tipo hidrotalcita em um intervalo menor para x (entre 0,2 e 0,34), o que resulta em um valor da razão molar M^{+2}/M^{+3} entre 2 e 4.

Devido à facilidade de sintetizar as hidrotalcitas, as suas aplicações têm sido em diversos campos, como na área ambiental, na síntese de novos materiais, na área de fármacos e na área de catálise (RODRIGUES, 2010). No caso da aplicação desta última, os compostos de hidrotalcitas podem atuar como catalisadores ou como suporte para catalisadores (CREPALDI & VALIM, 1998).

A estrutura do material das hidrotalcitas pode acomodar uma ampla variedade de cátions bivalentes e trivalentes. Dependendo da combinação desses cátions, obtêm-se resultados variados, que é dependente da composição e do método de síntese empregado. Além disso, para formar hidrotalcitas os cátions metálicos que

fazem parte da composição devem apresentar coordenação octaédrica e raio atômico situado entre 0,5 e 0,74 Å (CREPALDI & VALIM, 1998).

Além de eliminar alguns precursores provenientes da co-precipitação, a calcinação do material resulta na formação de óxidos mistos com elevada estabilidade térmica e grande valor de área específica. Além disso, é possível obter, após o processo de redução, um material com uma boa dispersão das partículas metálicas (CAVANI et. al., 1991; VACCARI, 1998).

1.5 Nanotubos de carbono

Alguns elementos químicos possuem a propriedade de formar substâncias simples diferentes. Este fenômeno é chamado de alotropia e, na natureza, pode ser observado no oxigênio (gás oxigênio e gás ozônio), no enxofre (rômbico e monoclinico), no fósforo (fósforo vermelho e fósforo branco) e, finalmente, no carbono. Os nanotubos de carbono (NTC) são uma forma alotrópica do carbono, como o diamante, o grafite ou os fulerenos. Cientificamente é uma descoberta muito recente, feita em 1991 por Sumio Iijima (LI et al, 2004).

Os NTC são nano-estruturas cilíndricas com diâmetros da ordem de poucos nanômetros e comprimentos da ordem de microns. Dividem-se em duas categorias: (i) nanotubos de parede única ou simples (SWNT, de inglês single-wall nanotubes), constituídos de apenas uma camada cilíndrica de grafite, e (ii) nanotubos de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-walls nanotubes), constituídos de vários cilindros concêntricos de grafite (RAO et al., 2001). A Figura 1.2 ilustra as duas categorias.

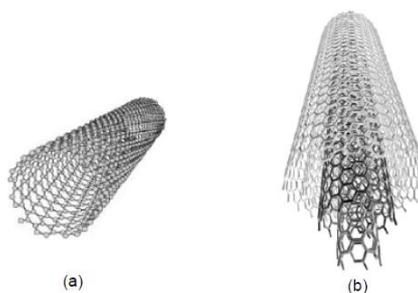


Figura 1.2: Nanotubos de carbono: (a) parede simples e (b) parede múltipla.

A potencialidade de aplicações é, além de fascinante, incrivelmente versátil. Relatos têm demonstrado que os NTC são as fibras mais resistentes existentes (YAKOBSON et al., 1996), podendo ser 100 vezes mais fortes que as ligas de aço-carbono disponíveis no mercado (VAIRAVAPANDIAN et al., 2008). Têm potencialidade para ser utilizados em: equipamentos eletrônicos de tela plana, sensores, capacitores, músculos artificiais, aditivos para polímeros (HUCZKO, 2002). As diferentes configurações dos átomos de carbono, ilustrado na Figura 1.3, interferem na condutividade elétrica do nanotubo formado. Estas podem ser do tipo *arm-chair* (condutor), *chiral* (semi-condutor) ou *zig-zag* (semi-condutor). Segundo PARADISE e GOSWAMI (2006), os MWNTs são condutores. Por outro lado, os SWNTs podem ser condutores ou semi-condutores.

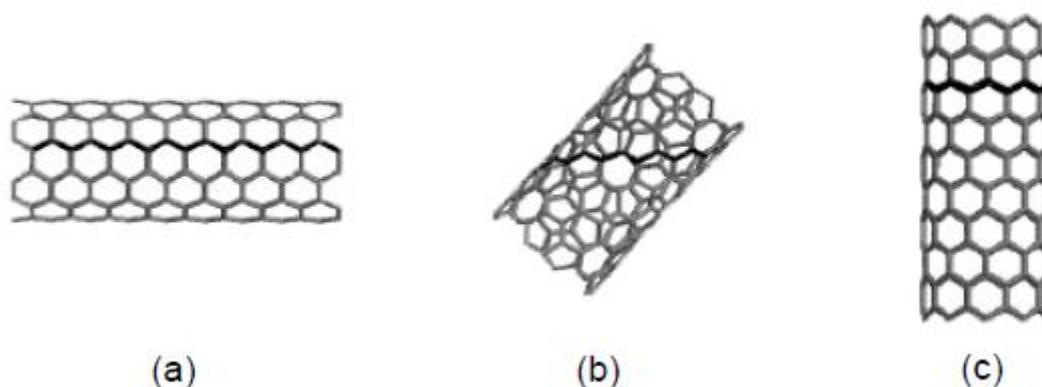


Figura 1.3: CNTs com diferentes configurações: (a) *arm-chair*, (b) *chiral* e (c) *zig-zag*.

Para o caso dos semicondutores, o uso dos nanotubos é promissor em chips de computador ultra miniaturizados e com baixíssimo consumo de energia (BAUGHMAN et al., 2002). Outro uso interessante é a possibilidade de serem biocompatíveis, por exemplo, quando conectados a anticorpos para identificar e combater doenças. Além disso, tem-se pesquisado o desenvolvimento de materiais, constituído de nanotubos, para armazenamento de hidrogênio (KAJUIRA et al., 2003). Em condições adequadas, poderiam ser aplicados para mover veículos com células a combustível (DILLON et al., 1997). Devido ao grande interesse por esses materiais, alguns estudos têm focado a atenção no próprio carbono formado, deixando o hidrogênio como subproduto (INOUE et al., 2008; BENITO et al., 2009)

De maneira geral, na literatura é possível encontrar três métodos de obtenção dos nanotubos de carbono: (i) descarga de arco elétrico (ADE); (ii) ablação por laser (LBE) e (iii) deposição química de vapor (CVD).

A técnica ADE, do inglês *arc-discharge*, produz NTC através de uma descarga elétrica, gerado por entre dois eletrodos, em uma câmara de aço, contendo gás inerte. Entre os dois eletrodos (de grafite) é gerado um plasma (gás ionizado) em alta temperatura (3000-4000°C). O grafite é sublimado e depositado no eletrodo negativo (ânodo). Os depósitos contêm os nanotubos (JOURNET et al., 1998). Este foi o método utilizado por IJIMA (1991), quando descobriu os nanotubos de carbono.

Na técnica LBE, do inglês *laser beam evaporation*, o grafite é vaporizado pela irradiação laser na presença de um gás inerte. Quando resfriado, em um tubo de quartzo, há a formação de fuligem que contém os nanotubos. Os nanotubos produzidos por este método são mais puros que os produzidos pela ADE (THES et al., 1998); mas, da mesma forma que o método anterior, também há formação de impurezas, como carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, o que exige uma etapa de purificação.

A técnica CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*, é o método mais empregado na obtenção dos NTC. Consiste na dissociação de hidrocarbonetos em um catalisador metálico. A formação dos nanotubos se dá pela precipitação do carbono na partícula do metal (PARADISE e GOSWAMI, 2006). Esta técnica é a que menos produz carbono amorfo, mas isso não exclui a necessidade de uma etapa de purificação para eliminar os resíduos dos catalisadores (SERP et al. 2003). A Decomposição Catalítica do Metano se insere nesta técnica, uma vez que, em condições adequadas, há formação de carbono em forma de nanoestruturas (ZHANG e SMITH, 2005; PEREZ-LOPEZ e SENGER, 2004).

Capítulo 2

Metodologia Experimental

Neste capítulo será apresentada a metodologia experimental empregada ao longo do trabalho. Esta é constituída de: preparação dos catalisadores, realização dos testes catalíticos e caracterização dos catalisadores e do carbono formado. A preparação dos catalisadores e os testes catalíticos foram realizados no Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat), com o apoio técnico do Laboratório de Tecnologia em Engenharia Química (LATEQ) e da Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (CA/DEQUI).

2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores utilizados neste trabalho foram divididos em quatro grupos: grupo I, no qual, tendo como referência o catalisador contendo apenas cobalto e alumínio, foi realizada a substituição parcial de cobalto por alumínio, mantendo fixa a razão M^{+2}/M^{+3} e variando a razão Co/Cu; grupo II, com a razão M^{+2}/M^{+3} variável, enquanto a razão Co/Cu é mantida fixa; grupo III, semelhante ao anterior, porém com a razão Co/Cu = 21 e o grupo IV, no qual se manteve constante a quantidade de cobalto e se variou o conteúdo de Cu e Al.

Os catalisadores foram preparados pelo método da co-precipitação contínua. O método consiste em misturar continuamente uma solução dos metais na forma de nitratos hidratados com uma solução alcalina, promovendo a co-precipitação dos mesmos, mantendo o pH e a temperatura constantes.

Foi utilizado o método da co-precipitação em virtude de estudos prévios realizados no ProCat sugerirem que este método, quando comparado aos catalisadores suportados, apresentam maior conversão de metano, bem como maior resistência à desativação (PEREIRA et al, 2006; SCHNOREMBERGER & PEREZ-LOPEZ, 2009). O fluxograma das etapas de preparação e a relação dos reagentes utilizados estão apresentados na Figura 2.1 e na Tabela 2.1, respectivamente.

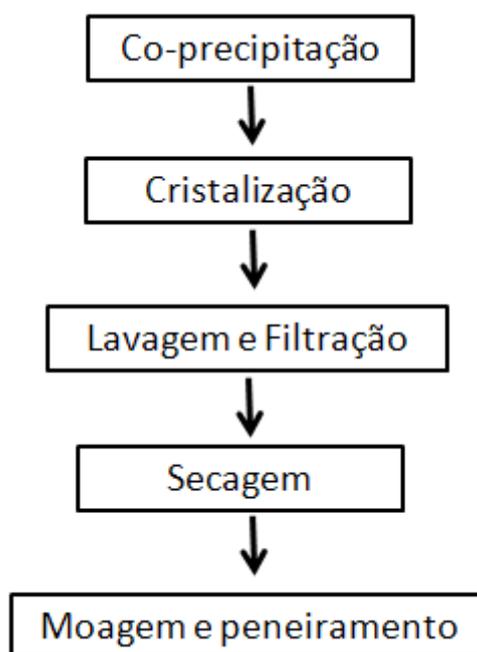


Figura 2.1: Etapas da preparação do catalisador.

Tabela 2.1: Relação dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Reagente	Marca
Carbonato de Sódio Anidro	Nuclear
Nitrato de Cobre Trihidratado	Synth
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	Vetec
Nitrato de Alumínio Nonahidratado	Synth

O procedimento consiste no preparo de uma solução aquosa dos sais dos metais (100 mL de água deionizada, 1M), de acordo com a proporção molar necessária de cada metal. A solução alcalina foi preparada com carbonato de sódio

(150 mL de água deionizada, 2M). Para obter completa diluição, ambas as soluções foram agitadas.

A co-precipitação foi realizada em reator CSTR nas seguintes condições: sob agitação contínua (agitador mecânico Fisatom modelo 752 A); temperatura igual a 50°C, mantida fixa através de um banho termostatizado (Lauda, tipo E100) e pH igual a $8,0 \pm 0,1$ (pHmetro Digimed), com eletrodo de pH com compensador de temperatura. O ajuste do pH foi realizado através do ajuste da vazão da solução alcalina.

Inicialmente, o reator foi carregado com água deionizada e, em seguida, inseridos os medidores de pH e temperatura. As duas soluções foram adicionadas continuamente ao reator, mediante a utilização de duas bombas peristálticas (Flex Flo, modelo A-1830-4N). A Figura 2.2 mostra esquematicamente o aparato utilizado durante o processo de co-precipitação.

- **Solução A:** Nitrato metálico.
- **Solução B:** Agente precipitante (Na_2CO_3).

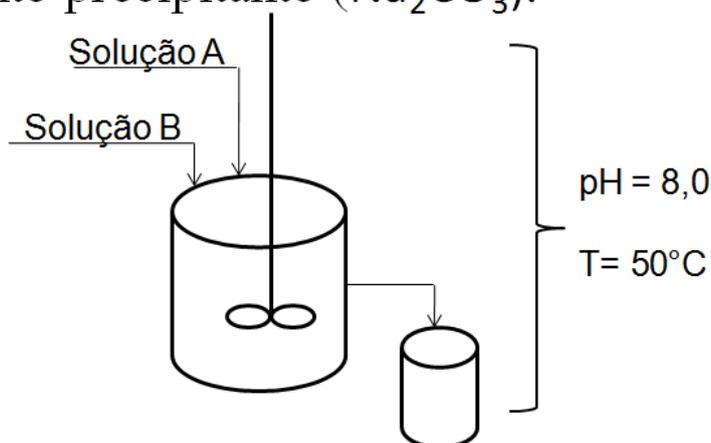


Figura 2.2: Esquema do aparato utilizado durante o processo de co-precipitação.

Em seguida, o material precipitado foi cristalizado por 1 hora a 50°C, sob agitação contínua, em agitador magnético com aquecimento (Fisatom, modelo 752 A). Na sequência, o material foi submetido à lavagem com filtração à vácuo, sendo utilizado água deionizada - a fim de remover os íons excedentes do processo - até

que a condutividade água residual fosse inferior a $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (condutivímetro Digimed, tipo DM 31).

O material resultante foi submetido à secagem em uma estufa a 80°C (estufa DeLéo) por 24 horas. O material seco foi moído e peneirado para fins de se obter uma faixa de granulometria entre 42 e 32 mesh ($0,354\text{mm} < d_p < 0,5\text{mm}$).

O tratamento térmico (calcinação) foi realizado durante 6h a 600°C , com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sob fluxo contínuo de $50 \text{ ml}/\text{min}$ de ar sintético. Foram carregadas aproximadamente 0,5 gramas de amostra em reator tubular de quartzo o qual foi acoplado a um forno com controle de temperatura.

2.2 Ativação com H_2

Alguns testes foram precedidos de ativação *in situ* do catalisador. O procedimento consistia em aquecer a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$., utilizando uma mistura com $10\text{mL}/\text{min}$ de H_2 e $90 \text{ mL}/\text{min}$ de N_2 , a partir da temperatura ambiente, até a temperatura de redução, numa taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, no qual era mantido por 1 hora. Após a redução, o reator era levado até a temperatura de reação sob fluxo de nitrogênio.

2.3 Testes catalíticos

Os testes de atividade foram realizados em um reator tubular de quartzo, com 80 cm de comprimento, 1,2 cm de diâmetro externo e 0,15 cm de espessura do tubo. O procedimento operacional foi realizado da seguinte forma: As vazões dos gases foram estabelecidas por controladores digitais de fluxo mássico; a temperatura medida por um termopar tipo K inserido na altura próxima ao centro do catalisador e monitorada por um controlador digital de temperatura. A pressão era lida em um manômetro.

O metano não reagido e o hidrogênio formado foram analisados em linha em um cromatógrafo GC Varian (modelo 3600CX) utilizando N₂ como gás de arraste e detector de condutividade térmica (TCD). Em cada temperatura foram realizadas cinco análises no cromatógrafo, de forma que os resultados mostrados são uma média desses valores. O tempo de cada análise foi de 2 minutos. De forma similar foram realizados os testes com temperatura constante, nos quais a injeção era realizada em intervalos de 10 minutos.

Com os cromatogramas obtidos, foi possível a identificação dos produtos com base nos tempos de retenção na coluna. A quantidade de cada produto foi relacionada de acordo com a área integrada a partir dos cromatogramas. A Tabela 2.3 apresenta as condições de operação do cromatógrafo durante os testes catalíticos.

Tabela 2.2: Condições de operação do cromatógrafo Varian 3600CX.

Condições	Valores
Temperatura da coluna	140°C
Temperatura do forno de detecção	180°C (TCD)
Volume de injeção	500 µL

A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 0,1 g. As reações foram realizadas com 10 mL/min de metano e 90 mL/min de nitrogênio. O sistema era aquecido a uma taxa de 10°C/min até atingir a temperatura de reação inicial (500°C), sob passagem da mistura reacional. As análises cromatográficas foram realizadas em intervalos de temperaturas de 500°C até 750°C. Também foram realizados testes com temperatura constante nos quais se procedeu com a mesma taxa de aquecimento até chegar na temperatura de interesse.

2.4 Caracterização

A caracterização das amostras foi realizada para o catalisador virgem e para o catalisador após os testes de atividade (amostra reagida). A caracterização das amostras reagidas tem como objetivo identificar o carbono produzido.

2.4.1 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores virgens foram caracterizados por: Análise termogravimétrica (TGA) e térmica diferencial (DTA), redução à temperatura programada (TPR), análise por difração de raios X (DRX) e determinação da área específica.

Análise Termogravimétrica e Térmica Diferencial (TGA-DTA): A análise termogravimétrica (TGA) permite acompanhar a variação de massa de uma amostra, em função da temperatura, devido a transformações físicas ou químicas. A análise térmica diferencial (DTA) consiste no monitoramento da diferença de temperatura entre a amostra e a referência, devido a algum evento exotérmico ou endotérmico. As análises feitas foram desenvolvidas em uma termobalança modelo SDT Q600 da TA Instruments. A massa de catalisador fresco (não calcinado) usada nos testes foi de 10 mg. Após ser estabelecida uma vazão constante de 100 mL.min⁻¹ de ar sintético, a temperatura foi elevada até 800°C. Neste equipamento, é possível avaliar simultaneamente TGA e DTA.

Redução à Temperatura Programada (TPR – Temperature Programmed Reduction): O processo consiste em reduzir a amostra em uma mistura gasosa formada por um gás inerte e H₂ como gás redutor. As medidas de TPR foram conduzidas em um equipamento multipropósito (SAMP3), sendo o consumo de H₂ mensurado através de um detector TCD. Foi utilizada uma vazão de hidrogênio e nitrogênio de 3 e 27 mL/min, respectivamente. O aquecimento ocorreu até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Difração de Raios-X (DRX): As análises de difração de raios-x foram feitas em um difratômetro BRUKER, modelo D2 Phaser, usando radiação Cu-K α , para o intervalo de 10° a 70°. O diâmetro dos cristais metálicos foram determinados a partir

do pico referente ao Co^0 (1,1,1) em $2\theta = 44,2^\circ$, usando a equação de Scherrer (GUINER, 1994):

$$D_{\text{XRD}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde

K – constante;

λ - o comprimento de onda empregado (Cu-K α);

θ - ângulo de difração ;

β - largura do pico a meia altura.

Área Específica: Foi realizada pelo método dinâmico de fisissorção de nitrogênio. Neste trabalho foi calculada a área específica ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$) dos catalisadores através do método de B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller). O material foi preparado para adsorver N_2 a -196°C em um equipamento multipropósito (SAMP3) dotado de detector de condutividade térmica (TCD). Uma amostra de 100 mg de catalisador calcinado era carregada no reator em “U” de vidro que era acoplado ao equipamento. As medições foram precedidas por um pré-tratamento, passando-se 30 ml/min de nitrogênio, a 250°C , durante 1h, o qual tinha por objetivo eliminar a umidade das amostras. Em seguida, foi estabelecida uma vazão de 30 mL/min de uma mistura contendo 30% (v/v) em He. O reator era imerso em N_2 líquido, possibilitando, desta forma, a adsorção do nitrogênio gasoso na amostra. Este procedimento causava uma variação de sinal no detector a partir do qual podem ser obtidos os valores de área específica. Foram feitos quatro ciclos de adsorção-dessorção para cada amostra, para obter um valor médio.

2.4.2 Caracterização do Carbono Depositado

O carbono depositado sobre o catalisador foi caracterizado por oxidação à temperatura programada (TPO), microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios X (DRX).

Oxidação à Temperatura Programada (TPO – Temperature Programmed Oxidation): Os experimentos de TPO foram realizados em termobalança (SDT Q600) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800° e com vazão de 100mL/min de ar sintético. Durante as análises, foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra (após os testes catalíticos).

Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV): As imagens de MEV foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JSM 6060. As amostras foram previamente metalizadas com ouro, com 24h de antecedência.

Difração de Raios-X (DRX): As análises foram feitas em um difratômetro Bruker D2 Phaser, usando radiação Cu-K α , para o intervalo de 20° a 70. O diâmetro das amostras, após os testes, também foram calculados usando a equação 7.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos, as análises de caracterização dos catalisadores, bem como a do carbono formado.

Tratar-se-á, inicialmente, da caracterização do catalisador antes da reação, que inclui os resultados de TGA, DRX, TPR e S_{BET} . Em seguida, serão apresentados os resultados dos testes de atividade, divididos da seguinte maneira: (i) testes em temperaturas crescentes; (ii) testes com temperatura constante e (iii) influência da pré-ativação com hidrogênio.

Por fim, serão apresentados os resultados de caracterização do carbono formado, o que inclui DRX, TPO e MEV.

As amostras preparadas foram divididas em quatro grupos. No grupo I foi mantida fixa a razão molar entre os metais bivalente e trivalente (M^{+2}/M^{+3}) e se variou a razão molar entre os metais bivalentes Co/Cu. No grupo II e III a razão molar Co/Cu foi mantida fixa, enquanto a razão molar M^{+2}/M^{+3} foi variada. Por fim, o grupo IV manteve-se fixa a quantidade de cobalto, modificando-se o teor de cobre e alumínio.

3.1 Caracterização do catalisador

A composição nominal molar e os valores respectivos de área específica dessas amostras estão apresentados na Tabela 3.1. Os valores de área específica apresentados são uma média de quatro medições nos quais o erro destes valores não ultrapassa 2%.

Tabela 3.1: Composição nominal e área específica dos catalisadores.

Grupo	Amostra	Cu (% mol)	Co (% mol)	Al (% mol)	Razão molar Co/Cu	Razão molar M^{+2}/M^{+3}	S_{BET} (m^2/g)
I	R5	11	55	33	5	2	58
	R10	6	60	33	10	2	78
	R21	3	63	33	21	2	68
	REF	0	66	33	∞	2	54
II	m1,5	5,5	54,5	40	10	1,5	78
	m2=R10	6	60	33	10	2	78
	m3	6,8	68,2	25	10	3	60
III	M1,5	2,7	57,2	40	21	1,5	84
	M2=R21	3	63	33	21	2	68
	M3	3,4	71,6	25	21	3	50
IV	L0=REF	0	66	33	∞	2	54
	L3	3	66	30	22	2,3	63
	L6	6	66	27	11	2,6	68

Para o grupo I, observa-se que a substituição parcial de Co por Cu aumenta a área específica. Considerando que a porcentagem molar de alumínio é constante neste grupo, é possível relacionar o aumento da área específica ao aumento do teor de cobre, pelo fato de que a presença deste metal forma partículas menores e, dessa forma, influencia no aumento da área específica das amostras contendo cobre (WAN et al., 2008). Todavia, a amostra R5, com o maior teor de cobre, não segue esta tendência. Para as amostras do grupo II e III (razão Co/Cu fixa), o aumento da razão M^{+2}/M^{+3} , isto é, a diminuição da quantidade de alumínio, provoca a diminuição do valor da área específica; assim, este comportamento evidencia a influência do

alumínio no valor da área. Com relação ao grupo IV, nota-se que o aumento no teor de Cu resulta em uma maior área.

A análise termogravimétrica (TGA) das amostras não calcinadas está apresentada na Figura 3.1. Neste teste, a amostra perde massa com o aumento de temperatura. Independente do grupo de amostras pode-se observar que a perda de massa ocorre em dois estágios. O primeiro, em temperaturas menores, é devido à eliminação de água (ULIBARRI et al., 1991). O segundo é referente à eliminação de grupos carbonato ou hidroxicarbonatos (JIANG et al., 2009) dando origem à formação dos óxidos mistos.

Para o grupo I de amostras (Figura 3.1-a), a substituição parcial do cobalto por cobre resulta em um deslocamento do primeiro pico para temperaturas menores, enquanto que o deslocamento do segundo pico é para temperaturas maiores. A amostra REF apresenta o primeiro pico com maior temperatura. Esse comportamento indica uma maior interação entre a água e as camadas de hidroxicarbonatos (JIANG et al., 2009). Por outro lado, a amostra R5 apresenta o segundo pico em temperatura maior, o que sugere maior estabilidade térmica dos precursores dos óxidos mistos, ou seja, as hidrotalcitas. Semelhante análise é válida para as demais amostras dos outros grupos.

Com exceção da amostra R5, a substituição parcial do cobalto por cobre, e o conseqüente deslocamento de temperatura do segundo pico, é consistente com a maior área específica das amostras que possuem cobre.

Para os grupos nos quais foi mantido constante a razão Co/Cu, Figura 3.1-b e c, o aumento da razão M^{+2}/M^{+3} resultou em um deslocamento dos dois picos para temperaturas maiores. A amostra M1,5 foi a única que não seguiu esta tendência. Ademais, o deslocamento do pico referente à eliminação de grupos carbonato ou hidroxicarbonatos (segundo pico), conforme aumenta a razão M^{+2}/M^{+3} , está em concordância com os valores de área específica para estes dois grupos (Tabela 3.1).

Para o grupo IV (Figura 3.1-d) houve um deslocamento, para temperaturas superiores, somente com relação ao primeiro pico.

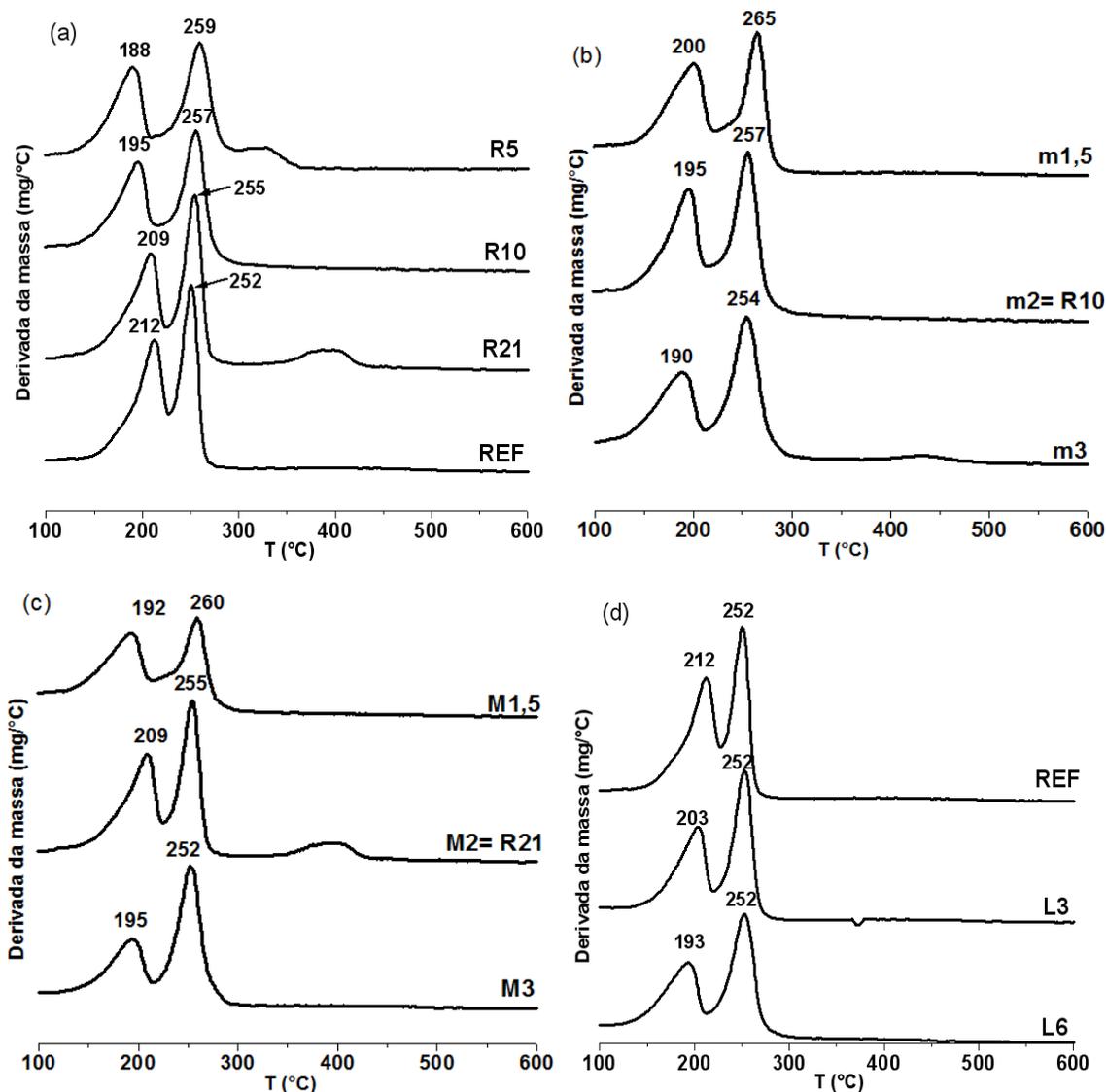


Figura 3.1: Análise termogravimétrica das amostras calcinadas (10°C/min): (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

Os picos da análise térmica diferencial (DTA), Figura 3.2, indicam a ocorrência de três eventos. O primeiro e o segundo coincidem com os picos de perda de massa observados na TGA (Figura 3.1), e estão relacionados com transformações endotérmicas. O terceiro, quando ocorre, representa um evento exotérmico e não está associado ao TGA (amostra R21).

Para o grupo I (FIGURA 3.2-a), nota-se que a intensidade do pico, sobretudo o segundo pico (temperaturas maiores) relativo ao evento endotérmico, é mais intenso conforme ocorre a substituição parcial de cobalto por cobre. Semelhante comportamento pode ser observado para o grupo IV (Figura 3.2-d).

Para a amostra m3, do grupo II (Figura 3.2-b) há um terceiro pico, e neste caso está associado ao TGA. Alguns autores (ULIBARRY *et al.*, 1991; CHMIELARZ *et al.*, 2002) também observaram este comportamento, e é provável que seja referente ao processo de oxidação $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+}$, uma vez que as amostras foram calcinadas com passagem de ar. A ausência deste pico nas demais amostras pode estar relacionada com a influência da quantidade de alumínio presente ou porque a amostra m3 é a que apresenta maior quantidade do cobre, e, sendo assim, mais sensível à oxidação.

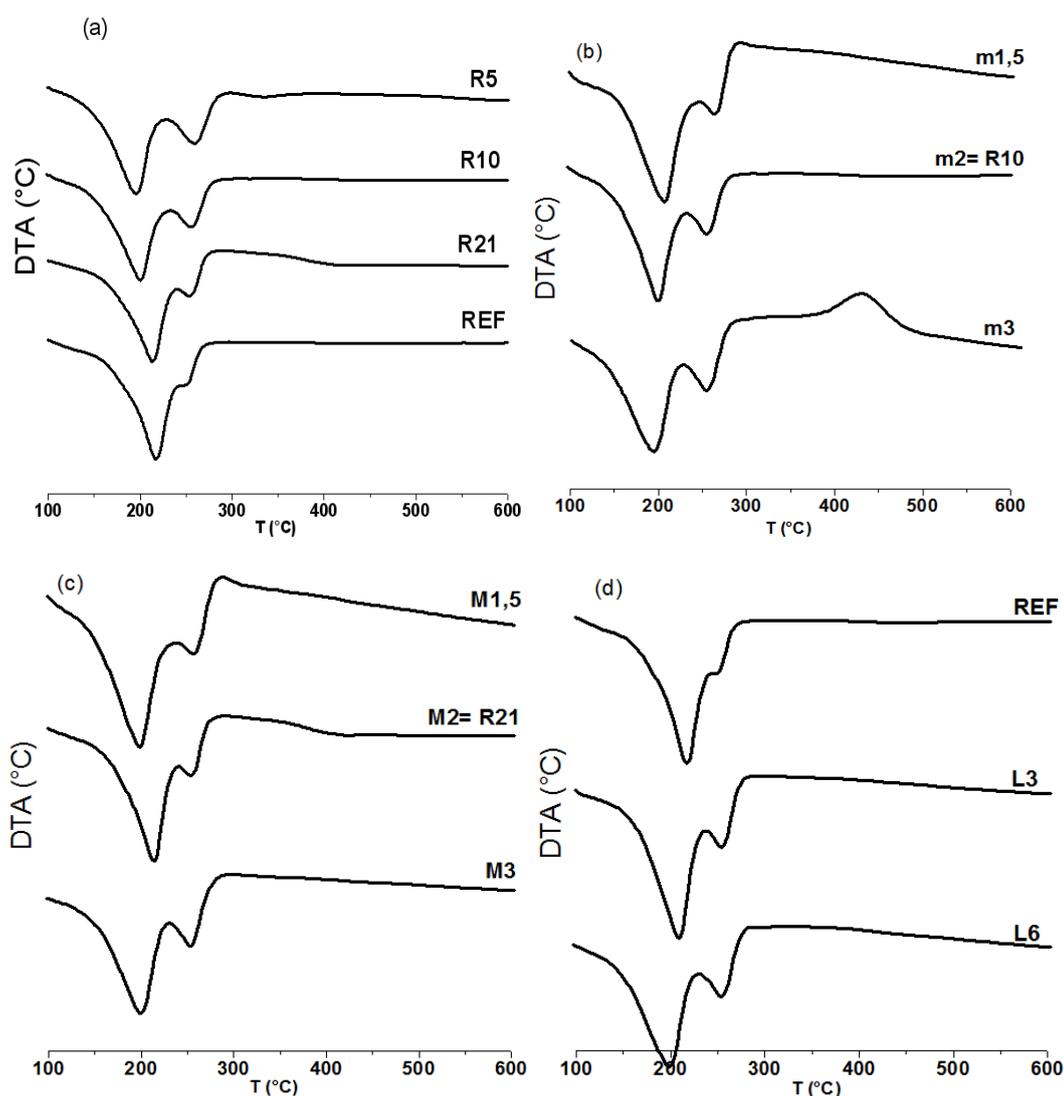
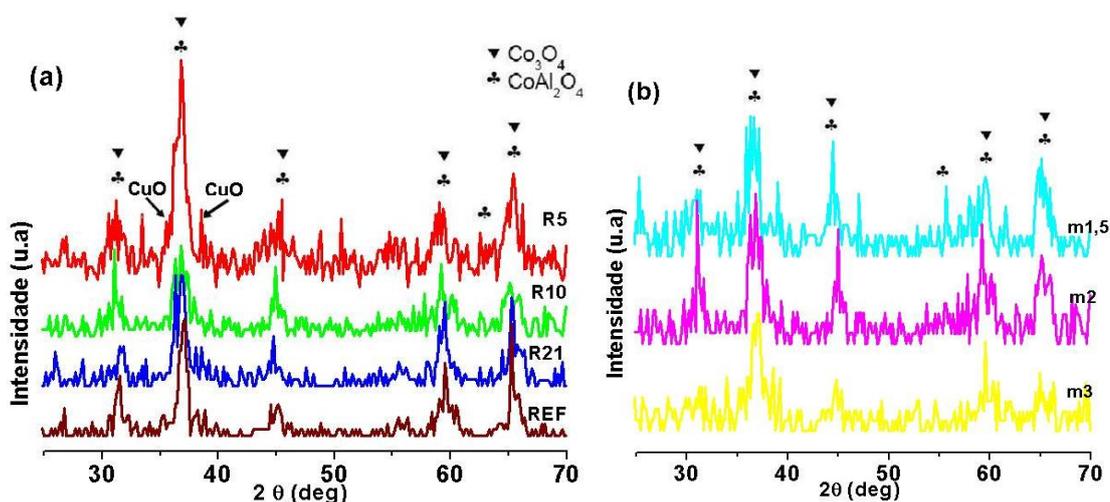


Figura 3.2: Análise térmica diferencial das amostras calcinadas (10°C/min): (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras calcinadas são apresentados na Figura 3.3. Todos os difratogramas mostrados nesta figura apresentam picos atribuídos aos óxidos Co_3O_4 e/ou CoAl_2O_4 (Figura 3.3 -e) nas posições $2\theta = 31,3, 36,7, 44,8, 55,8, 59,4$ e $65,2^\circ$. Ademais, CuCo_2O_4 pode estar presente nas amostras, porém sua identificação é dificultada devido ao seu difratograma apresentar sinais característicos similares ao Co_3O_4 (CESAR *et al*, 1999; LI *et al*, 2009).

Para as amostras do grupo I (Figura 3.3.1-a), a substituição parcial do cobalto por cobre resultou em diminuição da cristalinidade das amostras. Entretanto, observando o difratograma da amostra R5, esta tendência não ocorre. Contudo, a intensidade dos picos, revelando uma amostra com maior cristalinidade, estão de acordo com o menor valor de área específica (Tabela 1). É provável que nesta amostra tenha ocorrido formação de partículas maiores que as demais do mesmo grupo, fato que pode ser percebido através da análise de DRX (picos mais intensos). Além disso, a amostra R5 apresenta picos em $2\theta = 35,5$ e $38,8^\circ$, atribuídos ao CuO (tenorita) (DAREZERESHKI & BAKHTIARI, 2011). Não foi possível identificar CuO nas demais amostras que possuem cobre, provavelmente devido ao teor de cobre estar abaixo do limite de detecção.

Entre as amostras do grupo II e III (Figura 3.3.1-b,c), nota-se uma diminuição da cristalinidade com a razão M^{+2}/M^{+3} . Com relação ao grupo IV (Figura 3.3.1-d), constata-se que o aumento do teor de cobre resulta em menor cristalinidade das amostras.



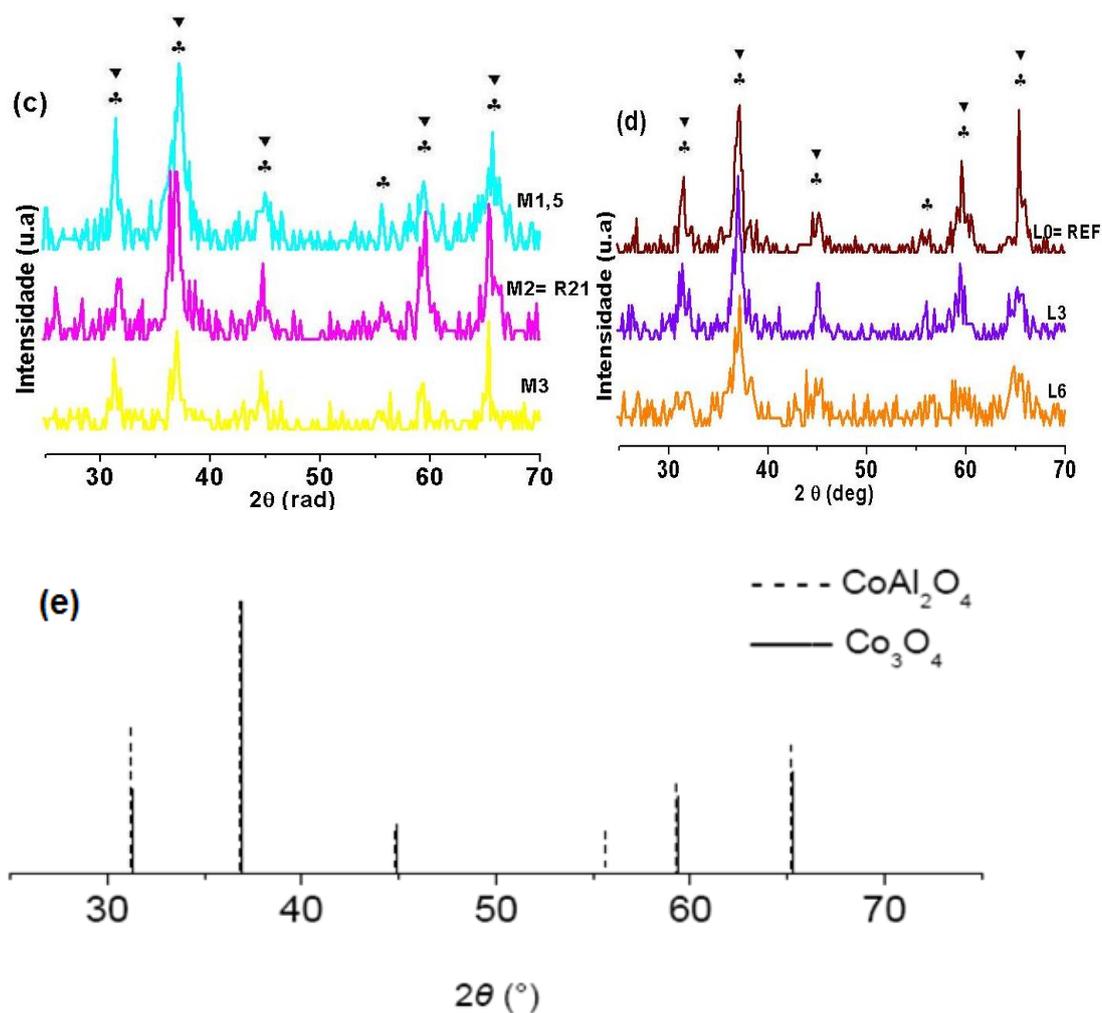


Figura 3.3: Difratogramas de raio-X das amostras calcinadas.: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV; (e) difratograma padrão de raio-X (com as fases cristalinas de interesse)

A Figura 3.4 apresenta os perfis obtidos na análise de redução à temperatura programada (TPR- H_2). Com relação ao grupo I (Figura 3.4-a), a amostra contendo somente cobalto e alumínio (REF) apresenta dois picos de redução. O primeiro, em temperatura em torno de 445°C corresponde à redução do óxido de cobalto puro (cobalto bulk). A redução deste óxido provavelmente ocorra em dois passos sucessivos: $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^\circ$ (RIBET *et al*, 1999), e a correspondente redução destes óxidos são indistinguíveis na Figura 3.4-a. O segundo pico em 754°C , corresponde à redução do óxido misto de cobalto (CoAl_2O_4) (RIBET *et al*, 1999). É consenso que os óxidos mistos de cobalto são mais estáveis e, dessa forma, mais difíceis de serem reduzidos (BENITO *et al*, 2009; ZARDIN *et al*, 2007).

Para as amostras com cobre, a substituição parcial de Co por Cu provoca o deslocamento do pico de redução do CoAl_2O_4 para temperaturas mais baixas, em

torno de 100 a 200°C inferiores. Este comportamento pode ser atribuído a uma forte interação entre o cobre e o cobalto (FIERRO *et al*, 2000; HERMES *et al*, 2011). Este decréscimo na temperatura de redução também é consistente com a presença do CuCo_2O_4 (sugerido através da análise de DRX), uma vez que a redução desta fase ocorre em temperaturas menores (FIERRO *et al*, 2000). Observa-se, ainda, que as amostras com cobre possuem outro pico de redução em temperaturas menores, em torno de 210°C, relativo à redução do CuO e do Co_3O_4 . Para a mostra R21, há uma evidente distinção dos picos relativos à redução do CuO e Co_3O_4 , em 217 e 286°C, respectivamente. Nota-se que quanto maior o teor de Cu na amostra, a redução do Co_3O_4 ocorre junto com o CuO .

O perfil de TPR das amostras do grupo II, mostrado na Figura 3.4-b, demonstra que conforme a razão M^{+2}/M^{+3} aumenta, há um deslocamento da temperatura de redução, do CuO e do Co_3O_4 , para temperaturas menores. Além disso, o consumo de hidrogênio, ou seja, a intensidade do pico, também é maior, o que está de acordo com o aumento do conteúdo de cobre nestas amostras.

O perfil de TPR das amostras do grupo III, apresentado na Figura 3.4-c, mostra que conforme a razão M^{+2}/M^{+3} aumenta, o pico de redução relativo ao CoAl_2O_4 é deslocado para temperaturas menores; portanto, em concordância com a forte interação existente entre o cobre e o cobalto. A amostra M3 apresentou outros dois picos de redução, em 235 e 325°C, que podem ser atribuídos à redução do CuO e Co_3O_4 , respectivamente. Observa-se ainda que conforme diminui a razão de M^{+2}/M^{+3} , há uma tendência de ocorrer a junção da redução destes dois óxidos (CuO e Co_3O_4).

Para o grupo IV, Figura 3.5-d, à semelhança do grupo I, também é possível observar o deslocamento do pico de redução relativo ao CoAl_2O_4 , para temperaturas menores para as amostras que apresentam cobre (L3 e L6); contudo, não se observa diferença significativa na temperatura de redução entre estas duas. Por outro lado, a amostra com maior porcentagem molar de cobre (L6), apresentou consumo de hidrogênio notavelmente maior no pico de redução atribuído à redução do CuO e Co_3O_4 (221°C). Este comportamento é esperado, uma vez que esta amostra possui elevada razão molar entre os metais M^{+2}/M^{+3} .

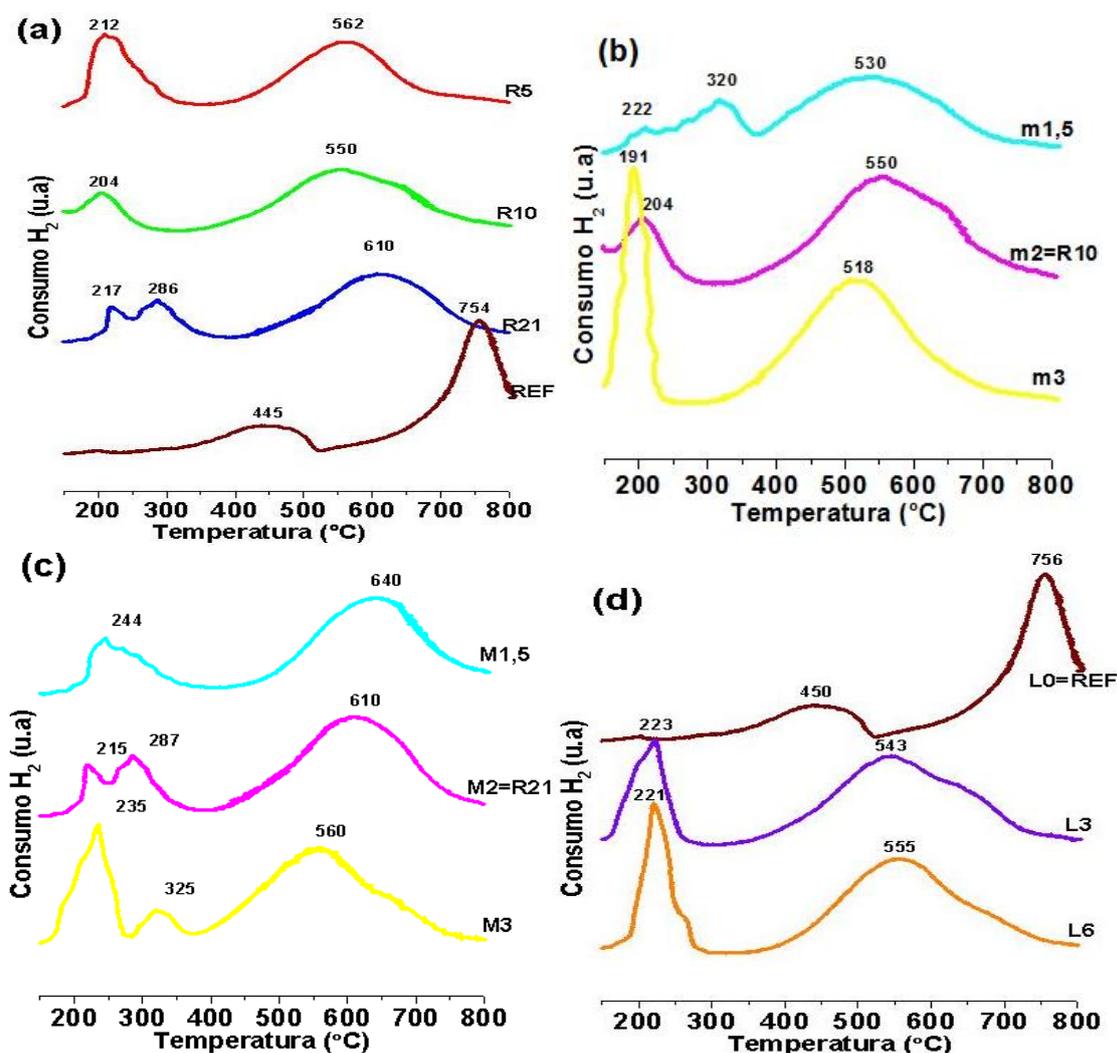


Figura 3.4: Análise de TPR das amostras calcinadas: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

3.2 Testes de Atividade

3.2.1 Testes em diferentes temperaturas

A Figura 3.5 apresenta a conversão do metano, em diferentes temperaturas, para o grupo I de amostras. Nota-se que até 600 $^{\circ}C$ todas as amostras apresentaram atividade crescente. Apesar de apresentar a menor área específica, a amostra REF foi a que apresentou maior atividade entre 600 e 650 $^{\circ}C$. Com exceção da amostra R5, nas demais é possível notar, a partir de 600 $^{\circ}C$, o efeito negativo na atividade

catalítica em virtude da substituição parcial do cobalto por cobre. Das amostras com cobre, a amostra R21 foi a que obteve maior atividade quando comparada à amostra sem cobre (REF).

A maior atividade da amostra REF, principalmente em temperaturas elevadas, e a desativação da amostra R5, em 700°C, pode estar relacionado à maior cristalinidade destas amostras, em comparação com as demais do mesmo grupo (Figura 3.3.2-a). Em outras palavras, esta maior cristalinidade pode contribuir para manter a atividade em uma faixa de temperatura maior (amostra REF), ou contribuir como uma resistência à desativação (amostra R5).

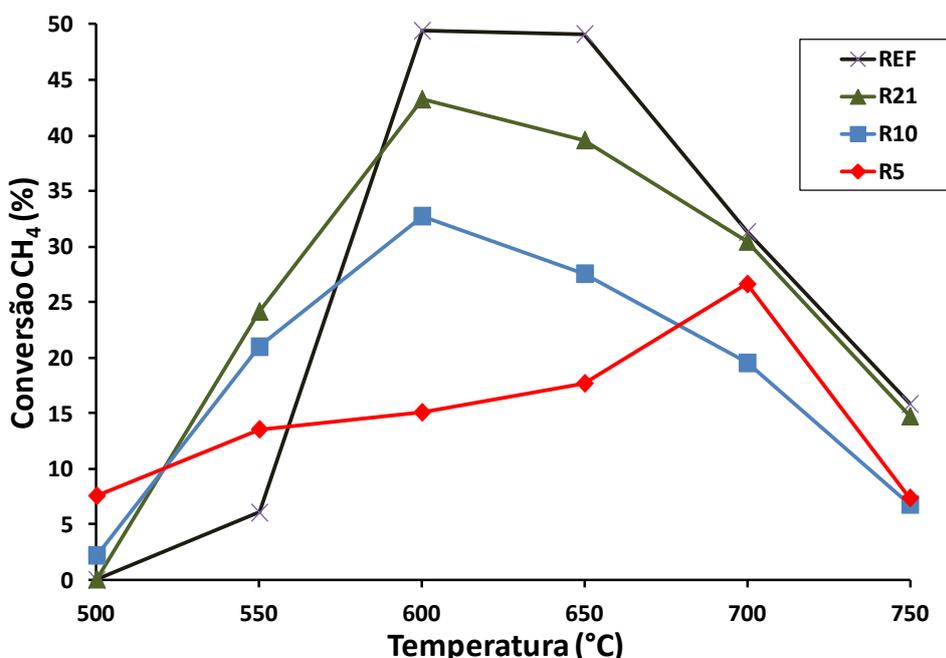


Figura 3.5: Conversão de CH₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo I.

A Figura 3.6 apresenta a conversão do metano para o grupo II de amostras. Até 600°C todas as amostras apresentam atividade crescente com o aumento da temperatura, com destaque para a amostra com maior porcentagem molar de cobre (m3). A partir de 600°C, há uma tendência à desativação, sendo maior conforme aumenta a razão molar M^{+2}/M^{+3} . Em temperaturas elevadas não é possível relacionar a atividade à área específica, pois o material sofre redução durante a

reação. Além disso, nota-se que a amostra com menor cristalinidade, a amostra m3 (Figura 3.3.1-b), apresentou menores valores de atividade a partir de 600°C.

A Tabela 3.2 mostra os valores de conversão e de desvio padrão relativos à amostra REF em dois testes diferentes. É possível observar o desvio padrão relativo é inferior a 5% em todas as temperaturas e, portanto, é possível assumir que não afetará uma análise comparativa entre os diferentes catalisadores.

Tabela 3.2: Conversão do metano obtida com a amostra REF em dois testes diferentes com seus respectivos valores de desvio padrão.

Temperatura (°C)	X _{CH₄} (%) no 1° teste	X _{CH₄} (%) no 2° teste	Desvio padrão relativo (%)
500	0,0	0,0	-
550	6,1	6,5	4,9
600	49,4	52,7	4,5
650	49,3	52,9	4,9

A Figura 3.7 apresenta a atividade das amostras para o grupo III. Abaixo de 600°C nota-se um aumento na atividade conforme aumenta a razão M⁺²/M⁺³. Acima de 600°C, a desativação da amostra M3 é mais acentuada. Além disso, o perfil de atividade da amostra M3 indica que uma maior razão dos cátions M⁺²/M⁺³, ou seja, tem efeito negativo na conversão do metano. Em outras palavras, a diminuição da atividade também está relacionada com o menor teor de alumínio.

O fato da amostra M3 apresentar a menor área específica deste grupo (Tabela 3.1) pode explicar a baixa atividade desta amostra. Ademais, de maneira similar à amostra m3, a amostra M3 também apresentou a menor cristalinidade deste grupo (Figura 3.3.1-c) e, a partir de 600°C, igualmente apresentou os menores valores de conversão.

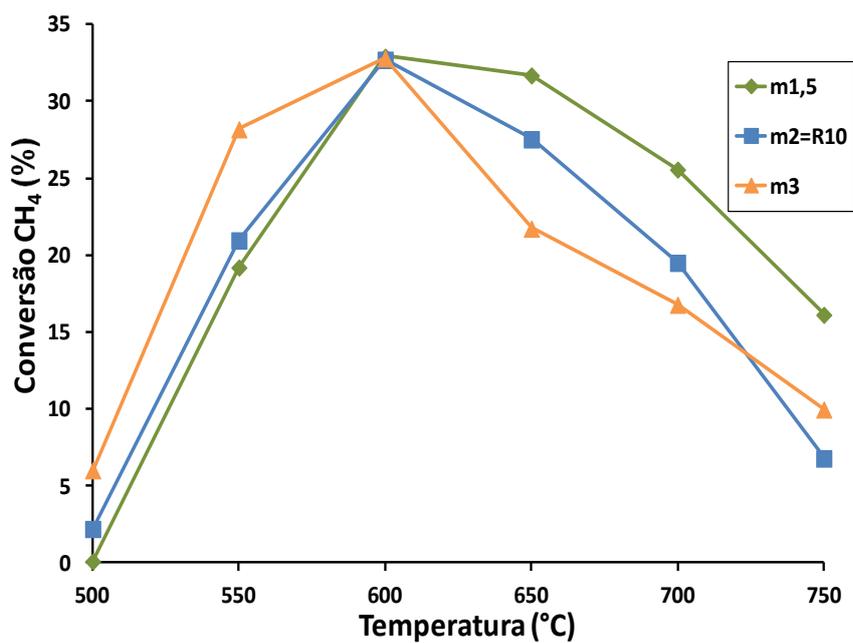


Figura 3.6: Conversão de CH_4 em função da temperatura de reação para as amostras do grupo II.

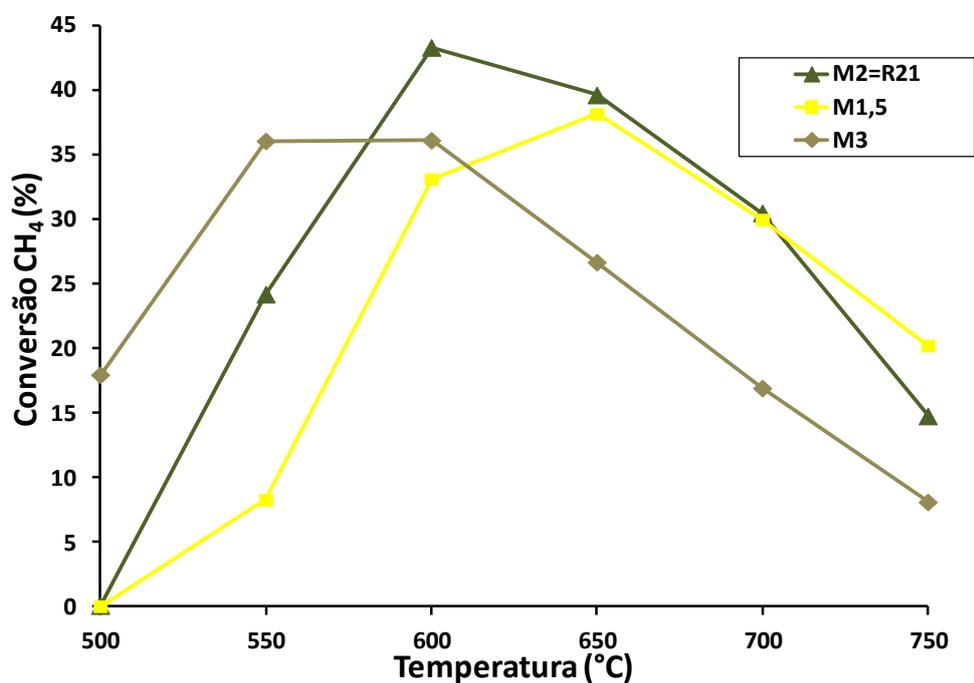


Figura 3.7: Conversão de CH_4 em função da temperatura de reação para as amostras do grupo III.

A atividade das amostras do grupo IV é apresentada na Figura 3.8. Apesar da forte interação entre os metais bivalentes (como discutido na análise de TPR) presente na amostra L6, a atividade catalítica apresenta os maiores valores de atividade até 550°C, provavelmente porque apresenta o maior valor de área específica (Tabela 1). Porém, essa relação pode não ser satisfatória, pois, além do que já foi comentado - o material sofre redução ao longo da reação -, a determinação da área específica foi realizada para amostra calcinada.

Considerando que a amostra L6 apresentou a menor cristalinidade deste grupo (Figura 3.3-d), isso fornece um indicativo para a baixa atividade apresentada em temperaturas superiores a 600°C. Somado a isso, é interessante notar que, comparando com a amostra L6, a quantidade de 3% molar de cobre a menos, ou seja, a amostra L3, melhora significativamente a atividade, de tal forma que seu desempenho se aproxima da amostra REF nas temperaturas finais do teste.

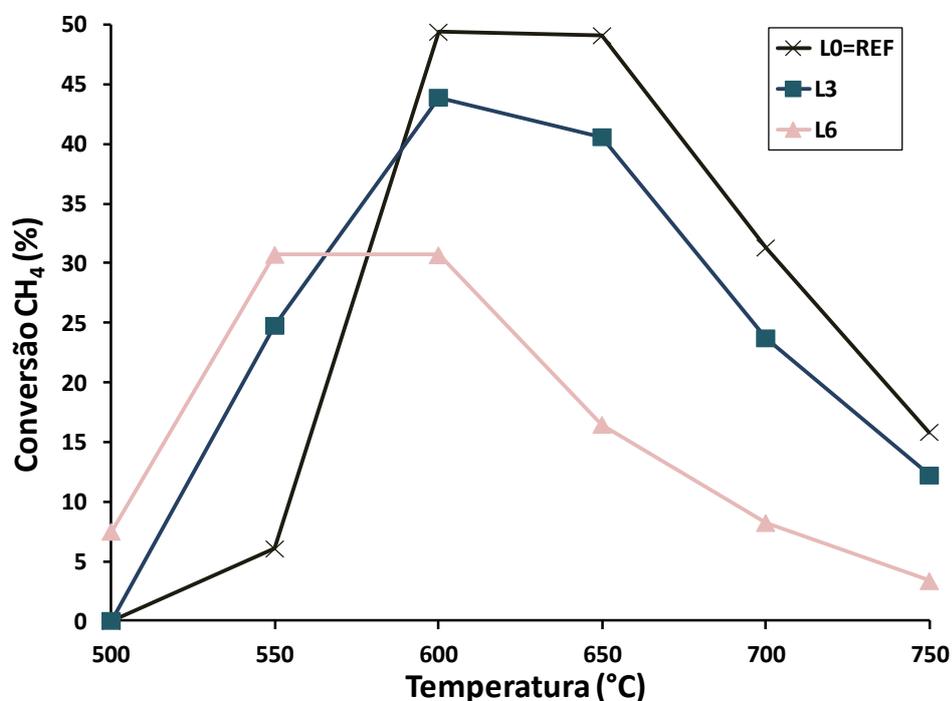


Figura 3.8: Conversão de CH₄ em função da temperatura de reação para as amostras do grupo IV.

Os resultados de atividade das amostras que não sofreram redução prévia (Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8), podem ser relacionados com a presença de CuO e Co₃O₄. Conforme mostrado no perfil de TPR, estas fases são reduzidas em temperaturas menores que 400°C. Uma vez que a análise de TPR foi realizada com hidrogênio, é possível considerar que a redução destas fases, durante a reação com metano, ocorra em temperaturas um pouco maiores, o que está de acordo com o contínuo aumento no valor de atividade das amostras até 600°C.

Para o grupo I, as amostras que contêm cobre apresentaram atividade superior à amostra sem cobre (REF) para temperatura até 550°C, indicando que a ativação das amostras com cobre ocorre a baixas temperaturas, mesmo em presença do metano. Além disso, a menor atividade da amostra REF, em temperaturas inferiores a 600°C, indica uma redução mais difícil, em concordância com os resultados de TPR (Figura 3.4). O comportamento da amostra R5 pode ser explicado considerando que os óxidos CuO e Co₃O₄ não sofrem completa desativação; sendo assim, em temperaturas maiores que 600°C começa a ocorrer a redução do óxido misto de cobalto (CoAl₂O₄), o que permite a atividade atingir valores crescentes até 700°C. Esta temperatura é elevada o suficiente para promover a sinterização da fase metálica, o que acaba desativando a amostra.

As amostras M3 e L6, grupo III e grupo IV, respectivamente, apresentaram o valor máximo de atividade em 550°C; este comportamento pode ser explicado pela redução dos óxidos CuO e Co₃O₄ ocorrer em temperaturas menores que as demais. Em outras palavras, estas amostras apresentam maior facilidade de redução. A amostra m3 também apresenta esta característica, ou seja, maior facilidade de redução do óxido puro; a Figura 3.4-b mostra que a redução dos metais desta amostra acontece em temperaturas baixas e com um elevado consumo de hidrogênio; este perfil de TPR está de acordo com a atividade apresentada pela amostra (Figura 3.6), uma vez que esta apresenta os maiores valores de atividade até 600°C.

Após 600°C, a maioria das amostras apresenta desativação desta fase metálica; porém, a redução do óxido misto de cobalto (CoAl₂O₄), em temperaturas maiores, provavelmente favoreça que as amostras ainda mantenham a atividade – ainda que decrescente – em valores não muito diferentes do seu valor máximo

(600°C), como ocorre com as amostras REF e R21 (grupo I), m1,5 e m2 (grupo 2), M2 (grupo III) e L0 e L3 (grupo IV).

Além das amostras M3 e L6 apresentarem o valor máximo de atividade em 550°C, também mantêm constante o valor ainda em 600°C (Figura 3.4-c e Figura 3.4-d). Isso sugere que a conversão de óxido em metal ocorre em valores de temperaturas menores nestas amostras. Conforme já comentado, isso pode ser observado no perfil de TPR, o que acaba sendo também evidente no valor de atividade, uma vez que, comparando as amostras de seus respectivos grupos, estas amostras apresentam os maiores valores de conversão até 550°C.

Excluindo-se a amostra sem cobre (REF), é possível identificar na Figura 3.4 que cada grupo possui uma amostra que apresenta menor temperatura de redução relativa ao óxido misto de cobalto (CoAl_2O_4), a saber: R10 (grupo I), m3 (grupo II), M3 (grupo III), e L3 (grupo IV). Este comportamento pode ser relacionado com o teste de atividade destas amostras. Considerando a redução do óxido misto de cobalto em temperaturas relativamente menores, é razoável sugerir que a menor atividade destas amostras, após 600°C, se deve ao fato de que a amostra atinge sua fase metálica ativa em temperaturas menores que as demais; portanto, uma vez que a desativação já ocorreu, torna-se mais vulnerável à completa desativação destas amostras. Por outro lado, as demais amostras (com maior temperatura de redução do óxido misto) possuem maior resistência à desativação, pois é necessário um valor de temperatura maior para obter a fase metálica da amostra. Sendo assim, isso contribui para a atividade se manter maior em intervalos de temperaturas maiores.

As amostras com os melhores desempenhos de cada grupo foram comparadas na Figura 3.9. Constata-se, até 650°C, a influência da presença do cobre que, no caso da amostra com maior porcentagem deste (m1,5), resulta em menores valores de conversão. Durante todo o teste, a amostra foi a que obteve valores de atividades mais próximos da amostra REF. Como já discutido anteriormente para as amostras do grupo IV, este comportamento evidencia que a presença de pequenas quantidades de cobre no catalisador pode ser vantajosa para produção de hidrogênio.

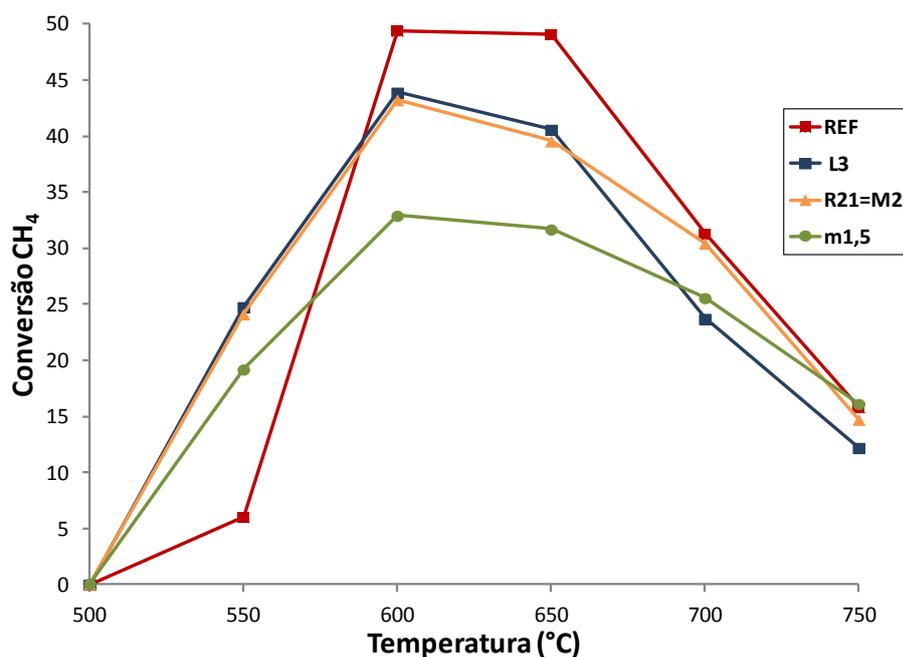


Figura 3.9: Comparativo de atividades dos 4 grupos de catalisadores.

A desativação das amostras nos testes catalíticos pode estar relacionada à sinterização ou ao encapsulamento do catalisador devido à deposição de carbono formado durante a reação. Alguns trabalhos também citam as mesmas causas de desativação (HERMES et al, 2011; MACHADO, 2007; MOURA *et al*, 2006).

O resultado de atividade destes catalisadores, sobretudo na comparação da Figura 3.9, sugere que uma pequena substituição do cobalto por cobre pode ser profícua. Como mostrado nos perfis de TPR (Figura 3.4), os catalisadores com cobre reduzem em temperaturas menores que a amostra sem cobre (REF); em outras palavras, a fase metálica dos catalisadores com cobre é ativada em temperaturas menores. Dessa forma, este comportamento pode, teoricamente, ser vantajosa para produção de hidrogênio, uma vez que se pode ter economia de energia para reduzir o óxido à sua fase ativa, se aproximando, em termos de atividade, da amostra REF. Portanto, visando investigar melhor o comportamento destas amostras, foram realizados testes com temperatura constante.

3.2.2 Testes com temperatura constante

O resultado do teste com temperatura constante, em 500°C, em função do tempo, é apresentado na Figura 3.10 para as amostras REF, m1,5, R21 e L3. O comportamento destas amostras pode ser explicado pela maneira como ocorre a ativação do catalisador. Uma vez que as amostras são auto-ativadas com metano no leito catalítico, fica evidente que a atividade das amostras R21 e L3 deve-se à facilidade de redução. A amostra REF não apresenta atividade antes de 180 minutos; contudo, este comportamento é compatível com o perfil de TPR (Figura 3.4-a), uma vez que a redução de seus óxidos ocorre em temperaturas mais elevadas. Comparando as amostras que possuem cobre, nota-se que aquela com maior teor deste metal em sua constituição (m1,5) é a que apresenta a menor atividade ao longo do tempo. Novamente, este resultado corrobora os resultados obtidos através dos testes com temperatura variável. A relevância deste teste se deve, sobretudo, pelo fato de mostrar que uma pequena quantidade de cobre (L3) é suficiente para obter hidrogênio em maior quantidade que a amostra REF. Além disso, este comportamento sugere que pode-se evitar a etapa de redução prévia com hidrogênio; necessária em catalisadores cujo componente ativo é a forma metálica. Em outras palavras, pode-se economizar uma etapa que faz uso do hidrogênio, que é justamente o produto desejado na decomposição do metano.

Os resultados mostrados na Figura 3.10 também podem ser atribuídos à quantidade de cobalto presente nas amostras. É possível observar que conforme maior a quantidade de cobalto maior é o desempenho das amostras, o que é evidente com a amostra L3. Apesar da amostra REF (com quantidade de cobalto igual a de L3) não apresentar atividade antes de 180 minutos, sua atividade atinge os maiores valores, indicando, portanto, que o cobalto é um metal que promove a decomposição do metano.

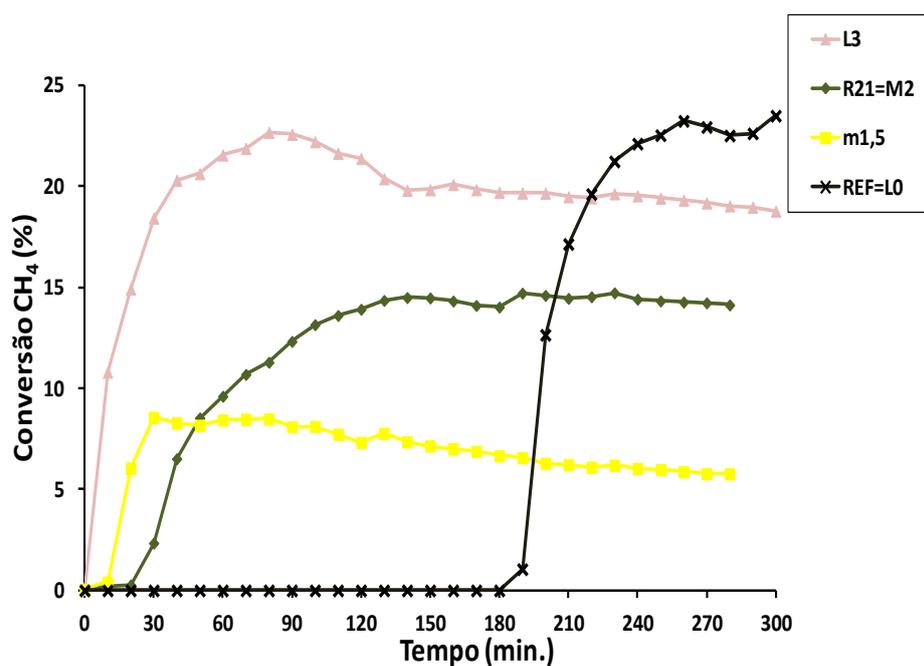


Figura 3.10: Atividade com temperatura constante a 500°C.

Tabela 3.3: Conversão do metano obtida com a amostra m1,5 em dois testes diferentes com seus respectivos valores de desvio padrão.

Tempo (min)	X_{CH_4} (%) no 1º teste	X_{CH_4} (%) no 2º teste	Desvio padrão relativo (%)
30	7,9	8,4	4,3
40	7,9	8,3	3,3
50	8,1	8,2	0,7
60	8,0	8,4	3,8
70	7,7	8,2	4,4
80	7,3	7,8	4,7
90	7,5	7,8	2,8
100	7,2	8,1	8,3
110	6,8	7,7	8,8
120	6,6	7,3	7,3
130	6,7	7,0	3,1
140	6,5	7,3	8,2
150	6,3	7,1	8,9
160	6,1	7,0	9,7
170	6,0	6,4	4,6
180	5,8	6,2	4,7
190	5,7	6,3	7,1
200	5,6	6,3	8,3
210	5,5	6,2	8,7
220	5,7	6,1	4,8
230	5,8	6,2	4,7
240	5,8	6,0	2,8
250	5,9	6,0	1,0
260	6,0	5,9	1,2
270	6,4	5,7	8,2

A Tabela 3.3 mostra os valores de conversão e de desvio padrão relativo com relação à amostra m1,5 em dois testes diferentes. Embora o valor do desvio padrão esteja na faixa de valores entre 7 a 10% em algumas temperaturas, constata-se que o valor não ultrapassa de 5% nos demais casos. De maneira similar aos valores apresentados na Tabela 3.2, isto sugere que uma análise comparativa entre os diferentes catalisadores não é comprometida.

A Figura 3.11 apresenta resultados de testes com temperatura constante a 550°C. É possível observar que a amostra m1,5 apresenta atividade já nos instantes iniciais do teste, enquanto que a amostra L3 não produz hidrogênio no início do teste. Uma hipótese para explicar este comportamento pode ser devido ao perfil de TPR destas amostras. A amostra m1,5 (Figura 3.4-b) apresenta a redução do óxido misto de cobalto em temperaturas menores que a amostra L3 (Figura 3.4-d). Uma vez que a reação ocorre a 550°C, é razoável admitir que o óxido misto de cobalto na amostra m1,5 reduz antes que na amostra L3; sendo assim, nos instantes iniciais da reação, o metal presente na amostra m1,5 já está em sua fase ativa, o que reflete no valor da atividade mostrado na Figura 3.11.

A atividade de ambas as amostras testadas em 550°C, ao final do teste, se assemelha à da amostra m1,5 testada em 500°C (em torno de 6%). Portanto, ao contrário do comportamento obtido com temperatura constante de 500°C (Figura 3.10), a Figura 3.11 sugere que testes com temperatura constante a 550°C não garantem que a estabilidade se mantenha constante por longos períodos de tempo.

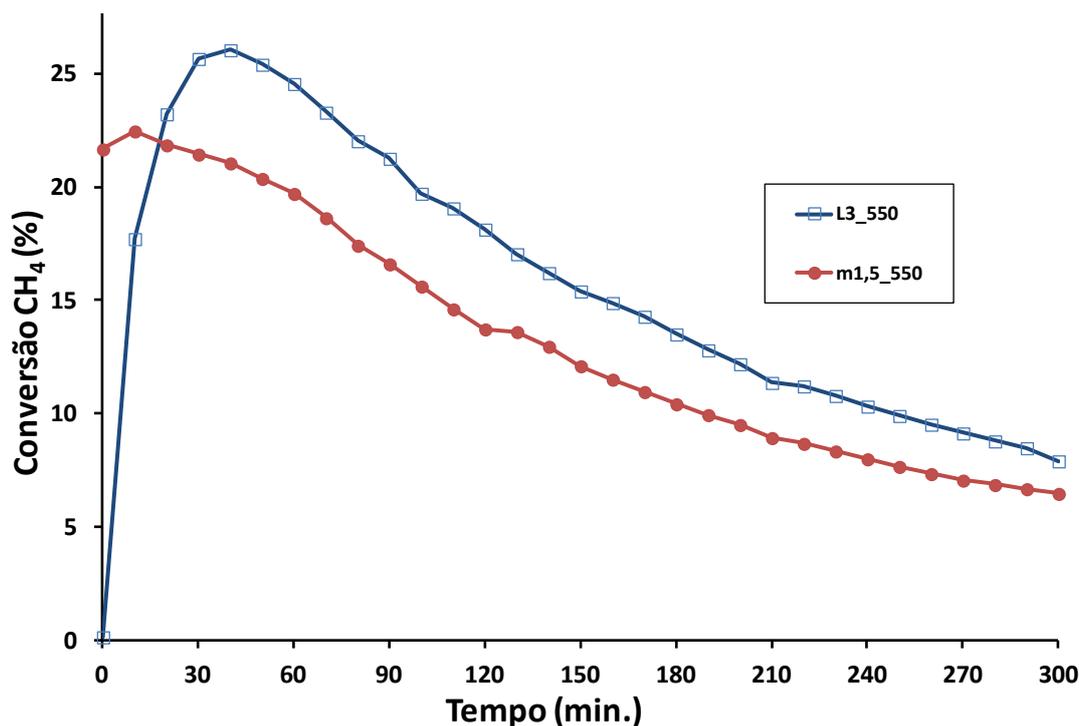


Figura 3.11: Atividade com temperatura constante a 550°C.

3.2.3 Influência da redução prévia com hidrogênio

Com intuito de avaliar a influência de redução em algumas amostras, realizaram-se testes com redução prévia com hidrogênio. As amostras reduzidas foram avaliadas em diferentes temperaturas de reação e em temperatura constante.

A Figura 3.12 mostra os ensaios catalíticos para as amostras reduzidas a 500°C em H_2 , bem como um comparativo das mesmas com relação aos testes sem redução ou “autoativados”, ou seja, aqueles nos quais o próprio metano tem a função de reduzir os óxidos metálicos. Com exceção da amostra R5, constata-se que as amostras com redução prévia com hidrogênio (Figura 3.12 – a, b, c) resultam em uma melhora na atividade, nas temperaturas iniciais, quando comparadas às suas equivalentes “autoativadas”. Além disso, essa melhora é tanto maior conforme menor a porcentagem molar de cobre na amostra, como pode ser observado pelo obtido resultado das amostras L3 (Figura 3.12 - a) e R21 (Figura 3.12 - c).

Ainda com relação às amostras L3, m1,5 e R21 (Figura 3.1 – a, b e c) - apesar da melhora da atividade nas temperaturas iniciais - os testes com redução prévia com hidrogênio proporcionaram, sobretudo em temperaturas superiores a 600°, resultados piores de atividade que os testes autoativados com metano. A amostra R5 (Figura 3.12 – d), por outro lado, não teve mudança significativa na atividade.

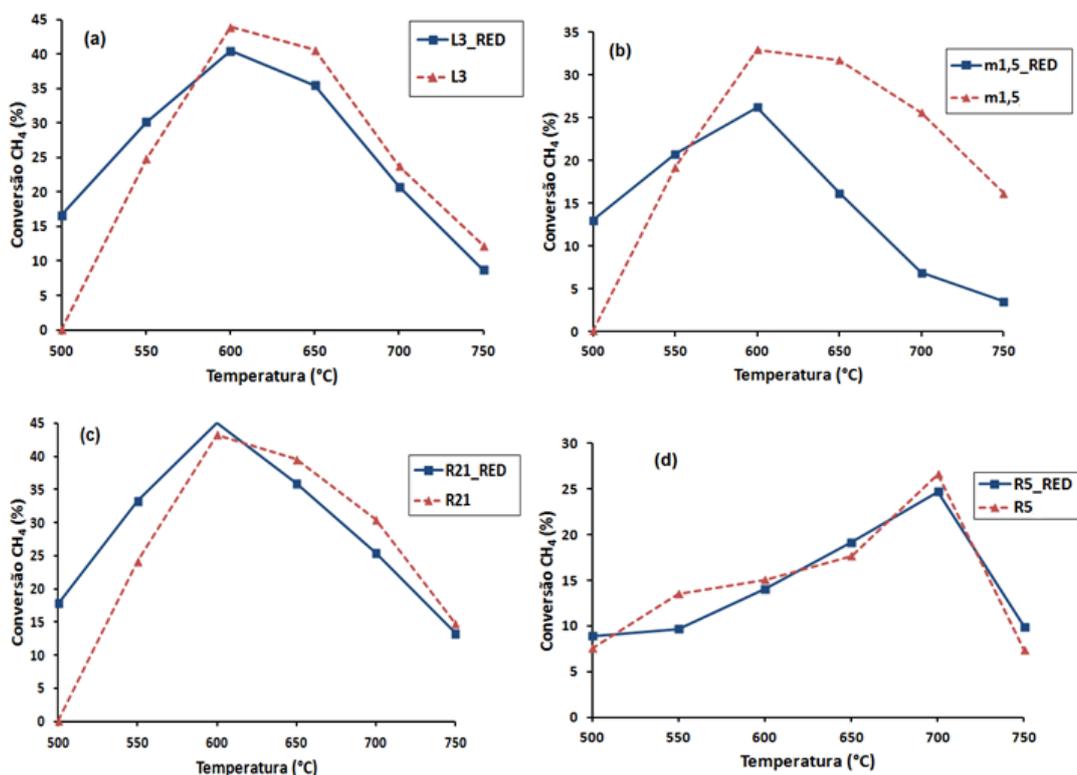


Figura 3.12: Influência da redução com H_2 a 500°C na atividade das amostras: (a) amostra L3; (b) amostra m1,5; (c) amostra R21 e (d) amostra R5.

Em virtude do desempenho da amostra L3, esta foi escolhida para uma avaliação da temperatura de redução, adotando-se as temperaturas de 400, 500, 600 e 700°C. O resultado é mostrado na Figura 3.13.

Até 600°C observa-se que a amostra reduzida em 600°C apresentou os melhores resultados de atividade; isto pode ser relacionado com o perfil de TPR desta amostra (Figura 3.2-d). Este comportamento indica que a redução nesta temperatura é suficiente para reduzir o CuO e o Co_3O_4 , e certamente também o óxido misto de cobalto, bem como para atingir bons resultados de atividade. Isto

não acontece com a mostra reduzida a 700°C, que provavelmente foi uma temperatura muito elevada, e, sendo assim, mesmo que o óxido misto de cobalto tenha sido reduzido, a fase metálica pode ter sinterizado, impedindo que a atividade atingisse valores mais altos. Por outro lado, a baixa atividade da amostra reduzida a 400°C pode ser devido ao fato que, nesta temperatura de redução, o óxido misto de cobalto ainda não começou a ser reduzido; desta maneira, refletindo na atividade que se deve à redução dos óxidos puros.

O teste com redução a 600°C foi o que obteve melhores resultados antes de ocorrer a desativação. Dessa forma, a redução da amostra em 700°C - apesar de desativar em temperatura superior - compromete negativamente os valores de atividade, uma vez que foi o teste que apresentou os piores resultados.

A amostra reduzida em 500°C apresentou os melhores resultados de atividade após 600°C; isto está de acordo com seu perfil de TPR, visto que, como já mostrado na Figura 3.2-d, ocorre a redução do óxido misto de cobalto (CoAl_2O_4) em torno de 540°C, e, sendo assim, é provável que esta atividade maior em temperaturas superiores ocorra justamente pelo fato do metal estar na forma ativa com mais disponibilidade dos sítios ativos. O comportamento da amostra reduzida a 400°C também pode ser justificado pelo perfil de TPR (Figura 3.2-d). Esta temperatura não é suficiente para garantir a redução completa do óxido de cobalto misto; desta forma, a amostra apresenta atividades inferiores daquelas reduzidas em 500 e 600°C, mesmo após a reação atingir 600°C. Além disso, acima desta temperatura, todas as amostras desativam independente da temperatura de redução.

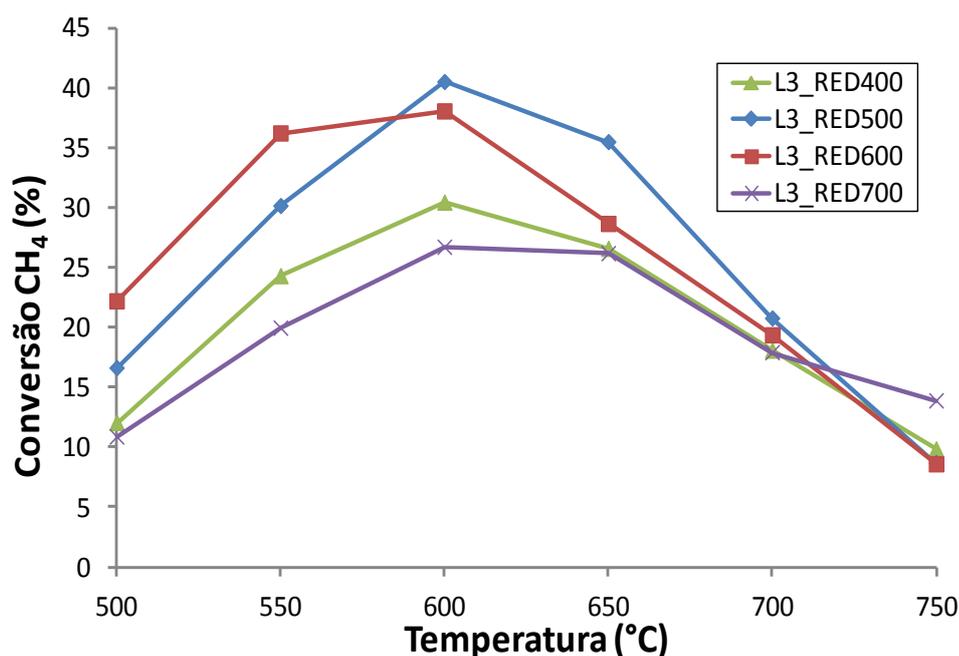


Figura 3.13: Influência da temperatura de redução na atividade da amostra L3 em testes com temperatura de 500 a 750°C.

A Figura 3.14 apresenta resultados de testes com temperatura constante a 500 °C. Para efeito de comparação também é mostrado o resultado de atividade da amostra L3 não reduzida. A atividade inicial, em torno de 20% de conversão, apesar de não ser elevada, está de acordo com o procedimento de pré-ativação. Isso ocorre porque a amostra, no início do teste, já está na sua fase metálica ativa. Todavia, a amostra apresenta valores de atividades decrescentes ao longo do período do teste. Como já discutido, a amostra não reduzida mantém a atividade praticamente constante a partir dos 150 minutos de reação. Sendo assim, o resultado apresentado na Figura 3.14 sugere que a redução prévia com hidrogênio para esta amostra, pelo menos nesta temperatura (500°C), não garante valores constantes de atividade por um longo período de tempo.

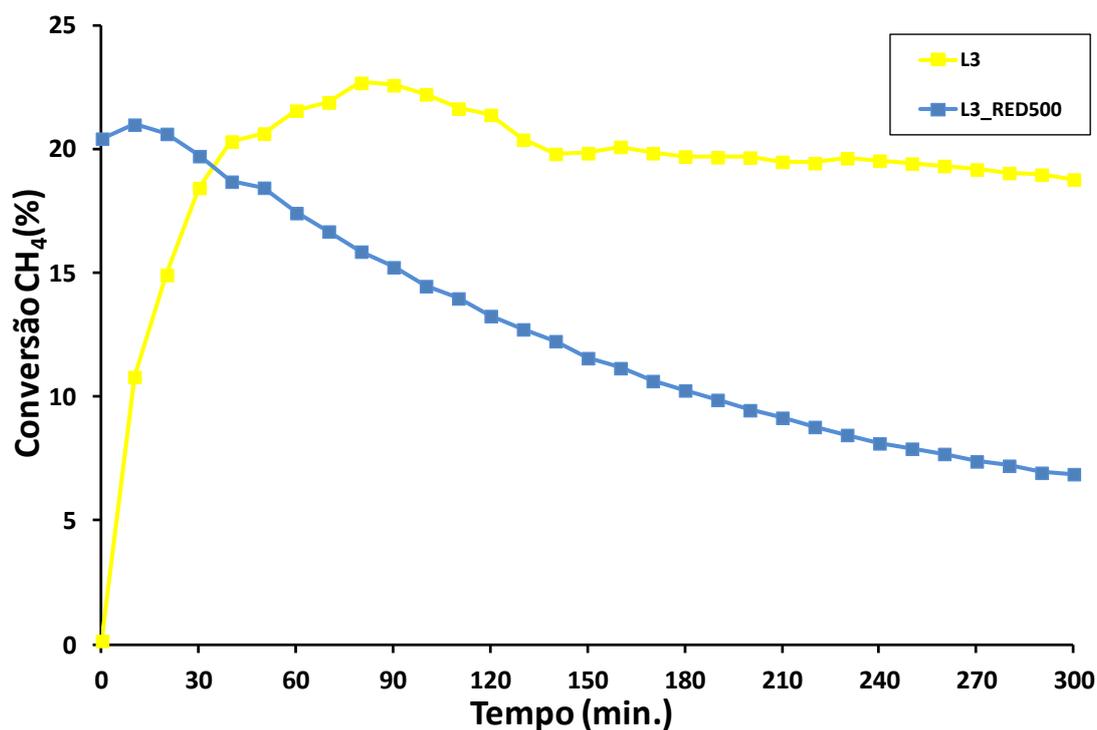


Figura 3. 14: Influência da redução na atividade da amostra L3, em temperatura constante de 500°C, reduzida previamente com hidrogênio.

3.3 Caracterização do carbono formado

3.3.1 DRX: Testes em diferentes temperaturas

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras desativadas dos quatro grupos (Figuras 3.5, 3.6, 3.7 e 3.8), são mostrados na Figura 3.15. O pico de difração em $2\theta = 26^\circ$ corresponde ao carbono formado. Também é possível observar picos relativos ao Co° em $2\theta = 44,2^\circ$ e $52,3^\circ$ correspondente ao cobalto metálico remanescente da reação. Além disso, em algumas amostras é possível observar um pico em $2\theta = 37^\circ$ relativo ao CoAl_2O_4

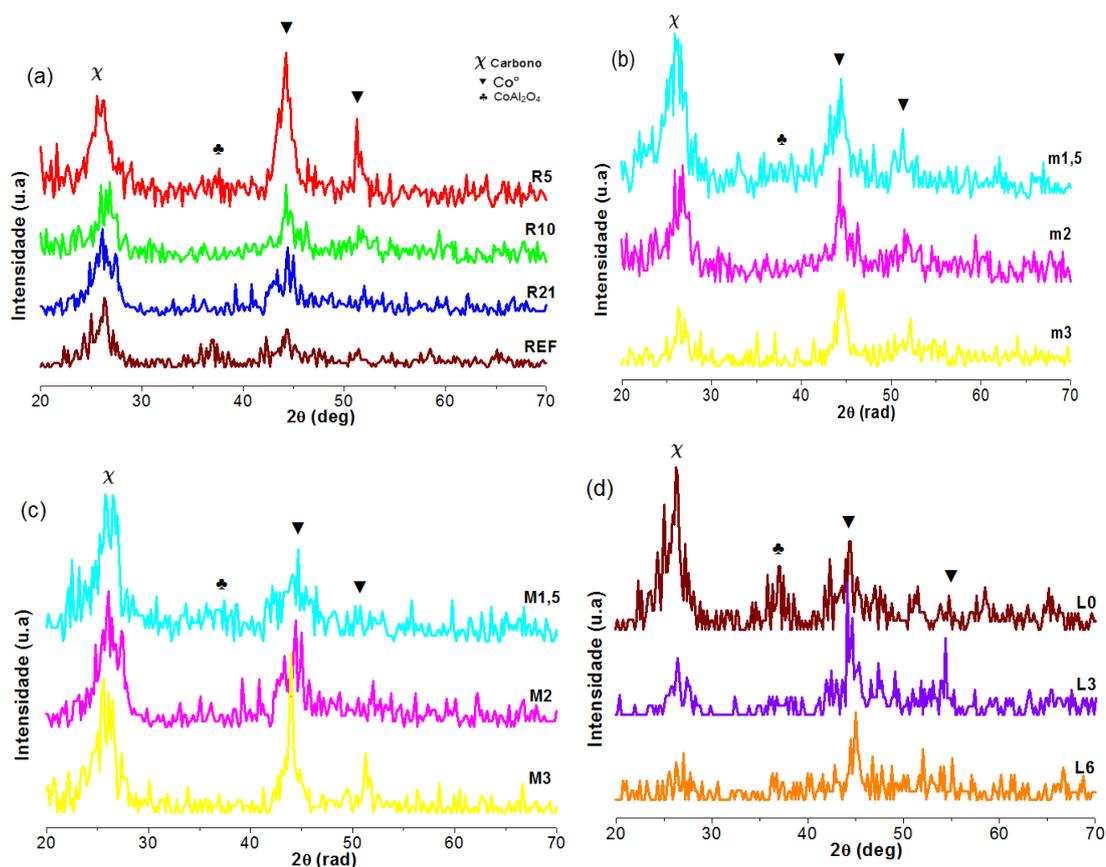


Figura 3.15: Difratogramas de raio-X das amostras reagidas.: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

Conforme mostrado na Figura 3.15-a a amostra R5 apresentou o maior pico em $2\theta = 26^\circ$ dentre as amostras do grupo I. Este comportamento pode ser relacionado com a atividade desta amostra. Como visto na Figura 3.5, esta amostra somente desativa em 700°C e, portanto, mantém atividade em uma faixa maior de temperatura. Sendo assim, apresenta o pico de carbono de maior intensidade, o que não acontece com as demais amostras. A amostra R5 também se destaca por apresentar um intenso pico em $2\theta = 44,2^\circ$ referente ao cobalto metálico remanescente. Como pode ser visto na Tabela 3.2, esta amostra apresentou o menor tamanho de cristalito de Co° , dentre as amostras com cobre. Isso sugere que esta amostra apresentou maior resistência a desativação. A amostra REF, apresentou o menor valor de diâmetro, o que está de acordo com a atividade apresentada na Figura 3.5. Além disso, as amostras com menores diâmetros de cristalito sugerem uma maior resistência à desativação por sinterização.

Para o grupo II (Figura 3.15-b), constata-se que as amostras m1,5 e m2 foram as que apresentaram o pico mais intenso relativo à formação do carbono; logo, em concordância com a atividade catalítica, pois, como já foi visto na Figura 3.6, estas duas amostras foram as que obtiveram os maiores valores de atividade neste grupo.

Com relação ao grupo III, Figura 3.15-c, nota-se que a amostra M1,5 apresentou o pico mais intenso em $2\theta = 26^\circ$. Novamente este comportamento pode ser justificado pela maior atividade apresentada por esta amostra (Figura 3.7). Contudo, não há diferença significativa de intensidade deste pico para as amostras M2 e M3. Por outro lado, observa-se um pico relativamente mais cristalino para a amostra M3, em $2\theta = 44,2^\circ$ (relativo ao Co°). Isso sugere que a desativação dessa amostra, provavelmente foi devida à sinterização da fase metálica.

Para os grupos com a razão Co/Cu constante (II e III), não foi possível encontrar uma relação entre tamanho de cristalito com a atividade. Apesar disso, algumas considerações podem ser feitas. A amostra M1,5 (grupo III) apresentou o menor valor de diâmetro de cristalito do Co° , e portanto isso indica maior resistência à desativação, o que é justamente observado na Figura 3.7. Além disso, nota-se que a amostra com pior desempenho catalítico do grupo III, a M3 (Figuras 3.6 e 3.7), apresentou, relativamente, um baixo valor de área específica (Tabela 3.2). Esse fator, bem como a baixa cristalinidade dessa amostra, está de acordo com a atividade apresentada por essa amostra.

Para o grupo IV (Figura 3.15-d), a amostra L0 apresentou o pico mais intenso em $2\theta = 26^\circ$, o que, está relacionado com a maior formação de carbono desta amostra, em concordância com sua atividade (Figura 3.8). Observa-se, para a amostra L6, um maior valor de diâmetro, e, também, foi a que apresentou os piores resultados no teste catalítico (Figura 3.8)

Tabela 3.4: Diâmetro do cristalito de Co^o após a reação em diferentes temperaturas.

Grupo	Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)
I	R5	64
	R10	68
	R21	73
	REF	60
II	m1,5	56
	m2=R10	68
	m3	34
III	M1,5	63
	M2=R21	73
	M3	66
IV	L0=REF	60
	L3	62
	L6	76

3.3.2 DRX: Testes com temperatura constante

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras desativadas, relativos aos testes com temperatura constante de 500°C (Figura 3.10), estão apresentados na Figura 3.16. De maneira similar aos resultados da Figura 3.15, observa-se o pico de difração em $2\theta = 26^\circ$ correspondente ao carbono formado. Comparativamente, observa-se que este pico é mais intenso para as amostras L3 e REF, o que pode ser atribuído aos maiores valores de conversão que estas duas amostras alcançaram no teste.

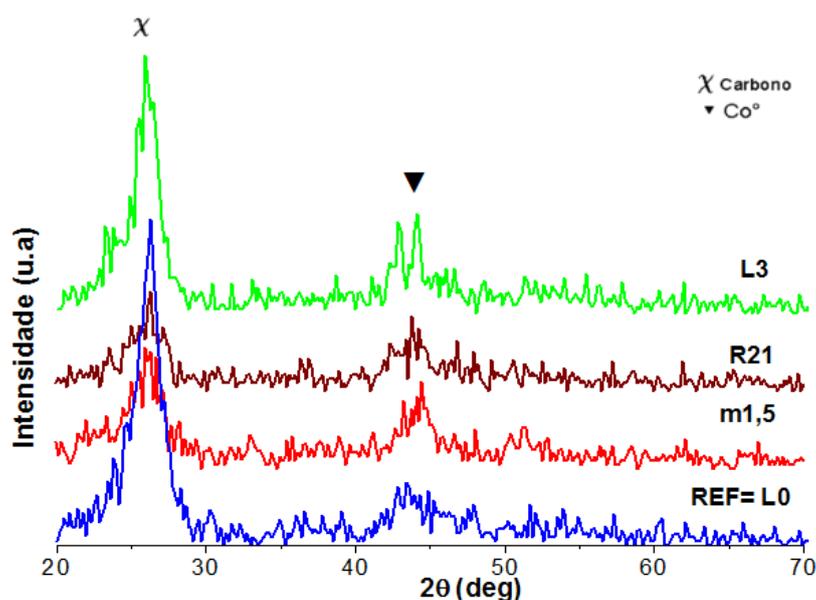


Figura 3.16: Difratogramas de raio-X das amostras após o teste com temperatura constante a 500°C.

A Tabela 3.3 apresenta o diâmetro dos cristalitos de Co° calculado com base no pico em $2\theta = 44,2^\circ$ da Figura 3.16. É possível notar uma relação inversa entre o diâmetro do cristalito e o desempenho das amostras no teste de atividade (Figura 3.10). Esta relação é mais evidente comparando as amostras L3, R21 e m1,5, na qual se destaca o melhor desempenho da primeira.

Tabela 3.5: Diâmetro do cristalito de Co° após o teste com temperatura constante a 500°C.

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)
L3	47
R21	50
m1,5	71
REF= L0	51

A Figura 3.17 apresenta os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras desativadas, relativos ao teste com temperatura constante de 550°C. Novamente, observam-se picos de difração em 26, 44,2° e 52,3°, sendo o primeiro relativo ao carbono formado e os dos últimos ao Co° . Com relação à formação do carbono, a amostra L3 apresentou um pico com maior intensidade, o que está de acordo com o valor maior de conversão de metano apresentado por esta amostra (Figura 3.11).

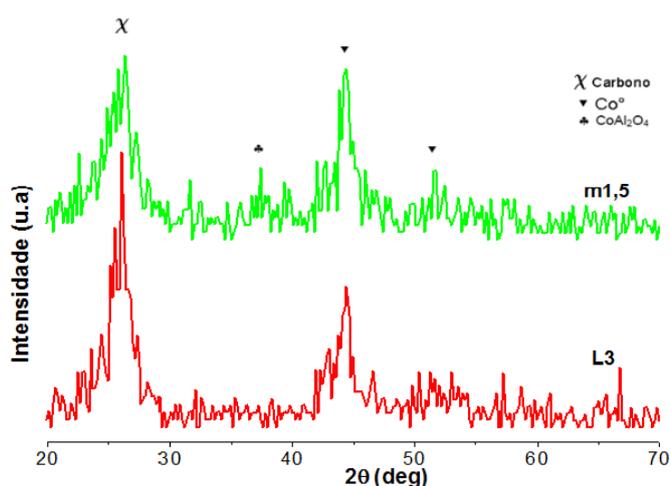


Figura 3.17: Difratogramas de raio-X das amostras após o teste com temperatura constante a 550°C.

3.3.3 DRX: Influência da ativação

Os difratogramas das amostras reduzidas e submetidas a reação entre 500 e 750°C (Figura 3.12), estão apresentados na Figura 3.18. Observa-se que todas as amostras apresentaram picos em $2\theta = 26$ e $44,2^\circ$ atribuídos ao carbono e ao cobalto metálico, respectivamente.

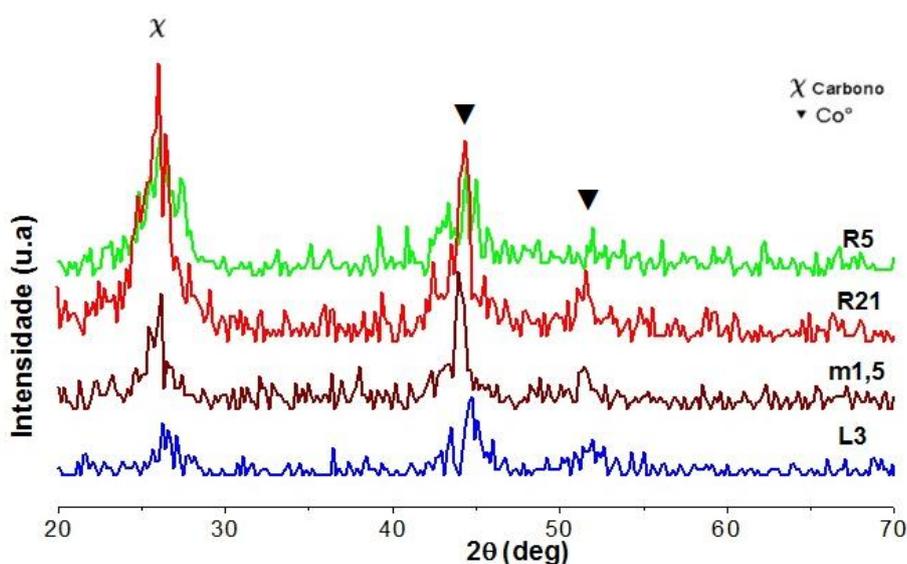


Figura 3.18: Difratogramas de raio-X das amostras reagidas e previamente reduzidas a 500°C.

Os valores dos diâmetros calculados para o Co° estão mostrados na Tabela 3.4. A amostra R5 apresentou o menor valor de diâmetro, em concordância com a atividade desta amostra que sofreu desativação em temperaturas mais elevadas que as demais, apresentando, portanto, resistência maior à desativação (Figura 3.12). Ademais, o diâmetro da amostra m1,5 também está de acordo com os valores de conversão obtidos com esta amostra.

Tabela 3.6: Diâmetro do cristalito de Co° das amostras reduzidas em 500°C após a reação a 500°C .

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)
R5	50
R21	54
m1,5	75
L3	64

Os difratogramas, após o teste catalítico, da amostra L3 submetida a diferentes condições de redução (Figura 3.13), são mostrados na Figura 3.19. Nota-se que as amostras reduzidas a 400°C e 700°C apresentaram um pico de baixa cristalinidade tanto para o carbono quanto para o Co° . Conforme já comentado, os testes nestas duas temperaturas foram as que apresentaram os menores valores de atividade; sendo assim, a baixa cristalinidade destas está de acordo com o resultado de atividade. A amostra reduzida a 600°C apresentou o pico correspondente ao carbono com maior intensidade e, de certa forma, está relacionado com o resultado de atividade desta amostra (Figura 3.13), uma vez apresentou, nas temperaturas iniciais do teste o maior valor de atividade.

A Tabela 3.5 apresenta os valores de diâmetros do Co° destas amostras reagidas. Não foi possível relacionar diretamente os valores obtidos com a atividade catalítica (Figura 3.12). Entretanto, a amostra reduzida a 500°C obteve um baixo valor de diâmetro, o que está de acordo com o desempenho obtido pela amostra. Por outro lado, a amostra reduzida a 700°C apresentou o menor diâmetro neste conjunto de testes; é provável que, conforme mostrado no resultado de atividade, este valor possa estar atribuído à maior resistência a desativação por sinterização.

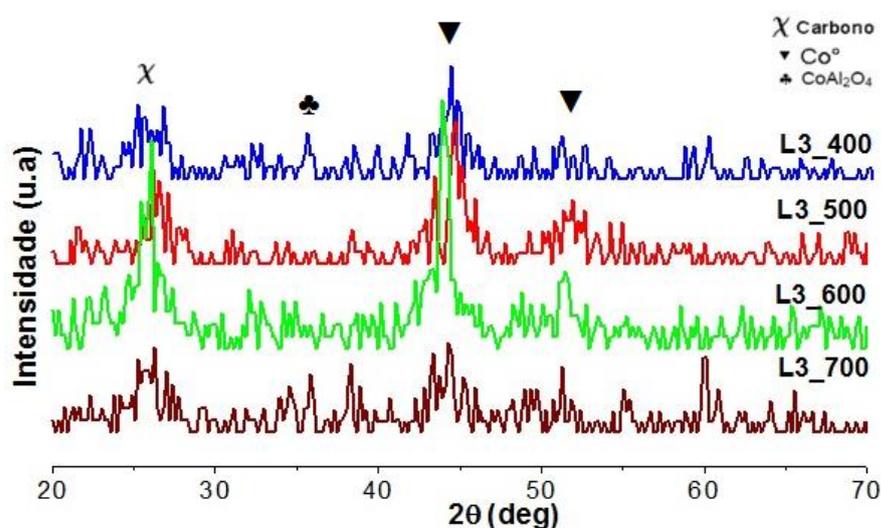


Figura 3.19: Difratogramas de raio-X da amostras L3 desativada submetida a diferentes temperaturas de reduções prévias.

Tabela 3.7: Diâmetro do cristalito da amostra L3 submetida a diferentes temperaturas de redução após a reação entre 500 e 750°C.

Amostra	Diâmetro do cristalito (nm)
L3_400	79
L3_500	64
L3_600	78
L3_700	40

3.3.4 TPO: Testes em diferentes temperaturas

A Figura 3.20 apresenta a variação de massa nas análises de TPO das amostras desativadas na reação entre 500 e 750°C.

Observa-se que há um aumento de massa, antes de ocorrer a oxidação do carbono. Esse aumento de massa é atribuído à reoxidação da fase metálica das amostras (HERMES, 2010). Este resultado está de acordo com o DRX mostrado na Figura 3.15, no qual o cobalto metálico remanescente da reação está presente em todas as amostras. É interessante destacar que algumas amostras, por exemplo, a R5 (Figura 3.15-a) e L6 (Figura 3.15-d), apresentam, comparativamente, um menor

valor de variação de massa; este comportamento está em concordância com o baixo desempenho da atividade destas amostras (Figuras 3.5 e 3.8), ou seja, menor formação de carbono durante a reação.

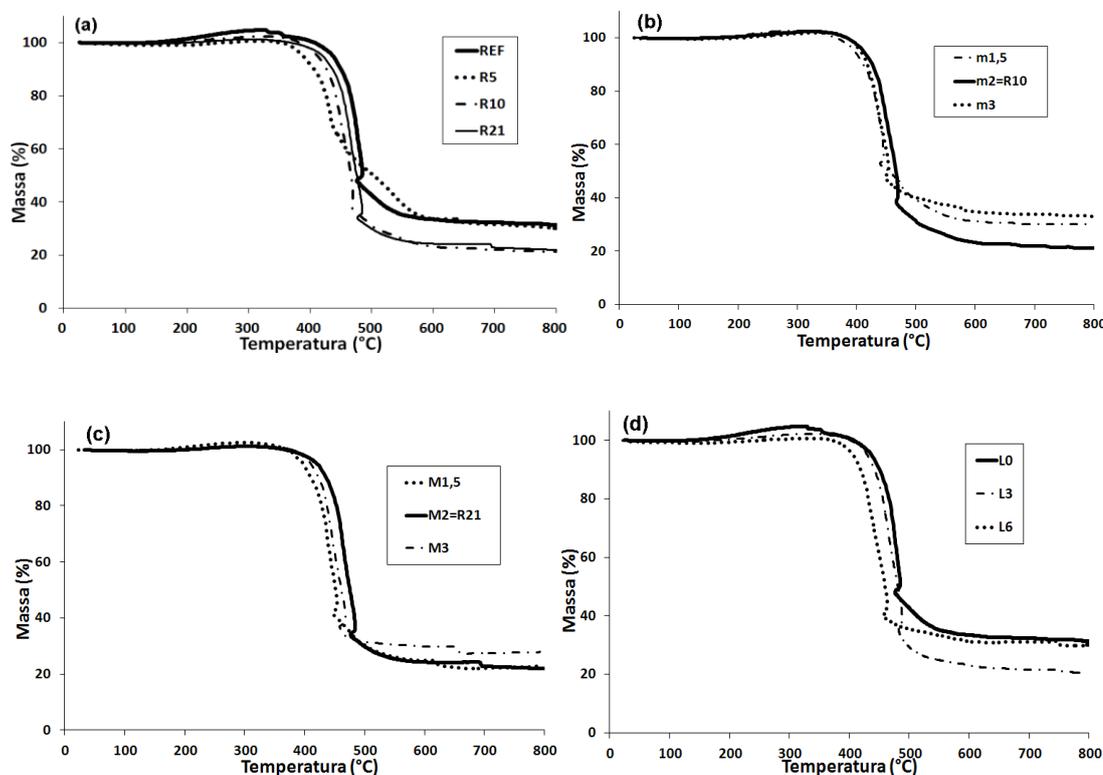


Figura 3.20: Variação de massa na TPO das amostras desativadas na reação entre 500 e 750°C: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

Também é possível observar uma tendência que relaciona as amostras com melhor desempenho de atividade com maior perda de massa, principalmente com as amostras R21 (grupo I e grupo III) e L3 (grupo IV). A amostra REF (ou L0) não apresentou a maior perda de massa relativa aos grupos nas quais foi estudada. Todavia, esse comportamento pode ser devido à sua atividade apresentar valores inferiores que as demais amostras em temperaturas menores que 600°C; sendo assim, a quantidade de carbono formada, até atingir esta temperatura, é menor que as outras amostras do mesmo grupo.

A Figura 3.21 apresenta a variação de temperatura durante a análise de TPO. Para o grupo I (Figura 3.21-a), as amostras R10, R21 e REF apresentaram um pico de oxidação cujo máximo ocorre em 451, 463 e 470°C, respectivamente. De acordo com trabalhos encontrados na literatura (HERRERA & RESASCO, 2003;

KITIYANAN *et al*, 2000), esta faixa de temperatura pode ser relacionada com a formação de nanotubos de carbono de parede simples (SWNT).

A amostra R5 apresentou um perfil diferente. Nota-se a presença de um “ombro” entre 300 e 370°C relacionado com a oxidação do Co°. O pico em 420°C pode estar relacionado principalmente com a presença de carbono amorfo. Conforme discutido por HERMES *et al* (2011), a produção de carbono amorfo pode ser atribuído devido a presença da liga Cu-Co, que é significativa para esta amostra em virtude de sua composição molar (Tabela 1). A presença de outro “ombro”, entre 450 e 470°C sugere a presença de SWNT. Por fim, há outro pico em 530°C, o que indica nanotubos de carbono com mais camadas.

As amostras REF e R21 apresentaram outro pequeno pico de oxidação, em torno de 500 e 540°C, respectivamente, atribuídos a nanotubos com mais de uma camada. Entretanto, não é possível afirmar que são relativos a nanotubos de múltipla-camada, uma vez que estes oxidam em temperaturas entre 600 e 700°C (PEREZ-LOPEZ *et al.*, 2008; GAC *et al.*, 2009;).

Para o grupo II e III (Figuras 3.21-b e 3.21-c), todas as amostras apresentaram pelo menos um pico na faixa de 435 e 464°C; portanto, atribuídos a nanotubos de paredes simples (SWNT). Para as amostras com razão molar M^{+2}/M^{+3} igual a 1,5 (m1,5 e M1,5) é possível observar outro pequeno pico de oxidação, atribuídos a nanotubos que possuem mais de uma camada.

No grupo IV (Figura 3.21-d), as amostras L3 e L6 apresentaram picos de oxidação que podem ser atribuídos a nanotubos de paredes simples.

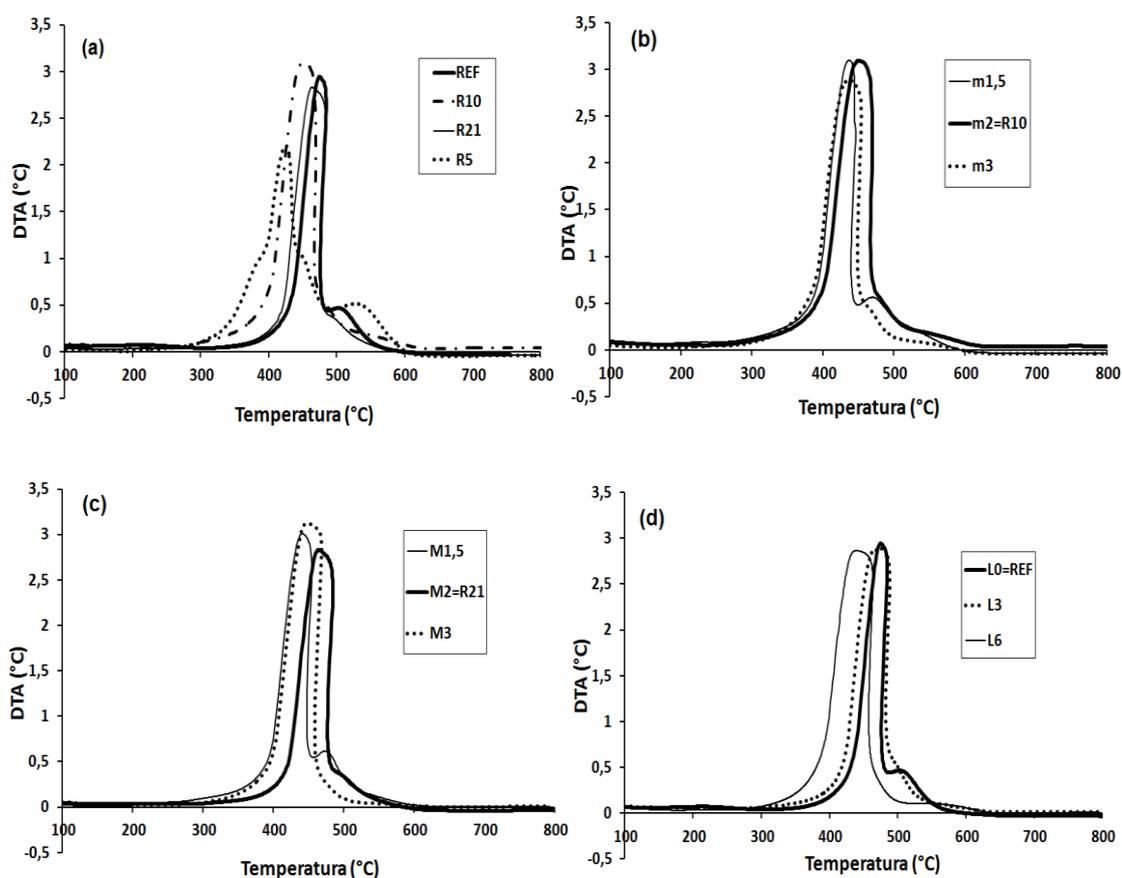


Figura 3.21: Variação de temperatura na análise de TPO das amostras desativadas após a reação entre 500 e 750°C: (a) grupo I; (b) grupo II; (c) grupo III; (d) grupo IV.

3.3.5 TPO: Testes com temperatura constante

A Figura 3.22 apresenta a variação de massa (a) e o DTA (b) das amostras do teste com temperatura constante de 500°C. Nota-se que a amostra m1,5 apresentou a menor perda de massa, ou seja, a quantidade de carbono produzido foi menor que as demais amostras. Este comportamento está de acordo com a atividade apresentada por estas amostras.

As amostras R21, m1,5 e L3 apresentaram temperaturas de oxidação de 453, 452 e 468°C, respectivamente. Isso indica que os nanotubos formados são de paredes simples. Por outro lado, a amostra REF apresentou

a temperatura de oxidação em 483 °C. Isso sugere a presença de nanotubos com mais de uma camada, porém não de múltipla-camada.

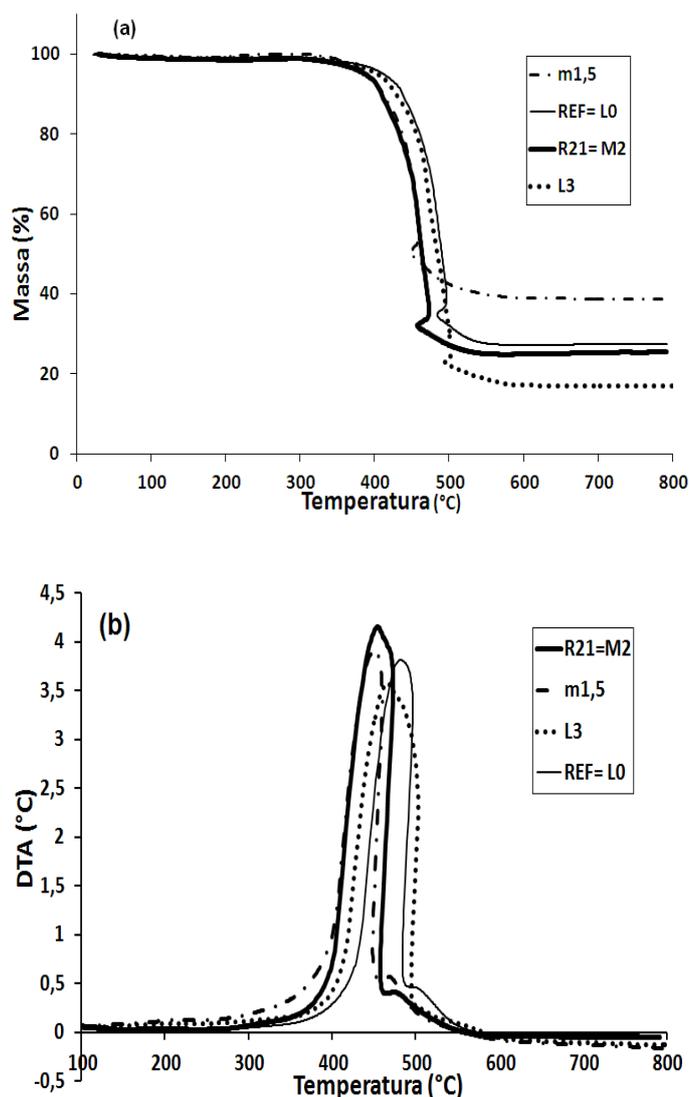


Figura 3.22: Análise de TPO das amostras desativadas na reação com temperatura constante de 500°C: (a) perda de massa; (b) DTA.

A Figura 3.23 apresenta a variação de massa (a) e o DTA (b) das amostras do teste com temperatura constante de 550°C. A amostra m1,5 apresentou maior diminuição de massa, e, apesar da amostra L3 ter apresentado uma atividade superior que a amostra m1,5 (Figura 3.11), isso indica que a amostra m1,5 formou carbono em maior quantidade. Além disso, a amostra m1,5 apresentou um ganho de

massa mais acentuado nas temperaturas iniciais, que pode ser relacionado à oxidação dos sítios metálicos ainda presentes no catalisador.

A Figura 3.23-b apresenta a temperatura de oxidação do carbono para as amostras testadas e pode-se observar que ambas apresentaram picos em 443°C e 472°C, para as amostras m1,5 e L3 respectivamente. Estes podem estar relacionados à oxidação de nanotubos de carbono de parede simples. A amostra m1,5 apresenta outro pico pequeno de oxidação, em torno de 470°C, que evidencia, novamente, a presença de nanotubos com mais de uma camada.

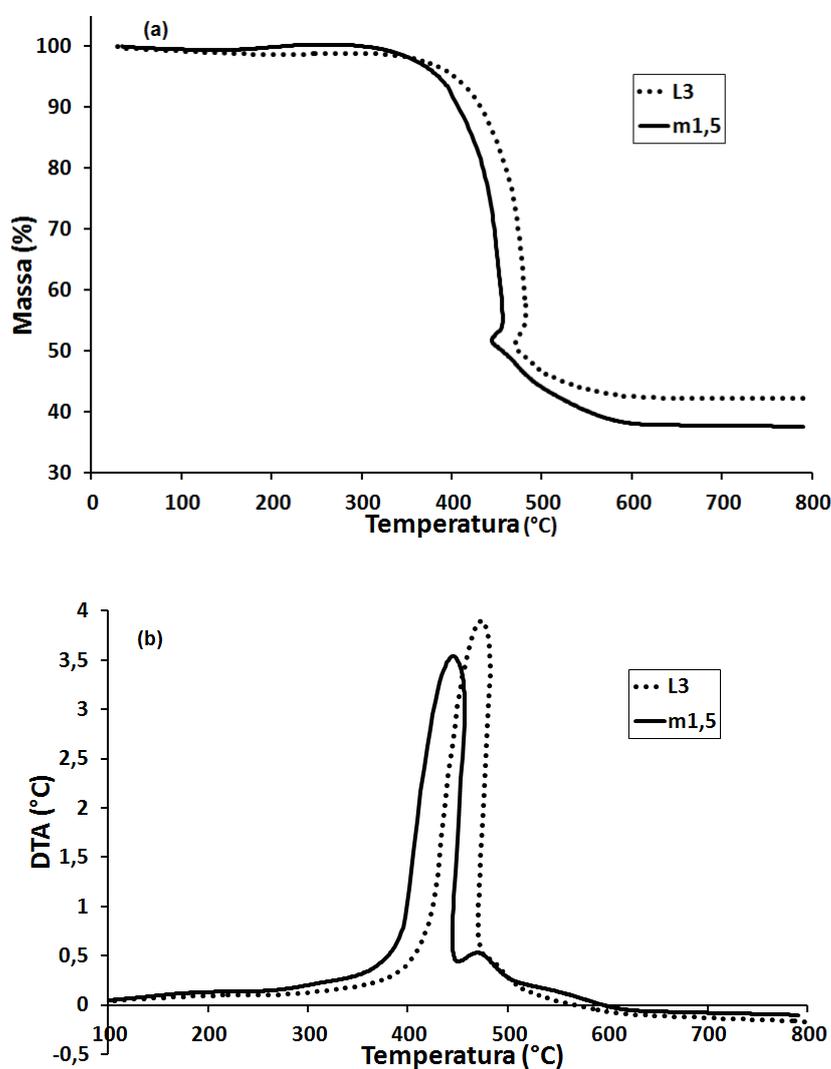


Figura 3.23: Análise de TPO das amostras desativadas na reação com temperatura constante de 550°C: (a) perda de massa; (b) DTA.

3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 3.26 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras R21, L3 e L6 relativos à reação entre 500 e 750°C. Constata-se que houve formação de filamentos para todas as amostras analisadas. A amostra R21 apresentou nanotubos curtos, porém com diâmetros variados. As amostras L3 e L6 apresentaram nanotubos com diâmetros mais uniformes, sendo que a última com diâmetros menores que a primeira. Ademais, a amostra L3 aparenta ter produzido mais filamentos que a amostra L6.

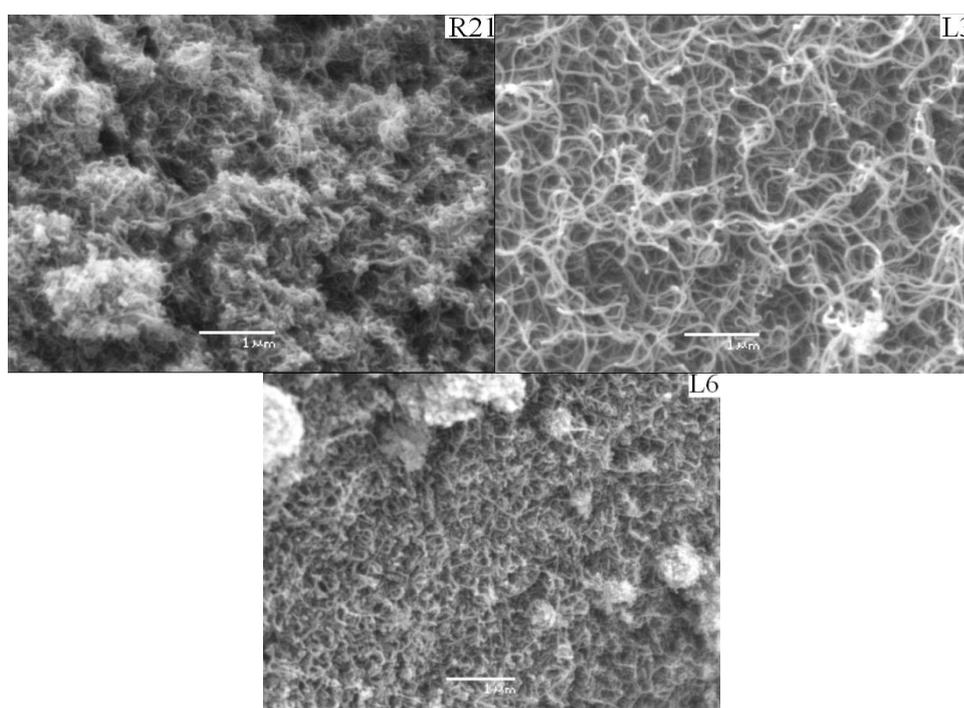


Figura 3.24: MEV das amostras R21, L3 e L6 após reação entre 500 e 750°C (20kV, 20000 X).

A Figura 3.26 mostra as micrografias para as amostras REF, m1,5 e R21 relativos ao teste com temperatura constante de 500°C sem redução prévia. Constata-se a presença de nanotubos de carbono em todas as amostras.

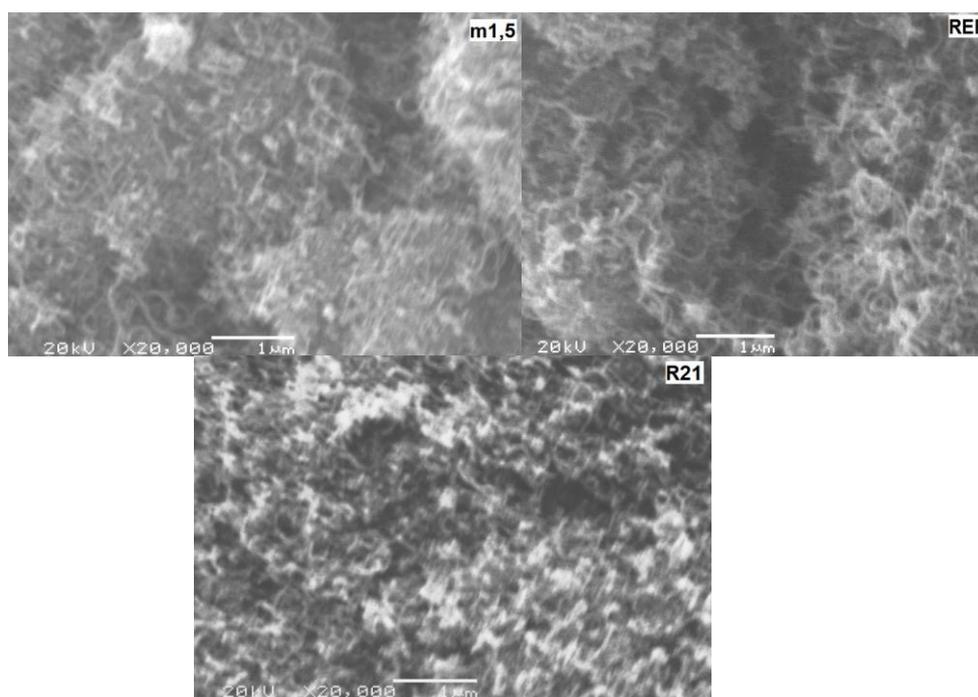


Figura 3.25: MEV das amostras m1,5, REF e R21 após teste com temperatura a 500°C (20kV, 20000 X).

O resultado da MEV da amostra R21, submetida ao teste com temperatura constante, indica a formação de nanotubos com diâmetros menores que a mesma amostra quando submetida ao teste com temperatura crescente (Figura 3.24). Considerando que um dos fatores que determina o diâmetro dos nanotubos é tamanho da partícula do metal catalisador (DUPUIS, 2005), é razoável supor que a diminuição no valor do diâmetro desta amostra está de acordo com os valores obtidos de diâmetro de cristalito do Co° de 73 nm quando submetida ao teste com temperatura crescente (Tabela 3.2), e também com o valor quando submetida ao teste com temperatura fixa, de 50 nm (tabela 3.3).

Capítulo 4

Conclusões e Sugestões

Este capítulo resume os resultados obtidos empregando a metodologia experimental descrita no Capítulo 2. Por fim, são sugeridos trabalhos futuros que podem ser conduzidos para contribuir para a pesquisa na decomposição catalítica do metano.

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito de diferentes teores de cobre em catalisadores contendo cobalto e alumínio na decomposição catalítica do metano. A abordagem foi partir de uma amostra de referência, sem cobre, e, a partir desta, sintetizar catalisadores de forma que houvesse a substituição parcial do cobre por cobalto. Sendo assim, quatro grupos de catalisadores foram estudados.

4.1 Conclusões

Para o grupo I de amostras, a substituição parcial de Co por Cu aumentou a área específica, com exceção da amostra R5. Para as amostras do grupo II e III (razão Co/Cu fixa), o aumento da razão M^{+2}/M^{+3} provocou a diminuição do valor da área específica. Com relação ao grupo IV, o aumento no teor de Cu resultou em uma maior área.

A análise termogravimétrica das amostras calcinadas apresentou dois eventos; o primeiro, em temperaturas menores, relativo à eliminação de água; o segundo, referente à eliminação de grupos carbonato ou hidroxicarbonato.

A análise XRD permitiu identificar a presença de Co_3O_4 e do $CoAl_2O_4$ em todas as amostras calcinadas.

O perfil de TPR- H_2 mostra que a substituição parcial de cobalto por cobre resulta em um deslocamento do pico relativo à redução do $CoAl_2O_4$ para temperaturas menores. Este deslocamento é devido uma forte interação entre o Cu e Co. Observou-se que conforme a razão M^{+2}/M^{+3} aumentou, houve uma tendência de deslocamento da temperatura de redução, tanto do Co_3O_4 como do $CoAl_2O_4$, para temperaturas menores.

Os testes catalíticos sugerem que as amostras com cobre apresentaram atividade superior à mostra REF (sem cobre) até 600°C. A partir desta temperatura, as amostras com menor quantidade de cobre apresentaram os melhores resultados, o que indica que a interação entre o cobre e o cobalto, em temperaturas elevadas, prejudica a atividade. As amostras que obtiveram atividade não muito distinta da amostra REF (L3 e R21), podem ser consideradas uma vantagem no sentido de economia energética, pois a redução dos óxidos das amostras com cobre ocorre em temperaturas inferiores. Conforme foi aumentado a razão M^{+2}/M^{+3} , foi possível observar o efeito negativo na atividade, devido a interação dos cátions bivalentes - sobretudo em temperaturas superiores a 600°C.

O resultado do teste com temperatura constante a 500°C indica que uma pequena quantidade de cobre no catalisador é suficiente para obter hidrogênio em maior quantidade do que a amostra sem este metal. Sendo assim, é possível evitar a etapa de redução prévia, comumente realizada com hidrogênio; ou seja, pode-se economizar evitando este, que é justamente o produto desejado na decomposição catalítica do metano.

As amostras testadas com temperatura crescente e reduzidas a 500°C, tiveram resultados semelhantes às amostras não reduzidas. Na maioria das amostras, a atividade se assemelha com a amostra não reduzida, ou até mesmo apresentou resultados piores em temperaturas superiores a 600°C.

Os testes realizados com temperatura constante de 550°C das amostras L3 e m1,5 (não reduzidas), bem como o teste da amostra L3 reduzida a 500°C mantendo a temperatura constante também em 500°C, apresentaram um comportamento que não garante estabilidade de atividade por longos períodos de tempo.

As análises de TPO, MEV e DRX das amostras desativadas permitem concluir que, na maioria das amostras, nas diferentes condições de teste catalítico avaliado, houve formação de nanotubos de carbono de parede simples. Além disso, comparado com o teste com temperatura crescente, a amostra R21 apresentou uma diminuição no valor do diâmetro do cristalito de Co° no teste com temperatura constante.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

São sugeridas as seguintes propostas:

1. Investigar a atividade das amostras em um intervalo de temperatura menor, por exemplo, entre 500 e 600°C, com objetivo de avaliar a potencialidade de realizar testes com redução prévia em temperaturas intermediárias deste intervalo;
2. Explorar, em outras temperaturas de redução prévia com hidrogênio, a atividade da amostra L3. Este estudo pode ser válido, uma vez que, considerando que esta amostra apresenta redução dos óxidos em temperaturas menores que a amostra REF, ainda pode-se estudar a influência da ativação na busca melhores resultados de atividade;
3. Avaliar a eficiência destes catalisadores com ensaios que envolvam em ciclos com reação-regeneração;
4. Caso o enfoque seja a produção dos nanotubos, sugere-se outras técnicas de caracterização deste, como espectroscopia-raman e MEV acoplado com EDS.
5. Ainda com enfoque nos nanotubos, sugere-se investigar a possibilidade de métodos de separação e purificação, uma vez que, após a reação, os nanotubos estão impuros, contendo, sobretudo, partículas do catalisador desativado.

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.

ARMOR, J.N. **The multiple roles for catalysis in the production of hydrogen.** Applied Catalysis, v. 176, p.159-176, 1999.

AVDEEVA, L.B., KOCHUBEY, D.I., SHAIKHUTDINOV, Sh.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.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v.73, p.335-341, 2005.

BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A.A, DE HEER, W.A. **Carbon nanotubes – the route toward applications.** Science, v. 297, p. 787-792, 2002.

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.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F., VACCARI. **Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.** Catalysis Today, v. 11, p. 173-301, 1991.

CESAR, D,V, PEREZ, C.A., SALIM, V.M.M., SCHMAL, M. **Stability and selectivity of bimetallic Cu–Co/SiO₂ catalysts for cyclohexanol dehydrogenation.** Catalysis letters, v.176, p. 205-212, 1999.

CHAI, S., ZEIN, S.H.S., MOHAMED, A.R. **The effect of catalysts calcination temperature on the diameter of carbon nanotubes synthesized by the decomposition of methane.** Carbon, v. 45, p. 1535-1541, 2007.

CHMIELARZ, L., KUSTROWSKI, P., RAFALSKA-LASOCHA, A., DZIEMBAJ, R. **Catalytic activity of Co-Mg-Al, Cu-Mg-Al and Cu-Co-Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites in SRC of NO with ammonia.** Appl Catal B, v.35, p. 195-210, 2002.

CHEN, J.; LI, Y.; LI, Z.; ZHANG, X. **Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts.** Applied Catalysis, v. 269, p. 179-186, 2004.

COOK, B. **Introduction to fuel cells and hydrogen technology**. Engineering Science and Education Journal, v.11, p. 205-212, 2002.

CREPALDI, E.L.; VALIM, J.B. **Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações**. Química Nova, v.21, p. 300-311, 1998.

CUNHA A.F., ÓRFÃO J.J.M., FIGUEIREDO J.L. **Methane decomposition on Fe-Cu Raney-type catalysts**. Fuel Processing Technology, v.90, p. 1234-1240, 2009.

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.

CUNHA A.F., ORFAO, J.J.M., FIGUEIREDO J.L. **Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type Catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 4763–72, 2009.

DAREZERESHKI, E., BAKHTIARI, F. **A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSo₄ solution**. Min. Metall. Sect. B-Metall, v. 47, p. 73-78, 2011.

DUPUIS, A. **The catalyst in the CCVD of carbon anotubes: a review**. Progress in Materials Science, v. 50, p. 929-961, 2005.

ECHEGOYEN, Y., SUELVES I., LÁZARO M.J., SANJUÁN M.L., MOLINER R. **Thermo catalytic decomposition of methane over Ni-Mg and Ni-Cu-Mg Catalyst: Effect of catalyst preparation method**. Applied Catalysis A: General, v.333, p.229-237, 2010.

FIERRO, G., JACONO, L.M., INVERSI, M., DRAGONE, R., PORTA, P. **TPR and XPS study of cobalt-copper mixed oxide catalysts: evideneo of a strong Co-Cu interaction**. Topic in Catalysis, v.10, p. 39-48, 2000.

FIGUEIREDO, J.L., ÓRFÃO JJM, CUNHA AF. **Hydrogen production via methane decomposition on Raney-type catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy v. 35, p. 9795-9800, 2010.

GAC, W., DENIS A., BOROWIECKI, T., KEPISNKI, L. **Methane decomposition over Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts**. Appl Catal A, v.357, p.236-243, 2009.

HERMES, N.A. **Hidrogênio e nanotubos de carbono por decomposição catalítica do metano: desempenho de catalisadores à base de cobalto e alumínio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

HERMES, A.H., LANZARIN, M.A., PEREZ-LOPEZ, O.W. **Catalytic Decomposition of Methane Over M–Co–Al Catalysts.** Catalysis letters, v.141, p. 1018-1025, 2011.

HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. **In situ TPO/Raman to characterize singlewalled carbon nanotubes.** CHEMICAL PHYSICS LETTERS, V. 376, P. 302-309, 2003.

HIRSCHENHOFER, J. H., STAUFFER, D. B., ENGLEMAN, R. R., KLETT, M. G. **Fuel Cell Handbook**, 4th ed., Parsons Corporation, 1998.

HOTZA D., DINIZ DA COSTA J.C. **Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 4915 –4935, 2008.

HUCZKO, A. **Synthesis of aligned carbon nanotubes.** Applied Physics A, v. 74, p.617-638, 2002.

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. **Catalytic combustion of methane over mixed oxides derived from Co-Mg/Al ternary hydrotalcites.** Fuel Processing Technology, v. 91, p. 97-102, 2009

JOURNET, C., BERNIER, P. **Production of carbon nanotubes.** Appl. Phys. A, v. 67, p.1-9, 1998.

KAJIURA H., TSUTSUI S., KADONO K., KAKUTA M., ATA M., MURAKAMI Y. **Hydrogen storage of commercially available carbon materials at room temperature.** Applied Physics Letters, v. 82, p.1105, 2003.

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.

KORDESCH, K., SIMADER, G. **Fuel Cells and their applications** VCH Publishers, 1996.

LARMINIE, J. **Fuel Cells.** Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., 2002.

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.

LI, D.; LIU, X.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; WAN, H. **Cobalt and Copper Composite Oxides as Efficient Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H₂-Rich Stream.** Catalysis Letters, v. 127, p. 377-385, 2009.

LI, F.; TAN, Q.; EVANS, D.G.; DUAN, X. Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalysts derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor. Catalysis Letters, v. 99, p.151-156, 2005.

MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2007.

MALAIKA A., KRZYZYNSKA B., KOZLOWSKI M. **Catalytic decomposition of methane in the presence of in situ obtained ethylene as a method of hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 7470-7475, 2010.

MURADOV, N. Z. **Catalysis of methane decomposition over elemental carbon.** Catalysis Communications, v. 2, p. 89–94, 2001.

MURADOV, N.Z., VERIZOGLU, T.N. **From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 30, p. 225-237, 2005.

MURADOV, N.Z., VERIZOGLU, T.N. **Green path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 6804-6839, 2008.

MOURA, S.M.; LANSARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Estudo dos parâmetros de operação na obtenção de nanotubos de carbono em reator de leito fixo.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2006, SANTOS, Anais.

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

PARADISE, M., GOSWAMI, T. **Carbon nanotubes - Production and industrial applications.** Materials and Design, v. 28, p. 1477-1489, 2006.

PEREIRA, F., LAUXEN, F., PEREZ-LOPEZ, O.W. **Decomposição Catalítica do Metano para a produção de Hidrogênio: Comparação entre o desempenho de catalisadores coprecipitados e suportados.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2006, Santos, Anais.

PEREZ-LOPEZ O.W., POHLMANN, A.R., PETTER, C.O., BALZARETTI, N.M., GUTERRES, S.S. Tópicos em nanociência e nanotecnologia. Editora da UFRGS, Porto Alegre, pp 141–152, 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, Paraná, Anais, 2004.

PINILLA, J.L., SUELVES, I., UTRILLA, R., GALVEZ, M.E., LAZARO, M.L., 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.

POIRIER, M.; SAPUNDZHIEV, C. **Catalytic decomposition of natural gas to hydrogen for fuel cell applications.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 22, p. 429-433, 1997.

RAO, C.N.R.; SATISHKUMAR, B.C, GOVINDARAJ, A., NATH, M. **Nanotubes.** Chemphyschem, v.2, p.78-105, 2001.

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.

RODRIGUES, J.C. **Síntese, caracterização e aplicação de argilas aninônicas do tipo hidrotalcita.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

SCHNORENBEGGER, E., PEREZ-LOPEZ, O.W. **Influência do Nióbio em catalisadores à base de níquel para a produção de hidrogênio a partir da decomposição do metano.** In: XV Congresso Brasileiro de Catálise/V Congresso de Catálise do Mercosul, Rio de Janeiro, 2009

SHAH, N.; PANJALA, D.; HUFFMAN, G.P. **Hydrogen Production by Catalysis Decomposition of Methane.** Energy & Fuels, v.15, p.1528-1534, 2001.

SOUZA, G. **Preparação, caracterização e desempenho de catalisadores à base de ferro na síntese de Fischer-Tropsch.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

STEIMBERG, M; CHENG, H. **Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 14, pp.797-820, 1989.

THEVENOT, F.; SZYMANSKI, R.; CHAUMETTE, P. **Preparation and characterization of Al-rich Zn-Al hydrotalcite-like compounds.** Clays and Clay Material, v. 37, p. 396-402, 1989.

TEKENAKA, S., TOMIKUBO, Y., KATO, E., OTSUKA, K. **Sequential production of H₂ and CO over supporter Ni catalysts.** Fuel, v.83, p.47-47, 2004.

TEKENAKA, S., SHIGETA, Y., TANABE, E., OTSUKA, K. **Methane decomposition into hydrogen and carbon nanofibers over supported Pd-Ni catalysts.** Journal of Catalysis, v.220, p.468-477, 2003.

THES, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y.H., KIM, S.G., RINZLER, A.G., COLBERT, D.T., SCUSERIA, G.E., TAMÁNEK, D., FISCHER, J.E., SMALLLEY, R.E. **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes.** Science, v. 276, p. 483-487, 1996.

ULIBARRI, M.A, FERNANDEZ, J.M., LABAJOS, F.M., RIVES, V. **Anionic clays with variable valence cations: synthesis and characterization of [Co_{1-x}Al_x(OH)₂](CO₃)_{x/2-n} H₂O.** Chem Mater, v.3, p.626-630 1991.

VACCARI, A. **Clays and catalysis: a promising future.** Applied Clay Science, v.14, p. 161-198, 1999.

VACCARI, A. **Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays.** Catalysis Today, v. 41, p. 53-71, 1998.

VAIRAVAPANDIAN, D., VICHCHULADA, P., LAY, M. D. **Preparation and modification of carbon nanotubes: Review of recent advances and applications in catalysis and sensing.** Analytica Chimica Acta, v. 626, p. 119–129, 2008.

WAN, H.; WU, B.; ZHANG, C.; XIANG, H.; LI, Y. **Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 283, p. 33-42, 2008.

ZAPATA B., VALENZUELA M.A, PALACIOS J., GARCIA E.T. **Effect of Ca, Ce or K oxide addition on the activity of NiSiO₂ catalyst for the methane decomposition reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 35, p. 12091-12097, 2010.

ZARDIN, L.G., LANSARIN, M., PEREZ-LOPEZ, O.W. **Obtenção de hidrogênio através da decomposição do metano sobre catalisadores Fe-Al e Co-Al.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), 2008.

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, 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.

YAKOBSON, B.I; BRABEC, C.J.; BERNHOLC, J. **Nanomechanics of carbon nanotubes: Instabilities beyond linear response.** Physics Reviews Letters, v. 76, p. 2411, 1996.

<http://www.epa.gov/methane/>, acessado em 2/12/2010, às 17:05

http://www.nasa.gov/mission_pages/mars/news/marsmethane.html, acessado em 5/12/2010, às 15:20

