

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

**Produção de Hidrogênio por Decomposição do Metano sobre Catalisadores de
Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Fe e Co)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

CÍNTIA QUISSINI SALIB

PORTO ALEGRE
2023

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

**Produção de Hidrogênio por Decomposição do Metano sobre Catalisadores de
Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Fe e Co)**

Cíntia Quissini Salib

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

Área de concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador: Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

PORTO ALEGRE
2023

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 intitulada *Produção de Hidrogênio por Decomposição do Metano sobre Catalisadores de Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Fe e Co)*, elaborada por Cíntia Quissini Salib, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr.^a Camila Ottonelli Calgaro - IFSul

Prof. Dr.^a Fernanda de Castilhos - UFSM

Prof. Dr.^a Suyanne Angie Lunelli Bachmann - IFRS

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo curso e oportunidade de realização do mestrado. À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

Ao meu orientador professor Dr. Oscar W. Perez-Lopez pelos ensinamentos e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca, pela disponibilidade e contribuições.

Aos meus colegas: Isabele, Bruno, Cristine e Nailma pela amizade, ótimo convívio e todas as trocas e contribuições. Aos bolsistas de iniciação científica João e Raul, que contribuíram muito por um curto período de tempo. Aos amigos Yan e Dirléia, pela convivência e risadas.

Ao meu marido Marcelo, que vem me apoiando e incentivando há mais de 10 anos em tudo o que eu faço.

À minha família, em especial à minha irmã Laís, que me aconselha diariamente.

Aos meus amigos Jênifer e Guilherme, que me cedem os ombros e ouvidos desde o início da graduação.

Agradeço a todos que estiveram comigo durante esta caminhada e que contribuíram de alguma forma.

RESUMO

O hidrogênio é um vetor de energia ambientalmente amigável que não gera gases de efeito estufa em sua combustão e apresenta diversas aplicações industriais. Por não ser encontrado em sua forma elementar na natureza, é necessário o uso de diversos processos de obtenção, como a reforma a vapor de hidrocarbonetos, oxidação parcial do gás natural e eletrólise da água. Outra rota alternativa de produção de hidrogênio é a decomposição catalítica do metano, formando hidrogênio e carbono sólido, sem emitir outros gases poluentes. Neste trabalho, foi avaliada a decomposição catalítica do metano utilizando catalisadores de Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Co e Fe) do tipo hidrotalcita, preparados por coprecipitação. Os catalisadores foram caracterizados por Adsorção-dessorção de N₂, Redução em Temperatura Programada, Termodesorção de Amônia, Difração de Raios-X, Oxidação à Temperatura Programada e Microscopia Eletrônica de Varredura. A atividade catalítica foi avaliada em reator de leito fixo com análise por cromatografia gasosa em linha. Foram realizados experimentos entre 500 e 700 °C avaliando a influência da etapa de redução com hidrogênio ou ativação com metano. Foram também realizados experimentos em função do tempo com temperatura fixa e em função da temperatura, com taxa de aquecimento fixa. Para os catalisadores Ni-Cu-Al, os resultados obtidos indicaram que o cobre diminui a temperatura de redução e aumenta a resistência à desativação em altas temperaturas, devido à formação da liga Cu-Ni. A amostra que apresentou os melhores resultados de conversão e estabilidade foi com 11%Cu, 55%Ni e 33%Al, quando ativada com metano. Todas as amostras apresentaram nanotubos de carbono como fase predominante de carbono produzido. Com relação às amostras M-Ni-Cu-Al, foi verificada que a presença do promotor cobalto e ferro afetou a redutibilidade das amostras. Essa mudança na temperatura de redução e o papel de promotores ativos para a decomposição catalítica do metano garantiu maior tempo de atividade e conversão para as amostras ativadas com metano. A ativação dos catalisadores com o próprio metano é um diferencial para a produção de hidrogênio por esta rota.

Palavras-chave: Decomposição Catalítica do Metano; Hidrotalcita; Hidrogênio; catalisadores M-Ni-Cu-Al; Ativação do catalisador

ABSTRACT

Hydrogen is an energy vector of clean, environmentally friendly energy, in its combustion, does not produce greenhouse effect gases. However, it is not available in the elemental form, requiring several processes for its obtainment, such as steam reforming of hydrocarbons, partial oxidation of natural gas and water electrolysis. Another alternative route for hydrogen production is the catalytic decomposition of methane, generating hydrogen and solid carbon, without producing other pollutants. In this study, the catalytic decomposition of methane over LDH-Ni-Cu-Al and M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Co and Fe) catalysts prepared by the co-precipitation was evaluated. The samples were characterized through N₂-adsorption-desorption, Temperature Programmed Reduction, Temperature-Programmed Desorption of Ammonia, X-ray Diffraction, Temperature Programmed Oxidation and Scanning Electron Microscopy. The catalytic activity was evaluated in a fixed bed reactor with online gas chromatography. The experiments were carried out between 500 and 700 °C, evaluating the influence of hydrogen reduction or methane activation. Experiments with fixed temperature, as a function of time, and as a function of temperature were carried out. For Ni-Cu-Al catalysts, the results indicated that Cu decreased the reduction temperature and the thermal resistance of catalysts, due to the Cu-Ni alloy formed. The catalyst with 11%Cu, 55%Ni and 33%Al activated with methane exhibited the highest conversion and stability results. All the samples showed carbon nanotubes after the reaction. For the M-Ni-Cu-Al samples, it was verified the decrease in the reduction temperature of the catalysts with Co and Fe. The change in the reduction temperature and the role as active metals for methane decomposition granted the highest stability and conversion values for samples CH₄-activated. The activation of catalysts with methane is a great advantage for the hydrogen production through this route.

Keywords: Catalytic Decomposition of Methane; Hidrotalcite-like compounds; Hydrogen; M-Ni-Cu-Al catalysts; Catalyst activation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fontes de hidrogênio, processos de obtenção e aplicações.	18
Figura 2: Decomposição catalítica do metano. Fonte: A autora.	19
Figura 3: Estrutura de uma hidrotalcita.	26
Figura 4: Formação de carbono na superfície do catalisador com a) desprendimento da fase ativa da superfície do catalisador e b) sem desprendimento da fase ativa. Adaptado de Ashik et al. (2017).	31
Figura 5: Esquema de coprecipitação. Adaptado de Rosset (2017).	34
Figura 6: Difratorômetro de Raios-X.	35
Figura 7: Equipamento Multipropósito SAMP3.	36
Figura 8: Analisador de tamanho de poros e área.	37
Figura 9: Termobalança.	38
Figura 10: Fluxograma dos testes de atividade para a) reações com etapa de 40	40
Figura 11: Esquema da unidade utilizada para os testes de atividade. Adaptado de CALGARO, 2019.	40
Figura 12: Análise de DRX das amostras não calcinadas.	42
Figura 13: Padrões de DRX das amostras calcinadas.	43
Figura 14: Análise de DRX das amostras reduzidas com H ₂	44
Figura 15: Análise de TPR de H ₂	46
Figura 16: Deconvoluções das análises de TPR.	47
Figura 17: Análise de TPD-NH ₃	48
Figura 18: Conversão de metano em temperatura variável com redução prévia com H ₂	50
Figura 19: Conversão de metano em temperatura fixa de 600 °C com redução prévia com H ₂ a 700 °C.	52
Figura 20: Conversão de metano temperatura variável em amostras ativadas com metano.	53
Figura 21: Conversão de metano com temperatura fixa a 600°C para as amostras ativadas com CH ₄	54
Figura 22: Reações em diferentes temperaturas para o catalisador ativado com CH ₄ (NR500, NR600 e NR650) e reações a 600°C para o catalisador reduzido com H ₂ em temperaturas diferentes (R600 e R700).	56
Figura 23: Difração de Raios X após a reação em temperatura constante a 600°C e com redução com H ₂	57
Figura 24: Análise de DRX após a reação em função do tempo ativada com metano.	58
Figura 25: Análise de a) TPO e b) DTA após a reação, para as amostras reduzidas com H ₂	59
Figura 26: Análise de a) TPO e b) DTA após a reação, para as amostras ativadas com metano.	61
Figura 27: Análise de a) TPO e b) DTA das amostras R600, NR550 e NR650.	62
Figura 28: MEV-EDS da amostra Cu33 após reação ativada com metano.	63

Figura 29: MEV das amostras após a reação a 600 °C a) NiAl ativada com CH ₄ ; b) NiAl reduzida com H ₂ ; c) Cu11 ativada com CH ₄ ; d) Cu11 reduzida com H ₂ ; e) Cu22 ativada com CH ₄ ; f) Cu22 reduzida com H ₂ ; g) Cu33 ativada com CH ₄ ; h) Cu33 reduzida com H ₂ ; i) NR550; j) NR650. ...	64
Figura 30: Análise de DRX das amostras não calcinadas.	65
Figura 31: Análise de DRX das amostras calcinadas em 600 °C.	67
Figura 32: Análise de DRX dos catalisadores reduzidos com H ₂ a 700 °C.	68
Figura 33: Perfis obtidos das análises de TPD-NH ₃ das amostras calcinadas.	70
Figura 34: Análise de TPR das amostras calcinadas.	72
Figura 35: Reações ativadas com metano em temperatura fixa a 600 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	74
Figura 36: Reações ativadas com metano com temperatura fixa de 600 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	75
Figura 37: Conversão de metano em temperatura variável e taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	76
Figura 38: Conversão de metano em temperatura variável e taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	77
Figura 39: Análise de DRX após reação em temperatura fixa a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	78
Figura 40: Análise de DRX após reação em temperatura fixa a 600 °C e taxa de 10 °C.min ⁻¹	79
Figura 41: a) TPO e b) DTA das amostras após reação a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min ⁻¹	80
Figura 42: a) TPO e b) DTA das amostras após a reação com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	81
Figura A1: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ de a) NiAl, b) Cu11, c) Cu22 e d) Cu33.	97
Figura A2: Distribuição de diâmetro de poro.	97
Figura A3: Análise de DRX das amostras calcinadas a 800 °C.	98
Figura A4: Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e diâmetro de poro.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Denominação das amostras, razão Ni/Cu e composição nominal	33
Tabela 2: Denominação das amostras e composição nominal.....	34
Tabela 3: Distâncias interlamelares e <i>d-spacing</i>	42
Tabela 4: Área específica e volume de poros das amostras calcinadas e diâmetro de cristalito médio das amostras reduzidas.	45
Tabela 5: Áreas e temperaturas das deconvoluções das TPR de H ₂	47
Tabela 6: Áreas integradas dos perfis da análise de TPD-NH ₃ e quantidade de amônia dessorvida	49
Tabela 7: Diâmetro de cristalito médio após reações	50
Tabela 8: Diâmetro de cristalito para Cu11 e reações em diferentes condições.....	56
Tabela 9: Percentuais de perda de massa calculados a partir da análise de TPO	60
Tabela 10: Áreas DTA integradas e quantidade de carbono formada.....	60
Tabela 11: Composição real das amostras	63
Tabela 12: Distâncias Interplanares	66
Tabela 13: Área específica, volume de poros e diâmetro de cristalito médio.....	69
Tabela 14: Áreas integradas dos perfis da análise de TPD-NH ₃ e quantidade de amônia dessorvida	70
Tabela 15: Temperaturas dos picos de redução e áreas integradas do segundo pico	72
Tabela 16: Diâmetro de cristalito médio após reação a 600 °C	75
Tabela 17: Percentual de perda de massa após a reação	81
Tabela 18: Áreas DTA integradas	81
Tabela 19: Comparação entre catalisadores de diversos autores	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE - Agência Internacional de Energia

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BJH - Barret-Joyner-Halenda

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

EDX - Espectroscopia de raios x por dispersão de energia

HDL - Hidróxidos Duplos Lamelares

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PROCAT - Laboratório de Processos Catalíticos

TPD-NH₃ - Dessorção de Amônia em Temperatura Programada

TPO - Oxidação em Temperatura Programada

TPR - Redução a Temperatura Programada

SUMÁRIO

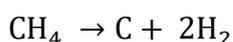
1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	HIDROGÊNIO	17
3.2	DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO	18
	CATALISADORES PARA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO	21
3.2.1.1	Catalisadores Derivados de HDL	25
	DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES	27
3.2.1	CARBONO COMO SUBPRODUTO DA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.2.2	4.1 CATALISADORES DE Ni-CU-AL E M-Ni-CU-AL	33
3.2.3	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	33
	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	35
4.1.1	TESTES DE ATIVIDADE	38
4.1.2		
4.1.3	5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
	5.1 CATALISADORES DE Ni-CU-AL	41
	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	41
5.1.1	TESTES DE ATIVIDADE	49
5.1.2		
5.1.2.1	Reações Previamente Reduzidas com H ₂	49
5.1.2.2	Reações Ativadas com CH ₄	52
5.1.2.3	Avaliação do Catalisador Cu ₁₁	55
5.1.3	CARACTERIZAÇÃO APÓS A REAÇÃO	56
5.2.1		
5.2.2	5.2 CATALISADORES DE M-Ni-CU-AL	65
5.2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	65
	TESTES DE ATIVIDADE	72
	CARACTERIZAÇÃO APÓS A REAÇÃO	77
6	CONCLUSÕES	85
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
	REFERÊNCIAS	88
	APÊNDICE A – ISOTERMAS E DIÂMETRO DE PORO PARTE I	96
	APÊNDICE B – AMOSTRAS CALCINADAS A 800 °C – PARTE II	97
	APÊNDICE C – ISOTERMAS E DIÂMETRO DE PORO PARTE II	98

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Agência Internacional de Energia (AIE) a estimativa de crescimento de consumo energético foi de cerca de 2% ao ano em 2022. Esse aumento de consumo de energia está associado também um crescimento na emissão de gases poluentes como CO_x, C_xH_y, NO_x, SO_x, etc (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). O metano é o segundo gás que mais contribui para o efeito estufa, apenas atrás do dióxido de carbono. Com relação à retenção de calor na atmosfera, ele apresenta um potencial de aquecimento global 25 vezes maior do que o CO₂, porém, a sua permanência na atmosfera é relativamente curta. Estima-se que cerca de 46,2% das emissões de metano são provenientes das indústrias de energia, como indústrias químicas, 40,2% da geração e gestão de resíduos e 13,4% da agricultura (ZHANG et al. 2023). Assim, procura-se fontes de energia renováveis, como energia solar, eólica, geotérmica e o hidrogênio, que pode ser empregado como vetor energético, ou seja, uma fonte de energia secundária (HANLEY; DEANE; GALLACHÓIR, 2018).

O hidrogênio é um vetor de energia muito versátil, quando aplicado em células combustíveis em presença de oxigênio, gera apenas água e energia elétrica. Apesar de ser o elemento mais abundante do universo, não é encontrado em sua forma elementar na natureza, necessitando de processos de obtenção (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017; RAZA et al. 2022). Esses processos englobam a eletrólise da água, reforma a seco e a vapor de hidrocarbonetos, processos biológicos etc. (EL-SHAFIE 2023; BUDHRAJA; PAL; MISHRA, 2023; ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015).

Aliando o emprego de um gás responsável pelo efeito estufa com a geração de hidrogênio como vetor de energia, a decomposição do metano torna-se um processo de grande interesse. A reação de decomposição do metano é moderadamente endotérmica, que ocorre a 1200 °C, produzindo carbono e hidrogênio, como mostrado na Equação (1). O emprego de um catalisador permite reduzir substancialmente a temperatura de reação, diminuindo a energia utilizada no processo (KARIMI et al. 2021).



$$\Delta H_{25^\circ\text{C}} = 74,52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (1)$$

Os catalisadores para a decomposição do metano são em geral à base de metais de transição onde os orbitais 3d não preenchidos podem aceitar elétrons das moléculas de hidrocarbonetos e fazer com que elas dissociem mais facilmente. Desta forma, diversos catalisadores utilizando níquel como fase ativa são estudados, devido a seu alto desempenho, disponibilidade, custo-benefício e redução substancial na temperatura de reação (KARIMI et al. 2021; ABBAS; DAUD, 2010). Os catalisadores à base de níquel podem ser sintetizados via impregnação, utilizando como suporte sílica ou alumina, por exemplo, ou também podem ser preparados pelo método de coprecipitação, dentre os quais se destacam os compostos derivados de hidrotalcitas (RAZA et al. 2022).

Hidrotalcitas e hidróxidos duplos lamelares (HDL) constituem uma importante classe de argilas iônicas com estruturas do tipo Brucita, que consiste em camadas consecutivas de hidróxidos metálicos bivalentes e trivalentes. Essas camadas de cátions bivalentes e trivalentes coordenadas com os grupos hidroxila são mantidos juntos através das forças de van der Waals. O espaço entre as camadas é governado pelo equilíbrio de cargas dos ânions e moléculas de água. A substituição da fração do íon bivalente por outro íon bivalente ou trivalente, assim como o grupo hidroxila, modifica as propriedades do material, como a capacidade de troca aniônica e mobilidade, distâncias interlamelares, seletividade, propriedades de adsorção/dessorção, assim como acidez e basicidade. Estes materiais possuem diversas aplicações industriais, atuando como adsorvente, catalisador em diversas reações, carga em materiais compósitos, etc (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; SHARMA et al. 2023).

Catalisadores do tipo HDL podem ser modificados através da adição de um segundo metal, como cobre, ferro, cobalto, e diversos outros (FAN et al. 2021). Sikander et al. (2019) avaliaram catalisadores coprecipitados de Mg-Ni-Al e constataram que os catalisadores que possuíam maiores frações da fase ativa apresentavam maiores valores de conversão, porém rápida desativação. Entretanto, ao adicionar mais magnésio, a conversão foi menor, mas a reação se manteve estável por mais tempo. Outro material que pode ser utilizado como promotor é o gálio. Lin et al. (2023) realizaram estudos utilizando catalisadores de Ni-Ga-Al do tipo hidrotalcita, variando a composição da amostra. A amostra sem gálio apresentou também valores elevados de conversão, entretanto por apenas 120 min.

Já as amostras com gálio duraram por cerca de 660 min com conversões pouco inferiores.

O cobre é frequentemente empregado como promotor devido aos seus orbitais 3d completamente preenchidos e baixa atividade para decomposição do metano. Esse metal pode aumentar a dispersão da fase ativa através da diminuição de sua mobilidade, gerando mudanças na estrutura do cristalito e estado eletrônico da superfície. Ao adicionar Cu em catalisadores de Ni, a atividade e estabilidade catalítica pode aumentar, considerando que o promotor reduz mais facilmente que a fase ativa (FAN et al. 2021). No Laboratório de Processos Catalíticos (PROCAT), Berndt e Perez-Lopez (2017) avaliaram a influência da fração de Cu em catalisadores de Ni/SiO₂. Foi identificada a diminuição da temperatura de redução com o aumento de cobre assim como a formação de liga de Ni-Cu. Wan et al. (2021) investigaram catalisadores do tipo HDL de Ni-Al e Ni-M-Al, onde M = Co, Cu ou Fe, com 10% de dopante. Todos os promotores aumentaram o tempo de reação quando comparados à amostra sem promotor. O cobre se destacou dentre todos os promotores, exibindo os maiores valores de conversão e maior tempo de reação.

A etapa de redução ou ativação do catalisador é realizada previamente à reação possibilitando que o Ni⁰ metálico fique disponível como sítio ativo. Esse processo de redução pode ser realizado com H₂, CH₄ e até mesmo CO (ECHEGOYEN et al. 2007; ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017). Yan, Zhang e Peng (2022) avaliaram a influência da ativação com metano e redução com H₂ em catalisadores de Fe₂O₃/Al₂O₃. Como resultado, os catalisadores ativados com metano apresentaram conversões maiores e menor desativação quando comparados aos catalisadores reduzidos com hidrogênio. Já Zardin e Perez-Lopez (2017), no PROCAT, realizaram outro estudo com catalisadores Co-Al do tipo HDL e avaliaram a conversão de metano em diferentes temperaturas para amostras reduzidas com H₂ e ativadas com CH₄. Em temperaturas abaixo de 650 °C, as amostras ativadas com metano não apresentaram conversão, mas em 650 °C, 700 °C e 750 °C, obteve valores de conversão semelhantes às amostras reduzidas com H₂. Ainda no PROCAT, Calgaro e Perez-Lopez (2017) observaram que catalisadores coprecipitados de Co-Al também exibiram melhor estabilidade e conversão quando ativados com CH₄ do que reduzidos com H₂. Considerando que o hidrogênio é um produto na reação de decomposição do metano, é interessante substituí-lo durante a etapa de redução dos catalisadores. Assim, são necessários

mais estudos sobre o comportamento dos catalisadores mediante ativação da reação com metano.

Além dos trabalhos já citados desenvolvidos no PROCAT, há também o estudo realizado por Hermes, Lansarin e Perez-Lopez (2011), onde os autores estudaram a influência de Ni, Mg, Zn e Cu em catalisadores de Co-Al. Os catalisadores com níquel e magnésio apresentaram maiores valores de conversão, enquanto que o cobre diminuiu a temperatura de redução dos catalisadores. Já Escobar e Perez-Lopez (2014), também no PROCAT, verificaram a influência do cobre como promotor em catalisadores do tipo hidrotalcita de Co-Cu-Al. Foi observado que o aumento de cobre na amostra leva a uma diminuição da temperatura de redução em função da interação entre cobre e cobalto.

Com base na necessidade de mais pesquisas sobre catalisadores ativados com metano e nos estudos já realizados no PROCAT, o presente trabalho visa investigar a decomposição catalítica do metano sobre catalisadores de Ni-Cu-Al do tipo hidrotalcita. Foi avaliada a influência do teor de cobre nas propriedades dos catalisadores, assim como na conversão de metano, mantendo a razão $M^{II}/M^{III} = 2$, onde M^{II} são os metais bivalentes e M^{III} são os metais trivalentes. A conversão de metano foi avaliada sob diferentes formas de ativação: redução com H_2 e ativação com metano. Foram investigadas como as propriedades texturais, físicas e químicas variam em catalisadores de M-Ni-Cu-Al, (M = Zn, Mg, Co e Fe). Para tal, foram realizadas caracterizações antes e após as reações através de análises de Difração de Raios X, Área Específica, Redução em Temperatura Programada, Dessorção de Amônia em Temperatura Programada, Oxidação em Temperatura Programada e Microscopia Eletrônica de Varredura.

2 OBJETIVOS

Objetivo Geral:

- Estudar a decomposição do metano sobre catalisadores de Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Co e Fe) derivados de hidrotalcita;

Objetivos Específicos:

- Avaliar a influência do teor de cobre nos catalisadores Ni-Cu-Al na reação de decomposição do metano;
- Investigar o efeito da etapa de redução prévia à reação com hidrogênio e comparar com a ativação com metano em catalisadores de Ni-Cu-Al;
- Estudar o comportamento dos catalisadores após a substituição parcial do cobre por Zn, Mg, Co e Fe e a influência da taxa de aquecimento na ativação do catalisador e na conversão de metano.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão dos aspectos relativos à produção de hidrogênio, com ênfase na decomposição catalítica do metano, bem como sobre os tipos de catalisadores empregados nesta reação.

3.1 Hidrogênio

O hidrogênio é um gás leve, que possui diversas aplicações, como matéria-prima para produção de fertilizantes, hidrogenação de gorduras na indústria alimentícia, produção de metanol, processamento e manufatura de vidros, procedimentos de química analítica, indústria aeroespacial e eletrônica, entre outros (RASUL et al. 2022). É considerado um vetor de energia versátil e ambientalmente amigável. Sua combustão na presença de oxigênio gera apenas água e cerca de três vezes mais energia do que combustíveis fósseis. É também o elemento mais abundante que existe no Universo, porém, não é encontrado em sua forma elementar na natureza. Ele está associado a diversos compostos, como água, amônia e hidrocarbonetos (RAZA et al. 2022).

Por ser um vetor de energia, ou seja, uma fonte de energia secundária, deve ser obtido por diferentes processos como eletrolise da água, fotocatalise de água, ou também separação da água via plasma (EL-SHAFIE 2023). Também pode ser obtido através de processos biológicos, produzindo biohidrogênio, processo em que microrganismos digerem hidrocarbonetos gerando hidrogênio (BUDHRAJA; PAL; MISHRA, 2023).

Por possuírem hidrogênio em sua composição, os hidrocarbonetos, como metano, metanol, etanol e biogás, também podem ser fontes de hidrogênio, ao passarem por processos de decomposição. Assim, são estudados processos de reforma desses hidrocarbonetos, como reforma a vapor e a seco. Na reforma a vapor, o hidrocarboneto é submetido a altas temperaturas na presença de vapor de água, gerando hidrogênio. Já os processos de reforma a seco envolvem CO_2 ao invés de vapor de água (KUMAR; LIM, 2022).

A reforma autotérmica do metano também é uma outra rota para obter hidrogênio. Ela ocorre sob temperaturas elevadas na presença de oxigênio (CARAPELUCCI; GIORDANO, 2020). Já a decomposição catalítica do metano é

uma rota mais direta, no qual apenas metano é submetido a altas temperaturas, produzindo hidrogênio e carbono (SATTERFIELD, 1991). Na Figura 1 estão alguns exemplos de fontes de hidrogênio, assim como processos de obtenção e aplicações.

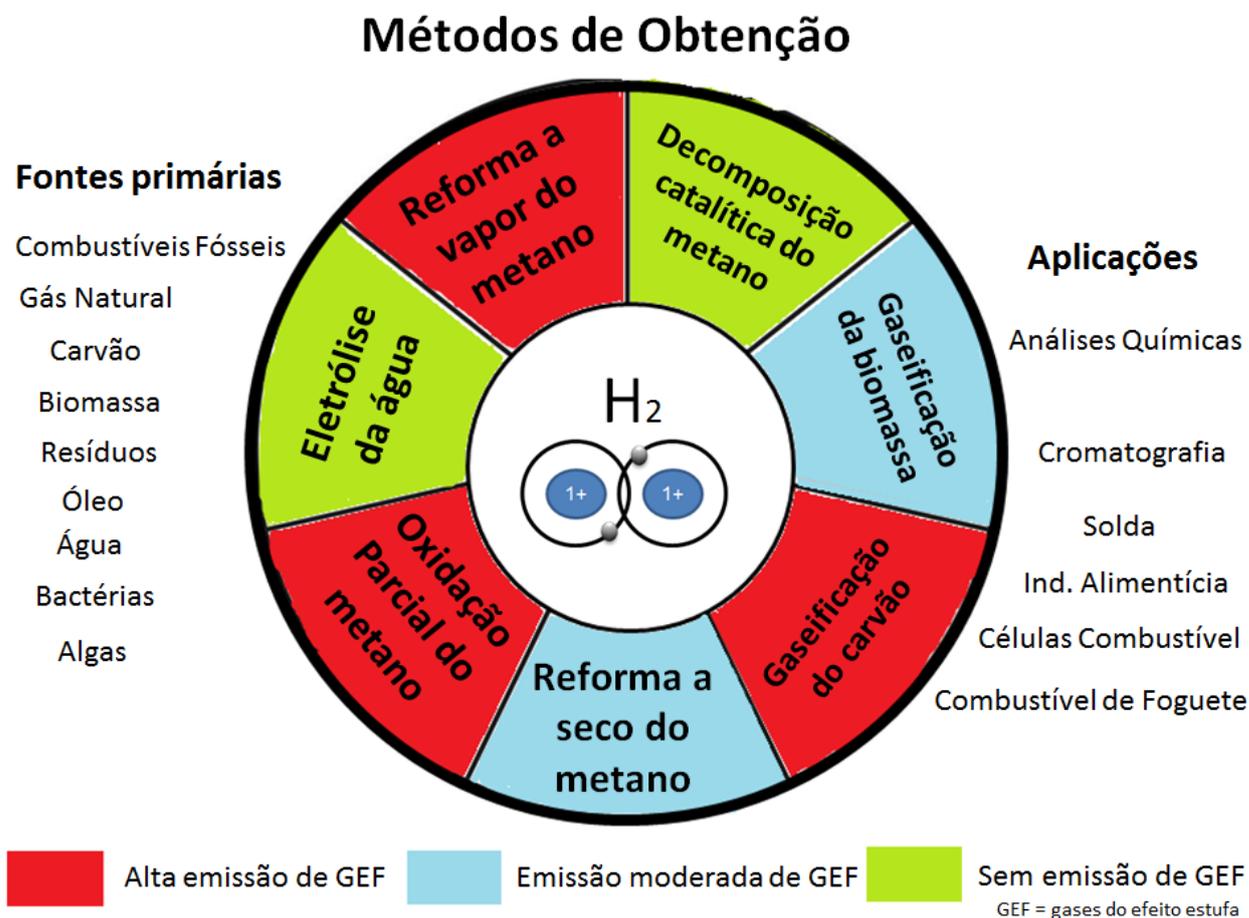


Figura 1: Fontes de hidrogênio, processos de obtenção e aplicações.

Adaptado de Ashik, Daud e Abbas (2015).

3.2 Decomposição Catalítica do Metano

A reação de decomposição catalítica do metano tem ganhado bastante destaque como uma tecnologia ambientalmente amigável, pois resulta em hidrogênio e carbono sólido. O metano é uma molécula de estrutura tetraédrica com um carbono ligado a quatro hidrogênios através da hibridização sp^3 , onde a energia de ligação C-H é igual a 435 kJ.mol^{-1} . Essas propriedades estruturais garantem que o metano seja inerte em condições normais. Entretanto, o CH_4 pode ser decomposto em carbono sólido e duas moléculas de hidrogênio quando submetido à temperatura

igual a 1200 °C, sem o uso de catalisador, conforme Equação 1 (FAN et al. 2021, KARIMI et al. 2021; ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017).



Com o emprego de catalisadores, a temperatura de decomposição do metano é reduzida para a faixa de 500 °C. Entretanto, por ser uma reação heterogênea, como mostra a Figura 2, apresenta certa complexidade, já que necessita de mais passos para que ocorra. Os passos envolvem a ativação do metano, a nucleação do carbono e o crescimento de nanotubos ou nanofibras de carbono (FAN et al. 2021).

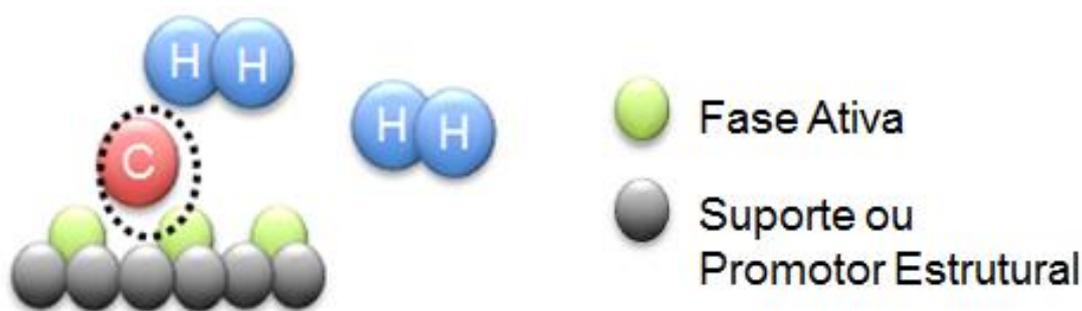


Figura 2: Decomposição catalítica do metano. Fonte: A autora.

Reações catalíticas heterogêneas ocorrem em etapas, sendo elas: adsorção dos reagentes na superfície do catalisador; reação e dessorção dos produtos. Segundo Ashik, Daud e Abbas (2015), uma reação típica de decomposição catalítica do metano segue os seguintes passos:

(I) Adsorção por quimissorção do metano na fase ativa do catalisador, onde os átomos de carbono do metano interagem com os átomos do metal formando ligações M-C.

(II) A reação na superfície do catalisador, através da quebra progressiva das ligações do carbono com o hidrogênio, até que resulte em carbono e hidrogênio adsorvido na superfície do catalisador (Eq. 5):





Nestas equações (g) são as espécies na forma gasosa e (A) são as espécies adsorvidas na fase ativa. A Eq. (2), que representa a primeira quebra da ligação C-H, necessita de uma maior energia de ativação.

(III) Os átomos de hidrogênio se juntam e formam as moléculas de hidrogênio, sendo liberadas na forma de gás, ou seja, dessorção dos produtos gasosos.



(IV) O carbono acumulado forma carbono encapsulado, ou os átomos de carbono adsorvidos dissolvem ou difundem no metal. Assim que a solubilidade do carbono atinge a saturação, o carbono é depositado na superfície das partículas do catalisador.



Onde (C) é referente à fase cristalina.

(V) Com base na formação de núcleos de carbono, as nanoespécies de carbono crescem na partícula de catalisador. O tamanho e morfologia do carbono são relacionados às propriedades do catalisador, como tipo, atividade, estrutura. Podem ser formados nanotubos e nanofibras de carbono, assim como carbono grafítico e amorfo.

As vantagens da decomposição do metano envolvem a utilização de apenas um reagente, a alta pureza do hidrogênio produzido e a não emissão de compostos COx. Também, o carbono formado está em seu estado sólido, podendo ser de alto valor agregado como nanotubos de carbono, dependendo das características do catalisador e das condições de reação. Como desvantagens, ressalta-se que a reação é produzida apenas em escala laboratorial e que é uma reação de

desativação por deposição de carbono (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; ASHIK; DAUD; ABBAS, et al. 2015; FAN et al. 2021; RAZA et al. 2022).

Catalisadores para decomposição catalítica do metano

3.2.1 O uso de um catalisador adequado pode diminuir a energia de ativação através de um novo mecanismo de reação, diminuindo também a temperatura em que a reação ocorre (RAZA et al. 2022). A composição e o método de preparação do catalisador, assim como as condições de operação influenciam fortemente a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Outros fatores que atuam na atividade e estabilidade do catalisador também incluem: o estado eletrônico das partículas do metal ativo, o qual depende da interação entre metal ativo e suporte/promotor textural ou estrutural; a cristalinidade; o diâmetro de cristalito; a dispersão das partículas de metal; as propriedades texturais e a geometria dos poros; as temperaturas de calcinação e redução e o método de preparação do catalisador. Parâmetros experimentais, como tempo de residência, temperatura de reação, pressão parcial do metano e taxa de alimentação também influenciam no rendimento de carbono e hidrogênio (ASHIK; DAUD; HAYASHI, et al. 2017).

Para a decomposição catalítica do metano, os metais do grupo de transição apresentam maior atividade (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011). Isso se deve aos orbitais 3d não preenchidos, os quais aceitam elétrons das moléculas de hidrocarbonetos, facilitando a dissociação do hidrogênio. Entretanto, a sobreposição dos orbitais parcialmente preenchidos com orbitais do carbono favorece a dissociação dos hidrocarbonetos e intervém no estágio inicial da formação de nanotubos/nanofibras de carbono (KARIMI et al. 2021). Níquel é descrito como catalisador mais ativo seguido de cobalto e ferro (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

O níquel exibe maior desempenho, maior disponibilidade, melhor relação entre custo e eficiência, assim como uma diminuição da temperatura de reação para o intervalo entre 500 e 900 °C, sendo uma ótima fase ativa (KARIMI et al. 2021). Porém, também apresenta rápida desativação em temperaturas maiores do que 600 °C, necessitando empregar promotores e diferentes suportes (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011). A quantidade de níquel também apresenta grande impacto na atividade do catalisador, sendo observado que até aproximadamente 50% de níquel, para catalisadores suportados, a atividade tende a aumentar. Contudo, acima desse

valor, a atividade tende a diminuir em função da rápida deposição de carbono, baixa dispersão e sinterização da fase ativa (KARIMI et al. 2021). Bayat, Rezaei e Meshkani (2016) investigaram a atividade de catalisadores suportados de Ni/Al₂O₃. Os autores verificaram que o aumento de níquel até 20% em mol (50% em massa) causou um aumento na conversão de metano. Entretanto, acima dessa fração, foi notada maior conversão inicial com posterior desativação do catalisador.

A fim de melhorar o desempenho, catalisadores começaram a ser desenvolvidos constituídos por fase ativa, suporte e promotores (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017). É reportado na literatura que, ao empregar metais alcalinos como promotores, é observado que apenas lítio demonstrou bons resultados de conversão e estabilidade. O restante dos metais criou um forte efeito eletrônico nos sítios ativos do níquel e baixa interação entre fase ativa e o promotor, fazendo com que os catalisadores desativassem mais rapidamente por deposição de carbono. Já nos metais alcalinos terrosos, magnésio apresentou bons valores de conversão e estabilidade, formando uma solução sólida de NiO-MgO impedindo a sinterização do catalisador e prolongando sua vida. Metais nobres também podem ser empregados como promotores devido à melhor estabilidade térmica, porém seu custo é muito elevado para aplicações industriais (KARIMI et al. 2021).

Ao preparar catalisadores de Ni-Mg-Al via coprecipitação, Sikander et al. (2019) observaram que um alto teor de Ni não favoreceu a decomposição do metano. Entretanto, ao inserir magnésio formou-se um óxido misto o qual auxiliou na distribuição da fase ativa, possibilitando que a reação fosse mais estável ao longo do tempo. Awadallah, Deyab e Ahmed (2021) obtiveram conversões em torno de 60% com catalisadores de molibdênio suportado em óxido de magnésio. O tempo total de reação foi de 120 min e foram formados também nanotubos de carbono. A estabilidade e alta atividade da reação foi atribuída a óxidos mistos de magnésio e molibdênio, MgMoO₄, o qual proporcionou alta dispersão da fase ativa. Ko et al. (2022) avaliaram molibdênio como promotor no catalisador de Co-Mo/MgO, sendo utilizado 10% de molibdênio e 10% de cobalto em mol. O valor de conversão inicial foi de 85%, entretanto houve uma queda na conversão para cerca de 20% em 120 min de reação.

Os metais de transição mais aplicados como promotores são: cromo; cobre; manganês; cobalto; zinco; ferro; molibdênio e tungstênio. Desses, o cobre se mostra como um excelente promotor, pois possui o orbital 3d completo, sendo inativo para

decomposição do metano. Também proporciona boa dispersão da fase ativa, prevenindo a aglomeração, melhora a redutibilidade do níquel, pois forma uma liga Cu-Ni (KARIMI et al. 2021). Torres, Pinilla e Suelves (2018) estudaram cobre, cobalto e ferro como promotores em catalisadores suportados de Ni/Al₂O₃. Ao utilizar cerca de 6% do promotor, e testar as reações em temperatura igual a 650 °C observou-se que o cobre prolongou a vida do catalisador, sendo desativado depois de 70 min. Já os catalisadores com cobalto e ferro demonstraram desativação em 40 min de reação. Berndt e Perez-Lopez (2017) também avaliaram o desempenho de catalisadores de Ni/SiO₂, promovidos com Cu no PROCAT. Foi identificada a formação de liga Cu-Ni a qual resultou na diminuição da temperatura de redução das amostras, fazendo com que os catalisadores sejam ativos em temperaturas mais baixas. Também observaram que, quanto maior a quantidade de cobre, menor a temperatura de redução.

Lin et al. (2023) também testou gálio como promotor substituindo parcialmente o níquel em catalisadores do tipo HDL de Ni-Ga-Al, mantendo a quantidade de alumínio em 25% em mol e temperatura de reação de 600 °C. Foi identificado que os catalisadores com teores acima de 60% de níquel obtiveram maior valor de conversão, e teores abaixo de 60% apresentaram baixos valores de conversão e estabilidade de reação. O catalisador que apresentou melhor desempenho foi com 60%Ni-15%Ga-25%Al, alcançando conversão de 40% e caindo para 25% ao longo de 480 min.

Já Kazemi et al. (2023) compararam o desempenho de catalisadores de 10% em mol de NiO suportado em FeAl₂O₄ com 1% em mol de promotor, sendo eles ZnO, Co₃O₄, Cr₂O₃, CuO e MnO₂. Os catalisadores com óxido de cobre e óxido de manganês apresentaram o maior tempo de reação, igual a 300 min, mantendo a conversão de 38% e 47% respectivamente. Todas as outras amostras apresentaram desativação, sendo a que contém ZnO a que desativou mais rapidamente, em 25 min. Al-Fatesh et al. (2023) avaliaram a decomposição catalítica do metano sobre catalisadores coprecipitados de Co-Fe, a uma temperatura de reação de 800 °C e redução com H₂. Foi identificado que o catalisador que obteve maior conversão, em torno de 50%, era de 50% cobalto e 50% ferro em mol. Este também foi o que apresentou maior tempo de atividade catalítica, alcançando 420 min de reação.

O efeito da temperatura de calcinação em catalisadores de Ni-Al foi investigado por Echegoyen et al. (2007). Os catalisadores foram avaliados em

calcinações a 450, 600, 800 e 1000 °C, sendo observado que a 600 °C houve maior conversão de metano por um período mais longo de tempo. Os autores justificam que a 450 °C a calcinação não foi completa, enquanto que em temperaturas acima de 600 °C há uma diminuição na área específica e aumento nos diâmetros de cristalito, levando a menores conversões e à desativação dos catalisadores. Alharthi (2023) também observou uma redução na área específica com aumento da temperatura de calcinação, porém em catalisadores de Ni-Fe. Outra constatação foi que com o aumento da temperatura os filamentos de carbono se tornaram menos grafíticos.

Já em catalisadores suportados de 60% molar de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram analisadas diferentes temperaturas de reação, de 680, 730 e 800 °C por Yan, Zhang e Peng (2022). Os autores também compararam o desempenho de catalisadores em reações previamente reduzidas com H_2 e ativadas com metano. Nas reações ativadas com metano, em 680 °C e 800 °C, a conversão foi menor do que em 730 °C. Ao comparar com uma reação a 730 °C com redução com H_2 na mesma temperatura de reação, a conversão do catalisador previamente reduzido apresentou maior desativação. Isso é justificado pela formação de Fe_3C nas amostras reduzidas com hidrogênio e também porque análises de DRX indicaram que o Fe_2O_3 não foi completamente reduzido, resultando em uma menor conversão. O diâmetro dos nanotubos de carbono formados tanto na reação ativada com CH_4 quanto na reação reduzida com H_2 foram iguais.

Zardin e Perez-Lopez (2017) investigaram catalisadores coprecipitados de Co-Al anteriormente no PROCAT nas composições de 66,7% em mol Co, 75% Co e 80% Co, resultando na razão Co/Al de 2, 3 e 4 respectivamente. As reações foram realizadas entre 500 e 750 °C. A etapa de redução foi feita com 10% H_2 a 750 °C por 1 h, e foi identificado um aumento da conversão com o aumento da temperatura, com exceção do catalisador com 80% cobalto. Este catalisador apresentou os menores valores de conversão quando comparado aos outros e desativação por sinterização em 700 e 750 °C. Já para as reações ativadas com metano, foi observado que até 600 °C não houve ativação dos catalisadores, apenas a partir de 650 °C e nenhuma reação apresentou desativação. Os valores de conversão para as temperaturas de 650, 700 e 750 °C foram similares para as amostras reduzidas com hidrogênio e ativadas com CH_4 .

A etapa de redução com H₂ e ativação com metano foi avaliada também no PROCAT, por Calgaro e Perez-Lopez (2017), na decomposição do metano sobre catalisadores coprecipitados de Co-Al. Para reações reduzidas com 10% de H₂ a 500 °C por 1 h, aquela que obteve maior conversão, de cerca de 45%, foi a amostra de 50% em mol de cobalto, com temperatura de reação de 500 °C. A reação foi avaliada por 200 min, a qual não apresentou desativação aparente. Já para as amostras ativadas com metano, as reações realizadas em 500 °C demoraram até 325 minutos para serem ativadas. A amostra que apresentou maior conversão foi de 80% cobalto, que durou também 200 min, iniciando com 50% de conversão e finalizando em torno de 10%. Os catalisadores também foram avaliados em temperatura de reação de 600 °C, apresentando resultados melhores, com a maior conversão inicial de 75% de metano do catalisador de 60% cobalto, e terminando a reação em 200 min, com 50% de conversão.

3.2.1.1 Catalisadores Derivados de HDL

Argilas são amplamente utilizadas não apenas em materiais cerâmicos, mas também em materiais de construção, indústria farmacêutica, como materiais adsorventes, catalisadores, troca iônica, em diversos processos devido às suas propriedades específicas e versatilidade. Diversos tipos de argila são encontrados na natureza e podem ser classificadas como argilas não iônicas, argilas catiônicas e aniônicas. Argilas catiônicas trocam cátions, enquanto que argilas aniônicas trocam ânions sequestrando-os do meio externo. Essas duas classes de argilas demonstram várias propriedades físicas e químicas, como alta área superficial, ótima capacidade de adsorção, assim como resistência mecânica. As argilas aniônicas do grupo hidrotalcita são simples e econômicas de sintetizar, possuindo baixa toxicidade e boa biocompatibilidade. Esse grupo também é conhecido como hidróxidos duplos lamelares (HDL) (SHARMA et al. 2023).

As hidrotalcitas, representadas na Figura 3, constituem uma importante classe de argilas iônicas lamelares do tipo Brucita, as quais compreendem em camadas consecutivas de metais bivalentes e trivalentes. A diferença entre as cargas dos metais é o que provoca a formação de lamelas e o que as mantém juntas são as forças de van der Waals. No espaço entre as lamelas estão contidas moléculas de água assim como os ânions fazendo balanço de cargas. A fórmula geral dos HDL é

$[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot yH_2O$, onde M(II) representa os cátions bivalentes, M(III) os cátions trivalentes, A é o ânion no espaço interlamelar com carga igual a n^- , x é a razão molar de $[M(III)/(M(II)+M(III))]$ e y é o número de moléculas de água localizadas no espaço interlamelar (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

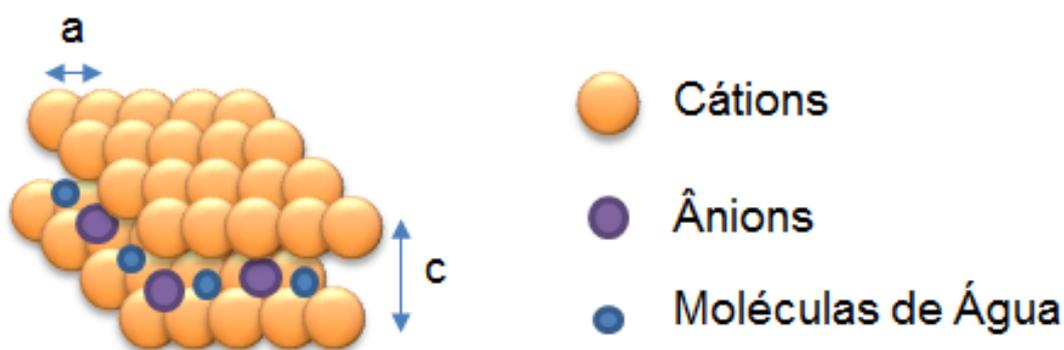


Figura 3: Estrutura de uma hidrotalcita.

Fonte: A autora.

Uma das principais características que influenciam na atividade de catalisadores e adsorventes são as propriedades ácidas e básicas do material. A alta atividade catalítica e seletividade de HDL são devido à presença de sítios ácidos e básicos de Bronsted-Lewis e sua alta área superficial. Essas propriedades ácidas e básicas presentes nos espaços interlamelares são devido aos grupos hidroxilas formados na superfície do metal, atuando como sítios ácidos de Bronsted, enquanto que os sítios ácidos e básicos de Lewis são localizados junto aos cátions e pares de cátion-oxigênio insaturados. As hidrotalcitas compostas de diferentes metais (Ni, Mg, Al, Ga, Cu, Fe, Co, etc) possuem vários sítios ácidos e básicos de Bronsted e Lewis devido aos diversos metais e substituições isomorfas na estrutura do HDL (SHARMA et al. 2023). Os hidróxidos duplos lamelares podem ser sintetizados via coprecipitação em um pH variável ou constante. O processo envolve misturar uma solução aquosa contendo os sais de dois ou mais metais desejados com uma solução básica (XU et al. 2011).

Diversos estudos foram realizados utilizando catalisadores do tipo hidrotalcita para decomposição catalítica do metano. No Laboratório de Processos Catalíticos-PROCAT, Calgaro e Perez-Lopez (2017) realizaram estudos variando a composição de cobalto e alumínio em catalisadores tipo HDL também indicaram elevada área

superficial, sendo a maior igual a $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, apresentando o maior valor de conversão durante a reação. Catalisadores coprecipitados de Ni-Fe-Cu foram preparados por Al Mesfer, Danish e Shah (2021), e a influência do cobre e do ferro foram observadas. Foi identificado que ambos são bons promotores, obtendo área em torno de $175 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a qual também influenciou nos valores de conversão e estabilidade das reações.

A atuação de Mg, Ni, Zn e Cu foi avaliada por Hermes, Lansarin e Perez-Lopez (2011) no PROCAT em catalisadores do tipo hidrotalcita de Co-Al. Uma amostra de 66,7% cobalto e 33,3% alumínio foi sintetizada como base, e nos outros catalisadores o promotor substituiu a fase ativa, resultando em 11,1% promotor, 55,6% cobalto e 33,3% alumínio. As maiores áreas específicas foram dos catalisadores de níquel e magnésio, sendo $75,1$ e $67,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ respectivamente, e o restante ficou entre 53 e $57 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Os catalisadores que obtiveram maior área também demonstraram maiores valores de conversão.

Lin et al. (2022) também avaliaram a decomposição do metano também foi avaliada sobre catalisadores coprecipitados de Ni-Cu-Al do tipo hidrotalcita. Foram obtidas áreas entre 160 e $170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e análises de EDX confirmaram uma composição uniforme, com boa dispersão da fase ativa e promotores. Foram alcançadas conversões em torno de 50% e a reação durou cerca de 900 min. Shi et al. (2020) prepararam catalisadores de Ni-Al com razão molar de Ni/Al entre 1 e 4, via coprecipitação. A maior área específica foi igual a $231 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ no catalisador com 50%Ni-50%Al molar calcinado a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e o de menor área foi o catalisador de 75%Ni-25%Al, com $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ calcinado a $900 \text{ }^\circ\text{C}$. É observado que com o aumento de níquel nas amostras e na temperatura de calcinação há uma diminuição na área específica e, conseqüentemente, na conversão.

Desativação dos catalisadores

A desativação dos catalisadores durante a reação de decomposição do metano é um desafio a ser superado. As causas da desativação são principalmente a deposição de carbono, degradação mecânica e sinterização, sendo que alguns catalisadores desativam em minutos, enquanto que outros demoram horas (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015). A taxa de desativação catalítica também é afetada pelas condições de operação, tais como o fluxo de metano, a pressão parcial do metano e

do hidrogênio e a temperatura de reação. Quanto maior o fluxo de metano e a temperatura de reação, mais rápida será a desativação do catalisador. Já a pressão parcial de hidrogênio é inversamente proporcional à taxa de desativação, pois hidrogênio é um produto e pode ser adsorvido ou interagir com os sítios ativos impedindo a decomposição do metano e a própria desativação do catalisador. Assim, qualquer parâmetro que pode aumentar a taxa da reação também aumenta a taxa de desativação (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

Henao et al. (2021) observaram a influência da concentração de metano em catalisadores de Co-Cu suportados em carbono derivado de celulose. Os autores identificaram que quanto maior a concentração de metano, os nanotubos de carbono formados eram mais curtos e também houve um aumento da formação de carbono amorfo. Ao aumentar a pressão parcial de hidrogênio na reação, também foi verificado também diminui a conversão de metano e produz nanotubos de carbono mais curtos, devido à competição de adsorção do hidrogênio e do metano nos sítios ativos.

O envenenamento dos catalisadores de níquel pode se dar através da contaminação da corrente de alimentação com enxofre e arsênico, o que pode ocorrer dependendo da fonte de metano utilizada (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). Uma fonte de metano é o gás natural, o qual pode apresentar traços de enxofre causando a desativação dos catalisadores (PHAM et al. 2021).

A degradação térmica dos catalisadores é resultante da sinterização, ou seja, da perda de área catalítica devido ao aumento dos cristalitos da fase ativa e da perda de área do suporte em função do colapso dos poros com os cristalitos da fase ativa. Em geral, isso ocorre através da exposição do material à altas temperaturas por um período prolongado. O tipo de metal ativo, dispersão, promotores, área específica e porosidade também afetam a sinterização. A degradação térmica também pode se dar por transformações químicas de fases ativas para fases não-ativas (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

A formação e deposição de carbono é um dos principais fatores para desativação do catalisador. Catalisadores podem manter sua atividade se a taxa de difusão do carbono for maior do que a taxa de formação de carbono. Além disso, seu acúmulo pode levar ao encapsulamento do catalisador assim como sua degradação mecânica. Entretanto, carbono é um subproduto da reação e deverá ser

formado para que haja a formação de hidrogênio também (ASHIK; DAUD; ABBAS, 2015).

Ashok et al. (2009) observaram um aumento no diâmetro de cristalito de catalisadores de Ni-Cu/SiO₂ com o aumento da temperatura de calcinação das amostras. O diâmetro aumentou ainda mais com a etapa de redução com H₂, indicando sinterização dos catalisadores. Com o aumento de cobre na composição dos catalisadores foi verificada uma maior resistência à deposição de carbono, porém acima de 35%, a performance do catalisador decaiu, sendo atribuída a sua desativação por deposição de carbono. Sinterização foi detectada em catalisadores coprecipitados de Co-Al para Calgaro e Perez-Lopez (2017) no PROCAT. Entretanto, a taxa de desativação ocorreu inversamente ao aumento do diâmetro de cristalito, sendo detectada a desativação por deposição de carbono amorfo.

Também no PROCAT, Escobar e Perez-Lopez (2014) prepararam catalisadores coprecipitados de Co-Al com Cu que apresentaram pouca sinterização, sendo que o catalisador não foi desativado. Porém, a reação foi interrompida pelo aumento de pressão no reator devido à deposição de carbono após 300 min. Lin et al. (2022) identificaram partículas da fase ativa sinterizadas após reações em 650 °C, em catalisadores de Ni-Cu-Al. Com as partículas maiores, a dissociação do metano é inibida, aumentando a difusão de carbono bulk, facilitando a formação de nanofibras de carbono e aumentando a taxa de formação de carbono consecutivamente.

3.2.3

Carbono como subproduto da decomposição catalítica do metano

Materiais a base de carbono apresentam propriedades como resistência mecânica, alta condutividade elétrica, alta resistência a ataques de ácidos e bases, com diversas aplicações industriais (RAZA et al. 2022). Há três tipos de carbono que podem ser formados durante a decomposição catalítica do metano: os filamentosos, grafíticos e amorfo. A sua formação ocorre em vários estágios, e a força motriz é o gradiente de temperatura e de concentração, devido a diferença de solubilidade do carbono na interface gás/metál (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011; FAN et al. 2021).

O primeiro estágio para o crescimento dos filamentos de carbono é a nucleação e se dá devido ao recobrimento de carbono na superfície da fase ativa do

catalisador, à alta concentração de carbono dissolvido nas partículas de catalisador e o comportamento de segregação típico do carbono. A superfície de carbono na interface com o gás aumenta e como resultado, a taxa da reação diminui. Após, o carbono se dissolve na fase ativa, difunde através dela e precipita na superfície do catalisador (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

Em temperaturas mais baixas, a difusão do carbono através da partícula de metal tende a ser mais baixa que as taxas de nucleação e precipitação, e assim a nucleação ocorre de forma mais uniforme na superfície do catalisador. Entretanto, em temperaturas elevadas, a taxa de nucleação tende a ser maior do que a de difusão, causando uma distorção das partículas da fase ativa. Aumentar a concentração de metano pode acelerar a taxa de nucleação, pois a pressão parcial de metano é determinante para o grau de supersaturação necessária para que a nucleação comece (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

A temperatura de redução em que o catalisador é submetido também influencia na taxa de nucleação, sendo que com o aumento da temperatura de redução é notado um aumento da taxa de nucleação. Entretanto, elevadas temperaturas tendem a causar maior sinterização da fase ativa, diminuindo a quantidade de filamentos de carbono formados (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017). O promotor também pode afetar o crescimento de carbono e a difusão sobre o catalisador, assim como sua morfologia e taxa de deposição (RAZA et al. 2022).

Quando o catalisador é suportado, as partículas da fase ativa podem ser destacadas do suporte devido à nucleação e começam a ser suportadas pelo filamento de carbono, como observado na Figura 4 a). Depois do destacamento da fase ativa, o suporte não atua mais como dissipador do calor da reação, o que aumenta a temperatura e o crescimento dos filamentos de carbono. Uma taxa de crescimento de carbono constante é alcançada quando há um número máximo de carbonos nucleados (Figura 4 b). Nesse estágio, a temperatura no catalisador torna-se também constante (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

A desativação do catalisador pode ocorrer devido ao excesso de carbono presente na superfície do catalisador, o qual pode bloquear o acesso à fase ativa disponível. Esse mesmo excesso de carbono pode gerar um encapsulamento das partículas de fase ativa, assim como obstruir a entrada dos microporos e mesoporos do catalisador. Em alguns casos, o carbono pode se acumular de forma a deteriorar

o *pellet* de catalisador e até mesmo bloquear fisicamente o reator (AMIN; CROISSET; EPLING, 2011).

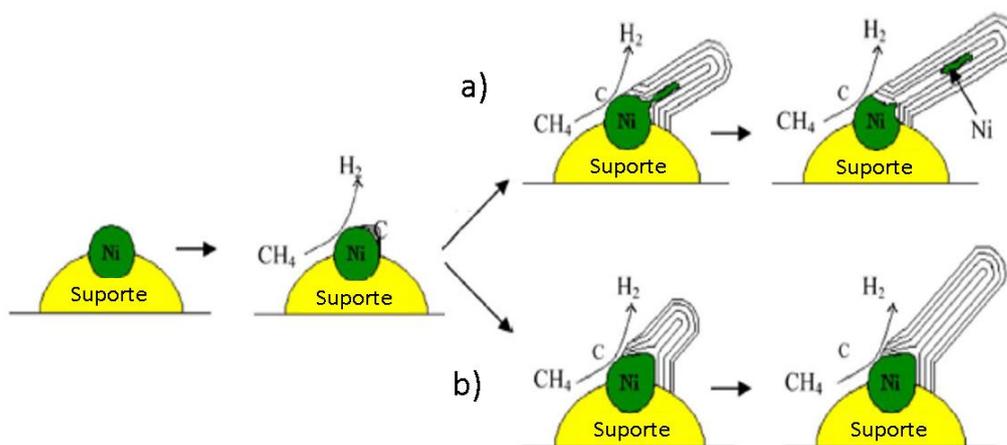


Figura 4: Formação de carbono na superfície do catalisador com a) desprendimento da fase ativa da superfície do catalisador e b) sem desprendimento da fase ativa.

Adaptado de Ashik, Daud e Hayashi (2017).

Além de nanotubos e nanofibras de carbono, também é possível produzir grafeno através da decomposição catalítica do metano como visto em Calgaro e Perez-Lopez (2017) no PROCAT. Foram empregados catalisadores coprecipitados do tipo hidrotalcita de cobalto e alumínio, sendo variada a fração de metal bivalente e trivalente de 0 a 100% em mol de cobalto. Foram detectados também nanotubos de carbono, que se tornaram mais numerosos ao diminuir a razão Co/Al. Catalisadores de níquel suportados em alumina foram avaliados sob diferentes temperaturas de reação por Bayat, Rezaei e Mashkani (2016). Foi identificado que em temperaturas baixas foram formados nanofibras de carbono enquanto que em temperaturas mais elevadas foram formados nanotubos de carbono. Entretanto, a taxa de deposição de carbono em altas temperaturas foi superior, levando à desativação do catalisador. Shi et al. (2020) também observaram a formação de nanofibras de carbono em temperaturas mais baixas, entre 500 e 550 °C, e nanotubos de carbono entre 600 e 650 °C para catalisadores do tipo hidrotalcita de Ni-Al.

Uma forma de evitar a desativação após uma alta produção de hidrogênio e deposição de carbono sobre a superfície do catalisador é empregando catalisadores

suportados em carbono. O carbono depositado se junta ao suporte aumentando a estabilidade da reação (RAZA et al. 2022). Os tipos de carbono em que os catalisadores podem ser suportados englobam carbono ativado, carbono grafitico, pó de diamante, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e outros carbonos com mesoporos ordenados. O tipo de carbono afeta o desempenho da reação, pois, em geral, a temperatura de reação deve ser mais alta que em outros tipos de catalisador em função da alta energia de ativação, o que se deve à estrutura e área específica dos materiais (FAN et al. 2021).

Catalisadores de Ni-M (M = Fe, Cu e Pd) suportados em nanotubos de carbono foram estudados em diferentes temperaturas por Jiang et al. (2024). O catalisador que apresentou menor energia de ativação e estabilidade foi aquele dopado com ferro. Yuan et al. (2023) notaram que níquel suportado em carvão ativado alcançou conversão inicial de metano de aproximadamente 55% chegando a 20% após 5 h. A temperatura de reação foi de 850 °C, enquanto que o tipo de carbono formado durante a reação foi nanotubos. Entretanto, a utilização de catalisadores de carbono pode levar à formação de outros subprodutos, como hidrocarbonetos e compostos CO_x durante a reação. Ressalta-se que os compostos tipo CO_x são gases poluentes causadores do efeito estufa (RAZA et al. 2022).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e métodos empregados no estudo da reação de decomposição catalítica do metano. São detalhadas as etapas de preparação e caracterização dos catalisadores de Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al, testes de atividade e caracterização do carbono formado após a reação.

4.1 Catalisadores de Ni-Cu-Al e M-Ni-Cu-Al

Preparação dos catalisadores

Os catalisadores de Ni-Al e Ni-Cu-Al foram preparados via coprecipitação, ^{4.1.1} baseados em trabalhos anteriores realizados no PROCAT (PEREZ-LOPEZ et al. 2006; HERMES; LANSARIN; PEREZ-LOPEZ, 2011; ESCOBAR; PEREZ-LOPEZ, 2014; DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023). A razão entre os metais bivalente e trivalente foi mantida igual a dois ($M^{II}/M^{III} = 2$), sendo os metais bivalentes níquel e cobre, e o alumínio como trivalente.

Para os catalisadores de Ni-Cu-Al, a razão entre os metais bivalentes Ni/Cu e a composição molar das amostras estão representadas na Tabela 1. Os sais utilizados para a preparação de 100 mL da solução 1 M dos metais foram $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$. Já para os catalisadores de M-Ni-Cu-Al, foram empregados também os sais $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, e $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ para a solução 1 M. Em todas as amostras foi mantida a fração molar de Al em 33,3%, e para a amostra Cu6 foi utilizado 6,1% de Cu, 60,6% de Ni. Para todas as outras, o níquel foi parcialmente substituído por 5% dos outros metais, sendo eles Zn, Mg, Co e Fe. As frações molares empregadas e a composição nominal estão descritas na Tabela 2. Como agente precipitante, foi preparado 150 mL de uma solução 2M contendo 50% NaOH e 50% Na_2CO_3 .

Tabela 1: Denominação das amostras, razão Ni/Cu e composição nominal

Amostra	Ni/Cu	Composição (mol %)		
		Cu	Ni	Al
NiAl	-	-	66,7	33,3
Cu11	5:1	11,1	55,6	33,3
Cu22	2:1	22,2	44,5	33,3
Cu33	1:1	33,3	33,4	33,3

Tabela 2: Denominação das amostras e composição nominal

Amostra	Composição (mol %)			
	M*	Cu	Ni	Al
Cu6	-	6,1	60,6	33,3
Zn5	5,0	6,1	55,6	33,3
Mg5	5,0	6,1	55,6	33,3
Co5	5,0	6,1	55,6	33,3
Fe5	5,0	6,1	55,6	33,3

M* = Zn, Mg, Co e Fe

Ambas as soluções preparadas foram alimentadas num reator CSTR encamisado, onde a precipitação foi realizada mantendo o pH constante igual a $8,0 \pm 0,1$ e temperatura igual a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 5). Em seguida, a mistura coletada foi mantida sob agitação constante por 1 h a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante a fase de cristalização. Após isso, o material foi lavado e filtrado a vácuo até que sua condutividade fosse inferior a $50 \text{ } \mu\text{S}$. O material resultante foi seco em estufa por 12 h a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ e posteriormente moído para obter partículas entre 32 e 42 *mesh*. Por fim, as amostras foram calcinadas a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h em fluxo de ar sintético de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (ZARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2017).

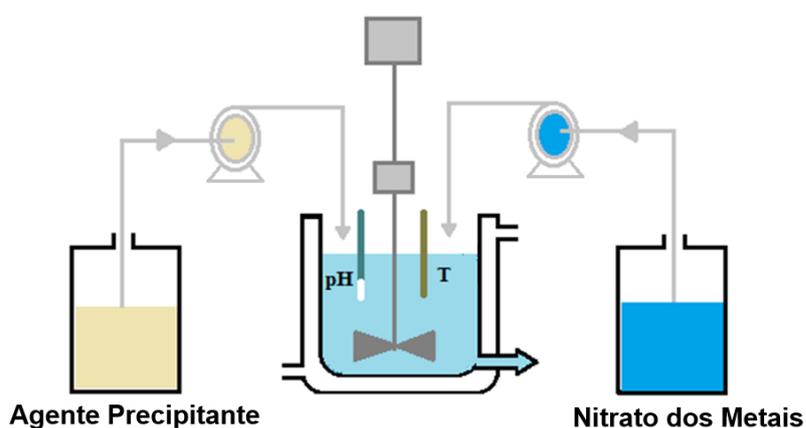


Figura 5: Esquema de coprecipitação. Adaptado de Rosset (2017).

Caracterização dos Catalisadores

A caracterização dos materiais foi realizada por medidas de área superficial específica, Difração de Raios-X, Redução à Temperatura Programada (TPR), Oxidação à Temperatura programada (TPO) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) com EDS apenas para as amostras Ni-Cu-Al. A seguir é apresentada uma breve descrição das diferentes técnicas utilizadas. As análises de Difração por Raios-X (DRX) foram realizadas para as amostras não calcinadas, calcinadas, reduzidas com H₂ e após a reação visando a identificação das fases obtidas em cada etapa. Os ensaios foram realizados em equipamento modelo D2 Phaser, marca Bruker (Figura 6), na faixa de ângulo de 5 a 70°, com ângulo de 2θ.



Figura 6: Difratorômetro de Raios-X.

Fonte: Central Analítica da UFRGS.

As distâncias interplanares “a” e “c”, as quais representam a distância média metal-metal e a espessura da intercamada, respectivamente, foram calculadas pela lei de Bragg:

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda \quad (8)$$

Onde d é distância que o feixe incidente do DRX percorre entre um átomo e outro, θ é o ângulo de difração, “n” é um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ). Já os parâmetros “a” e “c” são calculados das reflexões que ocorrem em 003 e 110 no DRX das amostras não calcinadas:

$$a = 2.d_{110} \quad (9)$$

$$c = 3.d_{003} \quad (10)$$

Já o diâmetro de cristalito das amostras reduzidas e após a reação foram calculados a partir da reflexão do Ni^0 , através da Equação de Scherrer:

$$D.\beta.\cos(\theta) = K. \lambda \quad (11)$$

Onde D é o diâmetro de cristalito, K é uma constante que depende do formato da partícula e é igual a 0,94 e β é a largura a meia altura.

A caracterização por Redução à Temperatura Programada (TPR) foi realizada com a finalidade de avaliar a redutibilidade dos catalisadores. Foi utilizado 100 mg de amostra, com fluxo de gás total de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, sendo 10% H_2 e 90% N_2 , com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Já a Dessorção à Temperatura Programada com Amônia (TPD- NH_3) foi feita para verificar a força e a quantidade total de sítios ácidos. Os ensaios foram realizados com 100 mg de catalisador, sendo iniciado com um pré-tratamento com hélio a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ em $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Em seguida, o fluxo de He foi interrompido e iniciou-se a etapa de adsorção de amônia, também por 30 min a $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Terminada a etapa de adsorção, foi feita uma purga com He por 30 min. Por fim, foi feito o aquecimento de 100 até $700 \text{ }^\circ\text{C}$ com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises de TPR e TPD- NH_3 foram realizadas no Equipamento Multipropósito SAMP3 (Figura 7).



Figura 7: Equipamento Multipropósito SAMP3.

Fonte: Laboratório de Processos Catalíticos-PROCAT.

A área específica, distribuição de tamanhos de poro e isotermas das amostras calcinadas foram obtidas por adsorção-dessorção de N₂. O procedimento foi realizado em um analisador modelo NOVA 4200e, marca Quantachrome (Figura 8). O volume e diâmetro de poro foram determinados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) e a área específica pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).



Figura 8: Analisador de tamanho de poros e área.

Fonte: Central Analítica da UFRGS.

As análises de Oxidação à Temperatura Programada (TPO) foram realizadas em uma termobalança modelo SDT Q600, da marca TA Instruments (Figura 9). Essa análise tem a finalidade de avaliar a quantidade total de carbono formada durante a reação, assim como identificar o tipo de carbono formado a partir da temperatura em que é oxidado. Assim, aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas da temperatura ambiente até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando 100 mL.min⁻¹ de ar sintético. Para a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Detector de Energia Dispersiva (EDS), as amostras foram previamente recobertas com um filme fino de ouro para identificação da morfologia do carbono formado. As análises foram realizadas em um equipamento da marca Zeiss, modelo EVO MA10, com tensão de 20 kV. A partir da análise de EDS dos catalisadores de Ni-Cu-Al foi obtida a composição real das amostras.



Figura 9: Termobalança

Fonte: Central Analítica da UFRGS.

4.1.3 Testes de atividade

Os testes de atividade foram realizados em reator de leito fixo utilizando 100 mg de amostra que foram introduzidas em um reator tubular de quartzo e suportadas em lã de quartzo. O reator é aquecido em forno elétrico e a temperatura do reator monitorada com termopar tipo K. A vazão dos gases utilizados (N_2 , CH_4 e H_2) foi ajustada com controladores de fluxo de massa da marca Brönkhorst. A corrente de saída foi analisada em um cromatógrafo de gás da marca Varian, modelo 3600, com detector de condutividade térmica, utilizando uma coluna Porapak Q, mantida em $140\text{ }^\circ\text{C}$.

Foi avaliado o comportamento da reação utilizando a etapa de redução prévia com H_2 ou de ativação com metano. Para as amostras reduzidas com H_2 , o aquecimento foi com fluxo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de uma mistura com 10% H_2 e 90% N_2 com uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $700\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura na qual foi mantido por 1 h. Após, o reator foi resfriado até a temperatura de reação sob $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Para as amostras ativadas com metano, o aquecimento foi com $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, de uma mistura com 10% CH_4 e 90% N_2 a $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até a temperatura de reação. Todas as reações foram realizadas com fluxo de $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CH_4 e $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

Foram realizadas reações em temperatura variável, onde se observou a conversão variando com a temperatura, e reações em temperatura fixa, avaliando a conversão em função do tempo de reação. Para as amostras Ni-Cu-Al, as reações com temperatura variável foram realizadas entre 500 °C e 700 °C em intervalos de 50°C. Em cada temperatura foram feitas 5 análises cromatográficas em linha, sendo considerada a média e desvio padrão dos 5 valores de conversão.

Para as reações com temperatura fixa (teste de estabilidade), as reações foram realizadas durante 360 min, com análises cromatográficas a cada 10 min a 600 °C para todas as amostras. Para a amostra Cu11, foram realizadas reações em temperatura fixa com redução prévia com H₂ a 600 °C e reação também a 600 °C. Também foram realizadas reações ativadas com metano a 550 e 650 °C.

Para as amostras M-Ni-Cu-Al foram realizadas também reações em temperatura variável e reações em temperatura constante. Para as reações em temperatura variável, foram consideradas duas taxas de aquecimento (5°C.min⁻¹ e 10°C.min⁻¹) utilizando 10 mL.min⁻¹ de CH₄ e 90 mL.min⁻¹ de N₂. As análises cromatográficas foram realizadas em intervalos de 20 °C e na faixa de 100 a 700 °C para as reações, com uma análise em cada temperatura. Já para as reações em temperatura fixa em 600 °C, foram realizadas análises a cada 15 min por 360 min. A Figura 10 apresenta um fluxograma ilustrando as etapas dos testes de atividade catalítica e a Figura 11 ilustra um esquema da unidade de bancada utilizada para os testes.

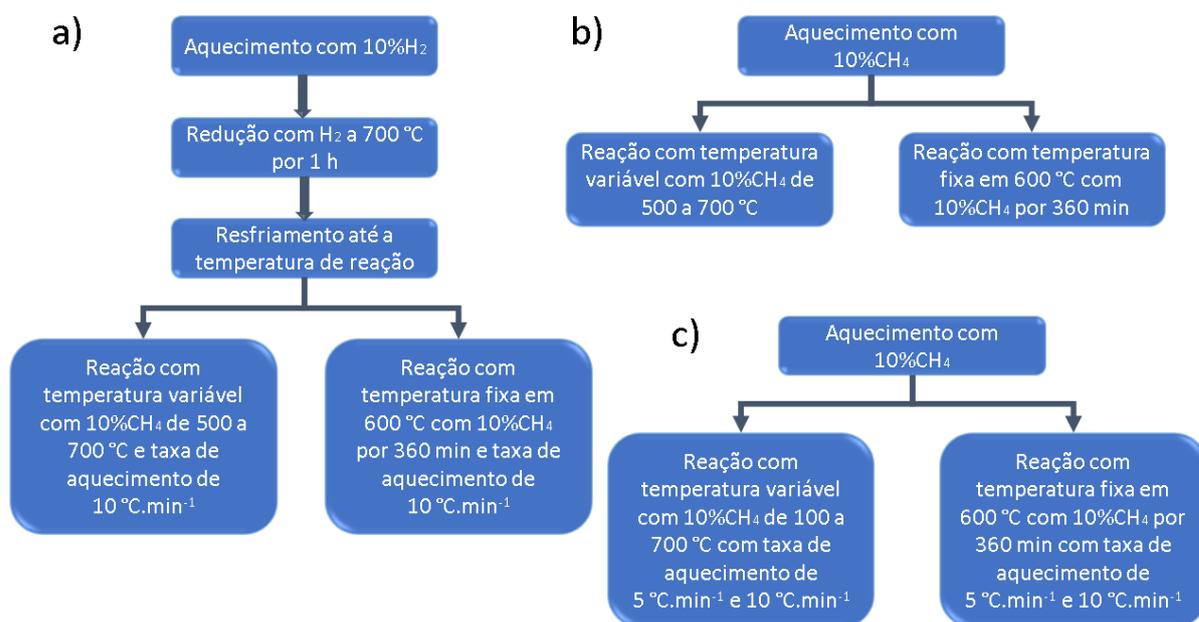


Figura 10: Fluxograma dos testes de atividade para a) reações com etapa de redução prévia com H₂ para os catalisadores Ni-Cu-Al; b) reações ativadas com metano para catalisadores de Ni-Cu-Al e c) reações variando a taxa de aquecimento dos catalisadores M-Ni-Cu-Al.

Fonte: A autora.

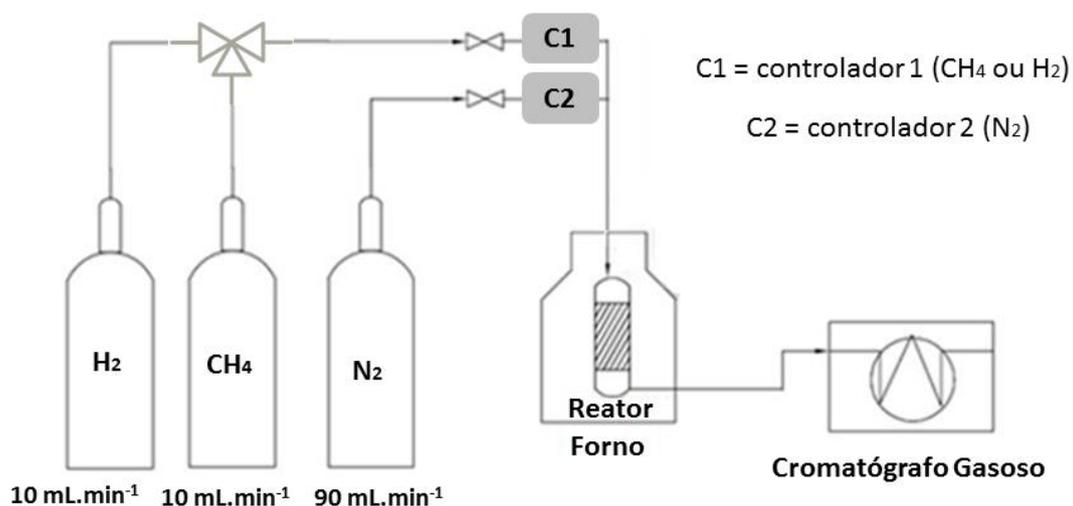


Figura 11: Esquema da unidade utilizada para os testes de atividade. Adaptado de CALGARO, 2019.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no decorrer do trabalho. O capítulo está dividido em duas partes, sendo a primeira referente aos catalisadores de Ni-Cu-Al e a segunda aos catalisadores M-Ni-Cu-Al. Os resultados relativos aos testes de atividade dos catalisadores de Ni-Cu-Al estão divididos em três seções: a primeira sobre os testes de atividade nas amostras reduzidas com H₂, a segunda sobre os catalisadores ativados com CH₄. Já a terceira é referente aos testes realizados com o catalisador Cu11 em diferentes condições de reação.

5.1 Catalisadores de Ni-Cu-Al

Caracterização dos Catalisadores

5.1.1

Na Figura 12 estão representadas as análises de DRX das amostras não calcinadas, com as principais reflexões em $2\theta = 11^\circ$, 23° , 34° e 62° , que são características de compostos do tipo hidrotalcita (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021; CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). As distâncias interplanares “a” e “c” foram calculadas a partir das reflexões nos planos (003) e (110), representados pelos ângulos 11° e 62° respectivamente (Tabela 3). O parâmetro “a” representa a distância média entre cátion-cátion na intercâmara, a qual diminuiu com o aumento da fração de Cu. O comportamento oposto seria esperado para esse parâmetro, considerando que o raio iônico do Cu²⁺ (0,073 nm) é maior que o raio iônico do Ni²⁺ (0,069 nm) (XU et al. 2011). Entretanto, isso pode ser explicado através do efeito Jahn-Teller, no qual o aumento de cobre nas amostras distorce a estrutura de coordenação octaédrica (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Também é observada uma diminuição dos valores do parâmetro “c” com o aumento de cobre, sendo ele referente à espessura das intercâmaras. Essa espessura é influenciada pela carga média dos cátions, pelas moléculas de água presentes na intercâmara e pela natureza dos ânions. Neste trabalho, os ânions presentes nessa região são carbonatos e hidróxidos, devido aos agentes precipitantes empregados. Por ser uma mistura, não é possível prever o comportamento deste parâmetro (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; ELHALIL et al. 2018; BHARALI; DEKA, 2017).

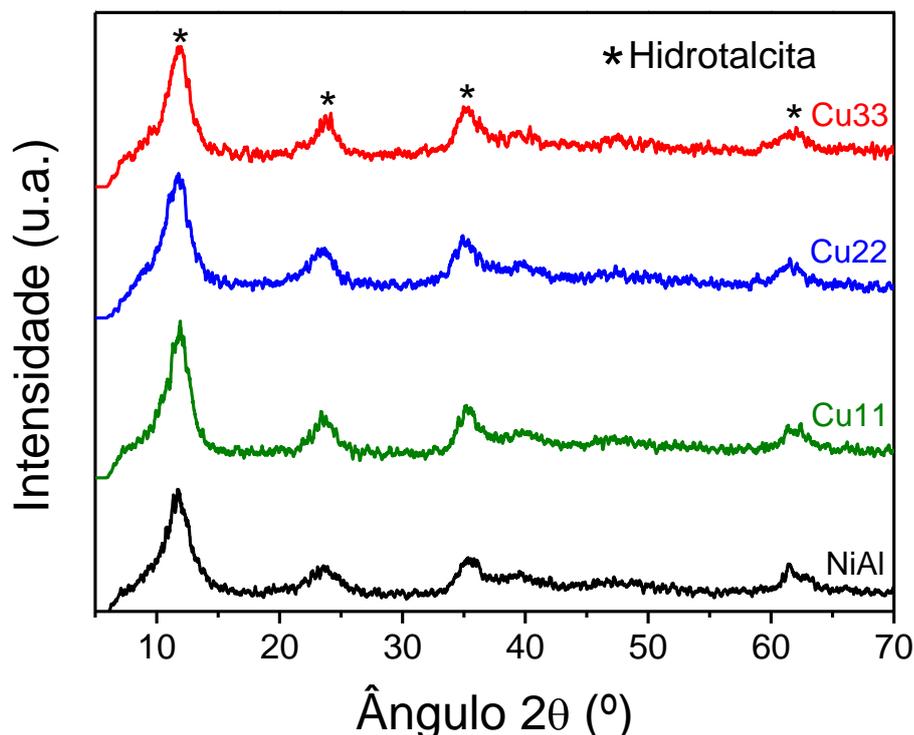


Figura 12: Análise de DRX das amostras não calcinadas.

Tabela 3: Distâncias interlamelares e *d-spacing*

Amostra	<i>d-spacing</i> (Å)		Distâncias interplanares (Å)	
	d003	d110	a	c
NiAl	7,788	1,509	3,02	23,36
Cu11	7,411	1,508	3,02	22,23
Cu22	7,386	1,505	3,01	22,16
Cu33	7,385	1,500	3,00	22,15

As análises de DRX das amostras calcinadas são apresentadas na Figura 13. As principais reflexões foram encontradas em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e 63° , as quais correspondem à fase NiO. As fases de óxido misto NiAl_2O_4 ou Ni_2AlO_4 , referentes ao espinélio normal e invertido, respectivamente, podem ser encontradas em $2\theta = 31,3^\circ$, 37° , $45,1^\circ$, $59,6^\circ$ e $65,6^\circ$, sobrepondo algumas reflexões relacionadas ao óxido de níquel nas amostras NiAl e Cu11. Essas reflexões não são observadas para as amostras Cu22 e Cu33 devido à distorção na rede cristalina causada pelo excesso de cobre (LIN et al. 2022; ASHOK; SUBRAHMANYAM; VEUGOPAL, 2008; SHAIKHUTDINOV et al. 1995; AVDEEVA et al. 1996; ECHEGOYEN et al. 2007). Nota-se que a cristalinidade das reflexões relacionadas ao NiO diminui com o

aumento de cobre na composição, devido à substituição parcial de Ni por Cu. Além disso, pode representar a formação de uma solução sólida de Ni(Cu, Al)O com reflexões nos mesmos ângulos que o óxido de níquel (LIN et al. 2022). Também são identificadas reflexões de CuO em $2\theta = 35,5^\circ$, $38,2^\circ$ e 62° nas amostras com cobre sobrepostas às reflexões de NiO (CUNHA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2009; AKAGI; IKENAGA, 2023; ALTAF et al. 2020; ZHAO et al. 2022; ZHU; ZHU; ZHOU, 2022).

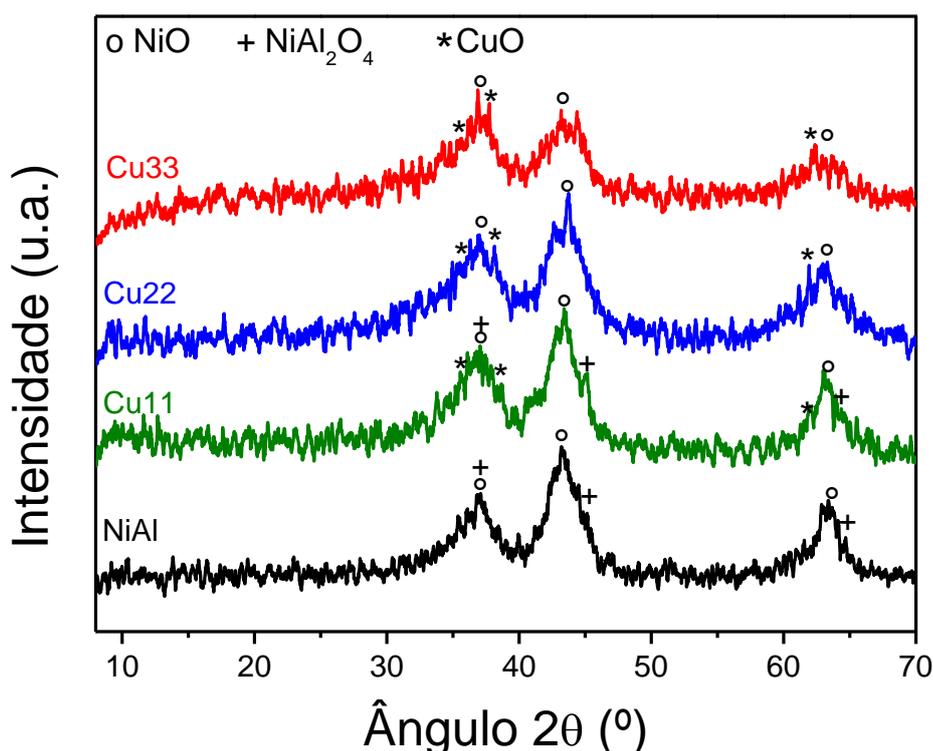


Figura 13: Padrões de DRX das amostras calcinadas.

As análises de DRX dos catalisadores reduzidos com H_2 a $700^\circ C$ são mostradas na Figura 14. Nesta Figura também está representada a análise de DRX da amostra Cu11 reduzida com H_2 a $600^\circ C$, identificada como R600. A amostra NiAl apresenta as principais reflexões em $2\theta = 44,7^\circ$ e $52,2^\circ$, as quais correspondem ao níquel metálico Ni^0 . Já as amostras contendo cobre apresentaram um deslocamento para menores ângulos de difração em $2\theta = 44,5^\circ$ e $51,8^\circ$, os quais podem ser atribuídos à liga de Cu-Ni. As reflexões associadas ao cobre metálico Cu^0 , as quais ocorrem em $2\theta = 43,3^\circ$ e $50,4^\circ$, não ficaram evidentes devido à sobreposição de sinais (LIN et al. 2022; ASHOK et al. 2009; SHEN; LUA, 2015). Entretanto, verifica-se também que a intensidade das reflexões diminui com o aumento da fração de

cobre, o que é associado à formação da liga Cu-Ni. Além disso, a reflexão em $2\theta = 44,5^\circ$ aparenta estar dividida, o que é relacionado à formação de uma fase da liga rica em cobre e uma fase da liga rica em níquel (JEONG et al. 2012).

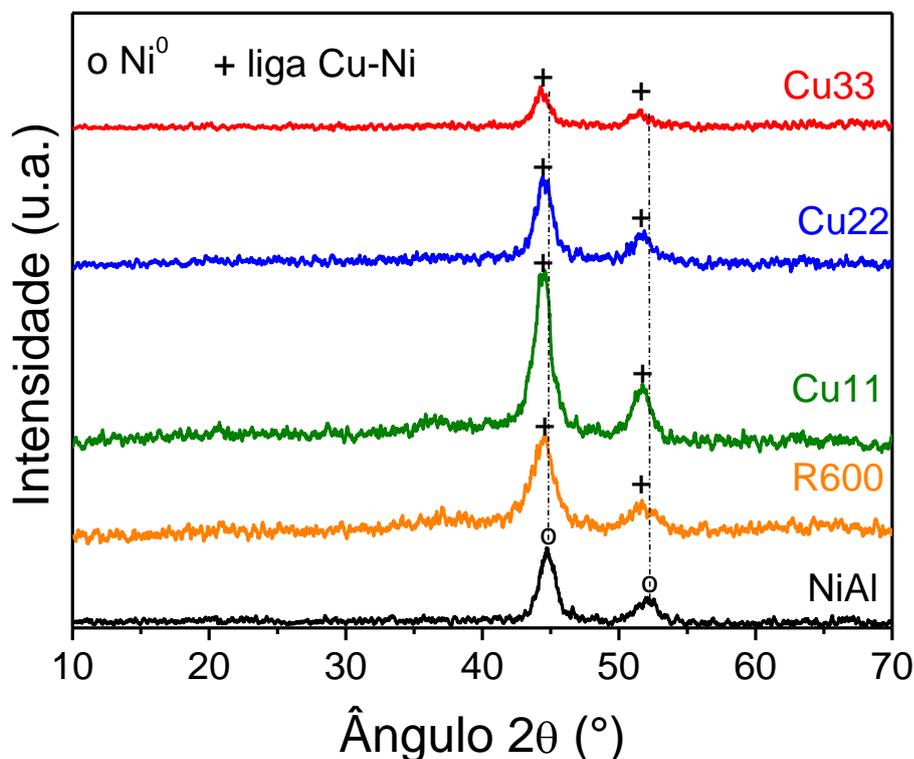


Figura 14: Análise de DRX das amostras reduzidas com H_2 .

A Tabela 4 apresenta a área específica (BET), volume de poros ($mL.g^{-1}$) e o diâmetro de cristalito médio das amostras reduzidas (nm). Os valores de área específica diminuíram com o aumento de cobre na composição, indicando que pode haver sinterização de pequenos poros durante a calcinação, devido à aglomeração das partículas de cobre. Já as amostras NiAl e Cu11 demonstraram áreas semelhantes, possivelmente devido à pequena fração de cobre adicionada. A amostra Cu33 apresentou o menor volume de poros (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021; DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023).

Com relação aos diâmetros de cristalito é visto que, ao adicionar cobre na estrutura, o diâmetro de cristalito aumenta. Esse comportamento pode ser explicado em função da aglomeração de Cu^{2+} segregado, resultando em diâmetros de cristalito maiores. O diâmetro de cristalito da amostra Cu11 reduzida com H_2 a $600^\circ C$ foi menor devido à temperatura empregada no processo (ASHOK et al. 2009).

Tabela 4: Área específica e volume de poros das amostras calcinadas e diâmetro de cristalito médio das amostras reduzidas.

Amostra	Área Específica (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (mL.g ⁻¹)	Diâmetro de Cristalito (nm)
NiAl	181	0,322	5,5 ^a
Cu11	189	0,338	5,9 ^a 5,5 ^b
Cu22	169	0,323	5,7 ^a
Cu33	117	0,231	6,5 ^a

a – Calculado a partir da reflexão de Ni⁰ e Cu-Ni do DRX das amostras reduzidas com H₂ a 700 °C

b - Calculado a partir da reflexão de Ni⁰ e Cu-Ni do DRX das amostras reduzidas com H₂ a 600 °C (R600)

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição de tamanhos de poro estão representadas nas Figuras A1 e A2 (Apêndice A). Todas as isotermas foram classificadas como tipo IV de acordo com a IUPAC (THOMES et al. 2015). Esse tipo de isoterma é caracterizado por partículas mesoporosas (diâmetro entre 2 – 50 nm), o que é confirmado através da distribuição de tamanho de poros. Também foi identificada histerese tipo 3 H, a qual é muito comum em materiais não-rígidos, como argilas (KUTAROV et al. 2011; MEL'GUNOV, 2022).

Na análise de TPR de H₂, os catalisadores com cobre exibiram um pico entre 200 e 250 °C, indicando a redução de cobre segregado ou cobre com baixa interação com a estrutura, como identificado no DRX, e um segundo pico largo e achatado (Figura 15). A amostra NiAl apresentou um pico principal em 619 °C, e nas amostras Cu11, Cu22 e Cu33, o máximo do pico achatado aparece em 510 °C, 477 °C e 452 °C respectivamente. Sendo assim, é verificada uma diminuição da temperatura de redução e um aumento da largura do pico com o aumento da fração de cobre. Essa mudança na temperatura de redução ocorre devido ao Cu produzir hidrogênio *spillover*, o qual migra para a superfície e acelera a nucleação do Ni⁰ aumentando sua redutibilidade (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008; LIN et al. 2022).

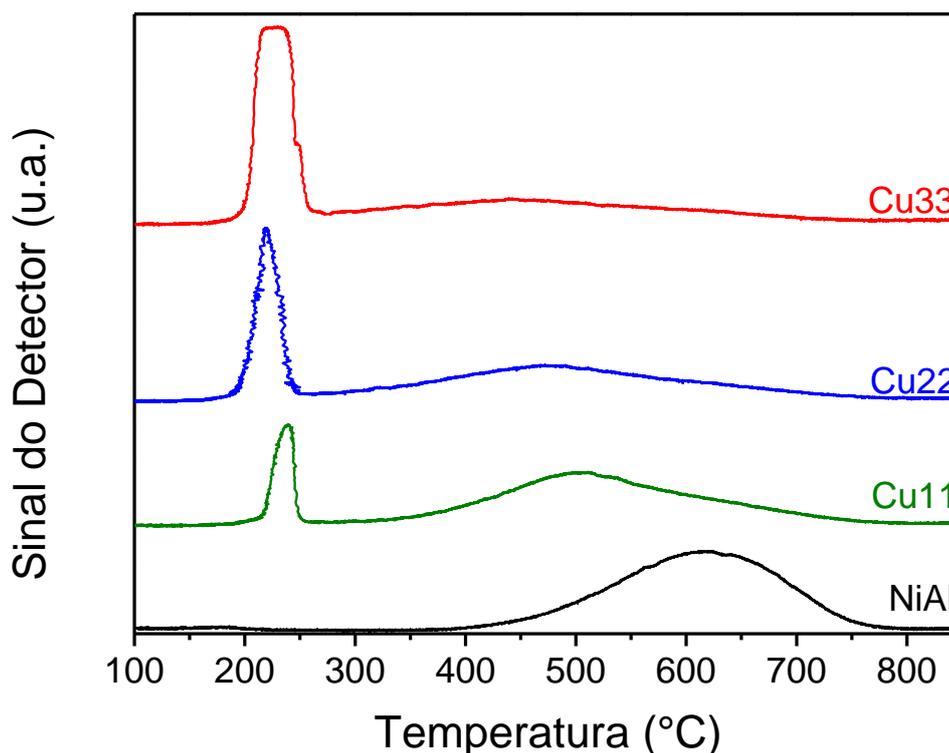


Figura 15: Análise de TPR de H₂.

Com o objetivo de identificar a redução dos óxidos de níquel, óxidos mistos e da liga de Cu-Ni, foi realizada a deconvolução dos perfis de TPR, como mostra a Figura 16. Para a amostra NiAl foram obtidos três picos em 508 °C, 588 °C e 666 °C, sendo estes dois últimos atribuídos aos óxidos mistos, Ni₂AlO₄ e NiAl₂O₄ respectivamente, como observado através da análise de DRX (Figura 13). Já o primeiro pico pode estar relacionado a uma fase intermediária do óxido misto que possui mais níquel ou também partículas de NiO interagindo fortemente com a estrutura, a qual apresenta maior redutibilidade do que os óxidos mistos (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2017; DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023; BENRABAA et al. 2017).

Os resultados da amostra Cu11 evidenciam a diminuição da temperatura de redução das diferentes fases, em relação à amostra NiAl, que é característica da liga Cu-Ni. O primeiro pico de deconvolução é relacionado à redução do NiO em presença do cobre, no qual o hidrogênio se adsorve nos átomos de Cu⁰ e migra para a superfície de NiO – o hidrogênio *spillover* - promovendo a redução do níquel e gerando uma fase de liga Cu-Ni mais rica em cobre. Já o segundo pico é atribuído a uma fase da liga Cu-Ni mais rica em níquel e o último pico é relacionado à redução de óxidos mistos NiAl₂O₄, estando de acordo com a análise de DRX. Para as

amostras Cu22 e Cu33, o terceiro pico é relacionado à redução da liga Cu-Ni com interação mais forte com a estrutura, pois maiores frações de cobre podem impedir a formação de óxidos mistos de NiAl_2O_4 (LIN et al. 2022; ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008). Com relação ao resultado numérico das deconvoluções, todas as amostras apresentaram maior quantidade da fase formada no segundo pico (Tabela 5).

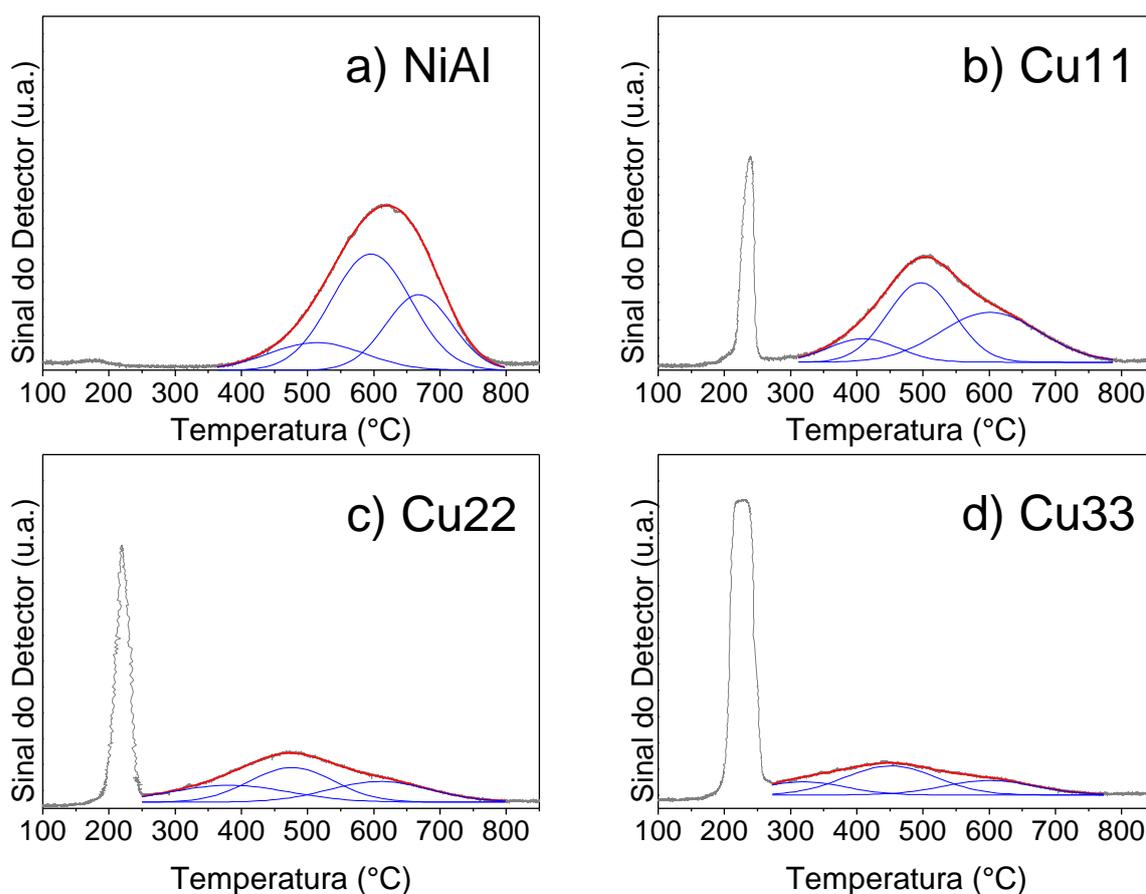


Figura 16: Deconvoluções das análises de TPR.

Tabela 5: Áreas e temperaturas das deconvoluções das TPR de H_2

Amostras	NiAl		Cu11		Cu22		Cu33	
	(%)	T (°C)						
Área 1	15,6	508	13,8	410	32,3	392	21,5	321
Área 2	49,1	588	44,6	498	36,4	478	52,3	454
Área 3	35,3	666	41,6	605	31,3	610	26,2	608
Área Total (u.a.)	4526		3162		2563		1826	

A Figura 17 mostra os resultados dos perfis de TPD-NH₃ indicando as propriedades ácidas das amostras. Na Tabela 6 são encontradas as áreas integradas dos perfis de dessorção de amônia em três faixas de temperatura: 100 –300 °C; 300 – 500 °C e acima de 500 °C. Essas faixas de temperaturas estão associadas aos sítios ácidos fracos, de força média e sítios ácidos fortes, respectivamente (WEI et al. 2023; ZHAO et al. 2020). A quantidade total de amônia dessorvida bem como as quantidades dessorvidas em cada faixa de temperatura também são mostradas nessa Tabela.

As amostras NiAl e Cu11 apresentaram quantidades similares do total de amônia dessorvida. Ao aumentar a fração de cobre para 22% (Cu22), a acidez total da amostra também aumentou, mas com grande quantidade de sítios ácidos fracos. Já na amostra Cu33 a acidez total diminuiu, mas a quantidade de sítios ácidos fortes aumentou. Isso ocorre devido à mudança considerável na estrutura do HDL causada pela quantidade expressiva de cobre na estrutura, como evidenciado pela análise de TPR (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; ARIAS et al. 2021).

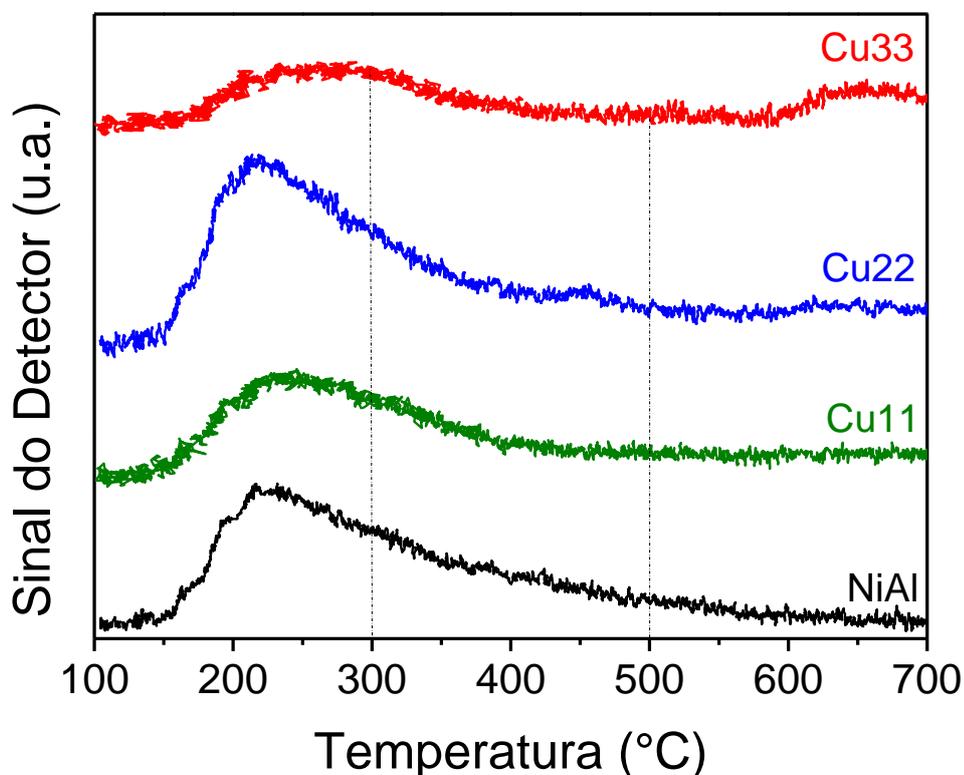


Figura 17: Análise de TPD-NH₃.

Tabela 6: Áreas integradas dos perfis da análise de TPD-NH₃ e quantidade de amônia dessorvida

Amostra	NiAl		Cu11		Cu22		Cu33	
	(%)	NH ₃ *						
Área 1	48,5	87,7	43,3	68,7	47,0	118	39,3	40,8
Área 2	37,5	67,8	33,6	53,6	32,0	80,6	31,0	32,4
Área 3	14,0	25,5	23,1	36,7	21,0	53,4	29,7	30,8
Área total	355	181	312	159	494	252	205	104

*Quantidade de amônia dessorvida em $\mu\text{molNH}_3.\text{gcat}^{-1}$

Testes de atividade

5.1.25.1.2.1 Reações Previamente Reduzidas com H₂

Os resultados referentes às reações com temperatura variável estão representados na Figura 18, assim como os valores de conversão de equilíbrio (CHAN et al. 2023). A amostra NiAl apresentou os maiores resultados de conversão de metano até 600 °C, porém, acima dessa temperatura mostra um grande declínio na conversão indicando a desativação em altas temperaturas. Devido à natureza endotérmica da reação de decomposição do CH₄, é esperado que a conversão aumentasse com a temperatura, no entanto, isto é observado apenas nas amostras com cobre.

A diferença no comportamento das amostras com cobre é justificada pela presença da liga Cu-Ni, a qual confere maior estabilidade térmica aos catalisadores. A desativação do catalisador NiAl pode estar relacionada ao maior tamanho de cristalito após a reação (Tabela 7) quando comparado ao tamanho de cristalito calculado antes da reação (Tabela 4), indicando sinterização. Outra causa da desativação é a deposição de carbono, já que em altas temperaturas a estabilidade térmica do Ni diminui e a difusão de carbono aumenta. Isso resulta no encapsulamento das partículas de Ni e no bloqueio de poros (SHEN; LUA, 2015).

Comparando as amostras Cu11, Cu22 e Cu33, observa-se uma leve diminuição na conversão com o aumento da fração de cobre. Esse comportamento está relacionado à substituição parcial do metal ativo pelo promotor que não participa da reação. Porém, além de proporcionar uma maior estabilidade térmica devido à formação da liga, como apontado pelas análises de DRX e TPR, o uso de

cobre também facilita a difusão do carbono para a formação de filamentos de carbono na superfície do catalisador (WANG; LUA, 2015; ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017). Observa-se que apenas em 700 °C, os catalisadores Cu11 e Cu22 alcançaram conversões próximas à conversão de equilíbrio (CHAN et al. 2023).

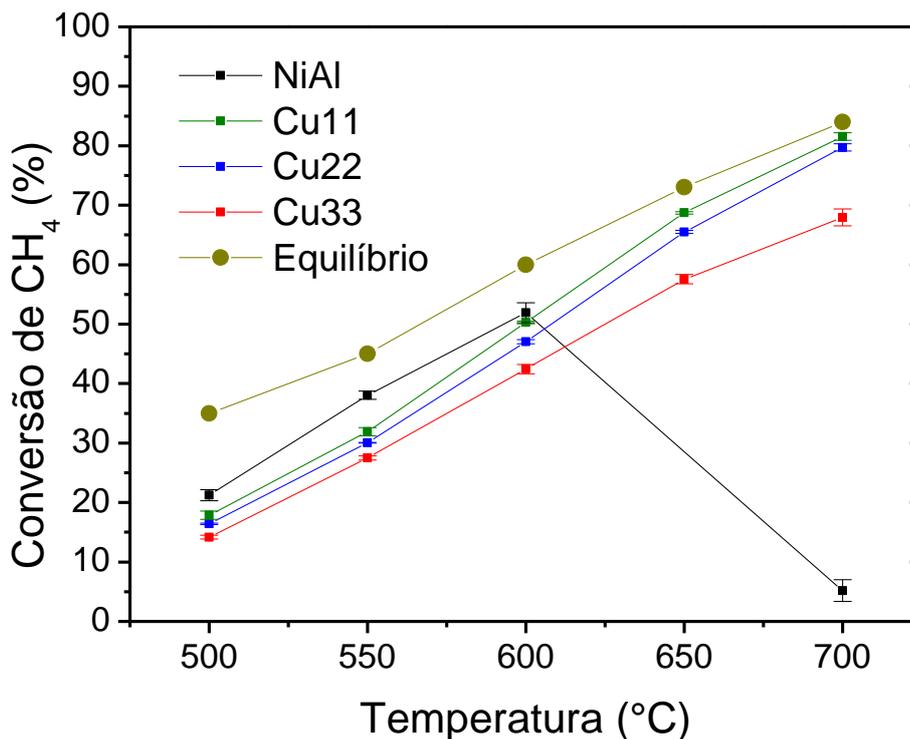


Figura 18: Conversão de metano em temperatura variável com redução prévia com H₂.

Tabela 7: Diâmetro de cristalito médio após reações

Amostra	Redução com H ₂ a 700 °C		Ativação com CH ₄	
	D ₁ ^a (nm)	D ₂ ^b (nm)	D ₁ ^a (nm)	D ₂ ^b (nm)
NiAl	11,3	11,4	10,4	9,3
Cu11	9,2	9,4	10,3	7,9
Cu22	7,5	8,4	7,4	8,2
Cu33	7,2	7,7	7,3	8,2

a – Diâmetro de cristalito calculado a partir da reflexão de Ni⁰ e Cu-Ni após reações com temperatura variável

b – Diâmetro de cristalito calculado a partir da reflexão de Ni⁰ e Cu-Ni após reações em temperatura fixa (600 °C)

Os resultados obtidos das reações com temperatura fixa em 600 °C são exibidos na Figura 19. A amostra NiAl apresentou uma forte desativação após 30 min de reação, embora apresente alta conversão inicial. Em contrapartida, as amostras contendo cobre demonstraram uma conversão quase constante durante os 360 min de reação. As amostras Cu11 e Cu22 apresentaram conversões de metano similares, em torno de 43% no início da reação, e Cu33 teve a menor conversão (38%). Entretanto, ao final da reação, Cu11, Cu22 e Cu33 atingiram valores de conversão muito próximos (32%).

Com relação à conversão de equilíbrio é em torno de 60%, considerando a reação de decomposição do metano sem a presença de catalisador a 600 °C e pressão de 1 bar (CHAN et al. 2023). A amostra NiAl apresentou a conversão mais próxima do equilíbrio ao início da reação, em torno de 58%.

A estabilidade da reação está associada à presença de cobre formando a liga Cu-Ni, o qual melhora a distribuição da fase ativa na superfície do catalisador (BERNDT; PEREZ-LOPEZ, 2017; ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017). As partículas de níquel são dissolvidas com as partículas de cobre para formar a liga de Cu-Ni. Além disso, a melhora na estabilidade catalítica com o tempo indica que há um balanço entre a dissociação de carbono e difusão dos produtos devido à formação da liga (LIN et al. 2022).

A desativação pode ser explicada pela quantidade de carbono produzida durante a reação, a qual se acumula na superfície causando um aumento na pressão do reator durante a reação. Também pode se dar através da sinterização, a qual pode ser determinada pelo cálculo do diâmetro de cristalito médio após a reação a partir das análises de DRX (Tabela 7). Observa-se um aumento do diâmetro de cristalito após a reação quando comparado ao tamanho das amostras reduzidas com H₂ (Tabela 4). A amostra NiAl apresentou o maior aumento, de 5,5 para 11,4 nm. Já nas amostras com cobre o tamanho de cristalito após a reação diminuiu com o aumento de Cu, demonstrando que a adição de cobre auxilia na prevenção da sinterização do catalisador.

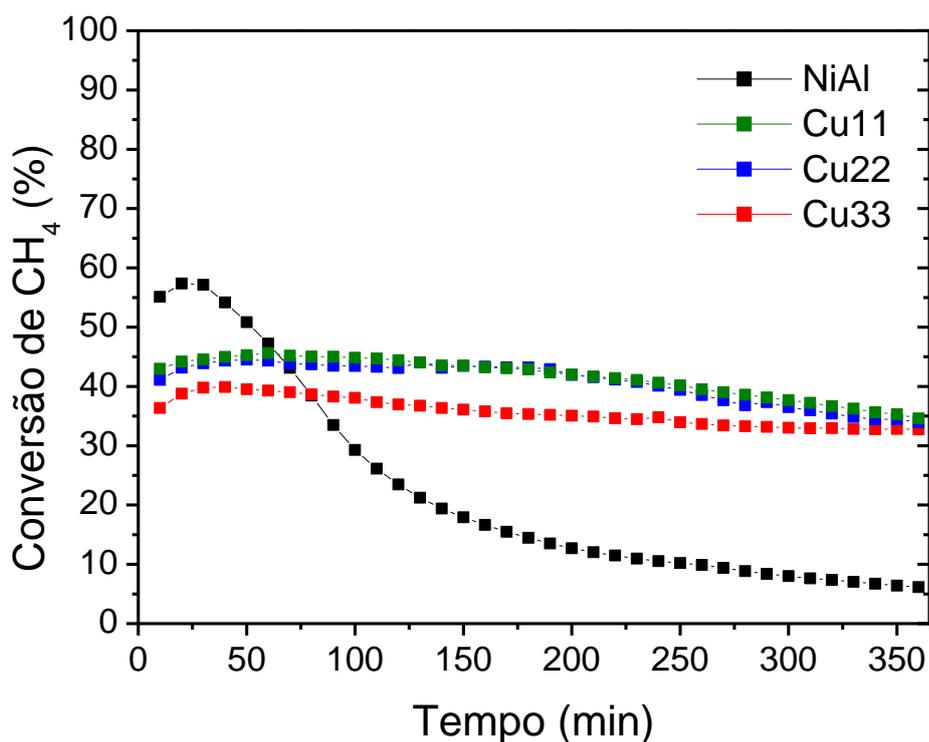


Figura 19: Conversão de metano em temperatura fixa de 600 °C com redução prévia com H₂ a 700 °C.

5.1.2.2 Reações Ativadas com CH₄

Os resultados das reações em temperatura variável para as amostras ativadas com CH₄ estão representados na Figura 20, assim como a conversão de equilíbrio (CHAN et al. 2023). A amostra NiAl apresentou desativação em temperaturas acima de 600 °C, o que pode ser atribuído à sinterização como se verifica pelo tamanho de cristalito calculado de 10,4 nm (Tabela 7).

As amostras com cobre apresentaram aumento de conversão em todas as temperaturas. Isso indica maior estabilidade térmica, atribuída à liga Cu-Ni apontada nas análises de DRX e TPR. No entanto, o aumento de cobre na composição diminuiu a conversão de metano devido à substituição do metal ativo havendo grande diferença significativa nas conversões. Os catalisadores apresentaram grande diferença nos valores de conversão quando comparados à conversão de equilíbrio (CHAN et al. 2023).

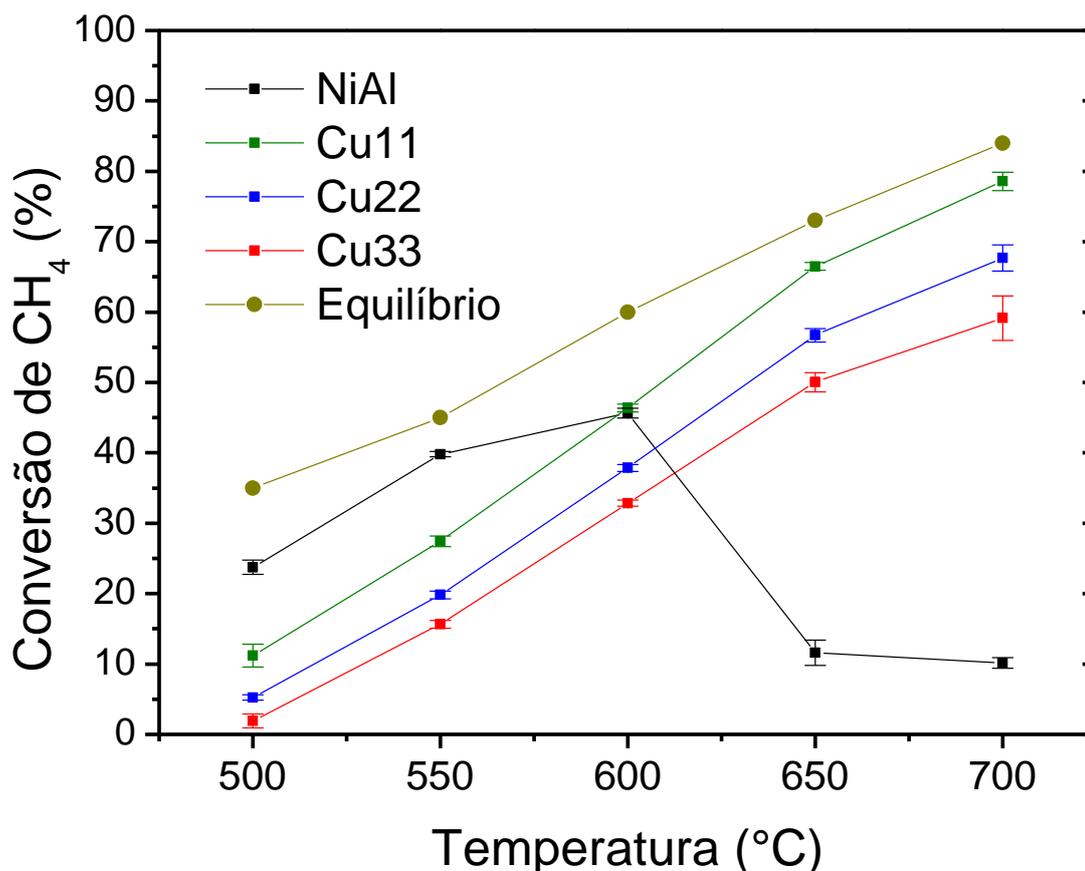


Figura 20: Conversão de metano temperatura variável em amostras ativadas com metano.

Os resultados das reações em temperatura fixa de 600°C são apresentados na Figura 21, a qual mostra que houve desativação total da amostra NiAl em 150 min. As amostras com cobre apresentaram menor taxa de desativação comparada com o NiAl. Ao comparar o tamanho de cristalito antes (Tabela 4) e depois da reação (Tabela 7) verifica-se sinterização para todas as amostras. A amostra Cu33 apresentou menor variação no diâmetro de cristalito, indicando que a desativação não pode ser atribuída apenas à sinterização. Cabe salientar que as reações com Cu11 e Cu22 foram interrompidas devido ao aumento da pressão no reator aos 300 e 240 min respectivamente, ocasionado pela deposição de carbono. Observa-se ainda, que a amostra Cu11 exibiu os maiores valores de conversão inicial (56%) e final (41%).

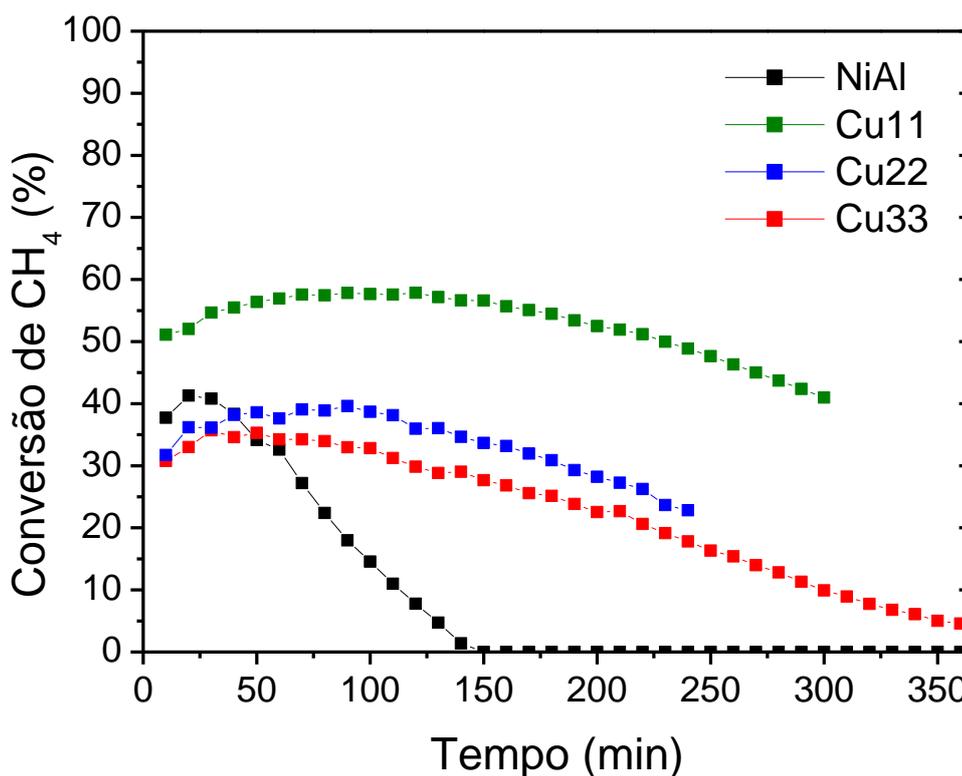


Figura 21: Conversão de metano com temperatura fixa a 600°C para as amostras ativadas com CH₄.

Calgaro e Perez-Lopez (2017) observaram que a redução prévia de catalisadores de Co-Al com hidrogênio também resultou em reações mais estáveis com o tempo, obtendo uma queda na conversão de cerca de 10% em 200 min. Entretanto, no presente trabalho o catalisador Cu11 ativado com CH₄ atingiu 56% de conversão no início da reação e 41% ao final. Já a amostra Cu11 reduzidas com H₂ atingiu 43% de conversão inicial e 32% de conversão final. Porém, os outros catalisadores ativados com metano apresentaram valores de conversão menores que os ativados com hidrogênio, assim como maior desativação. Também foram identificados menores valores de diâmetro de cristalito nas amostras ativadas com metano comparadas com as amostras reduzidas com H₂. O mesmo comportamento foi verificado por Zardin e Perez-Lopez (2017), em catalisadores de Co-Al. Isso pode ocorrer porque as amostras foram submetidas a 700 °C por 1 h quando reduzidas com H₂. Deve-se considerar que, quanto maior a temperatura em que a amostra é exposta por um tempo prolongado, maior o diâmetro de cristalito.

5.1.2.3 Avaliação do Catalisador Cu11

Tendo em vista os resultados obtidos para a amostra Cu11, o desempenho deste catalisador foi avaliado em outras condições de temperatura. Na ativação com metano foram realizados ensaios a 550 °C (NR550) e 650 °C (NR650) para comparar com a reação a 600 °C (NR600). Além disso, foi realizada redução com H₂ a 600 °C e reação a 600 °C (R600) e comparada com a amostra reduzida a 700 °C e reação a 600 °C (R700). Estes resultados foram compilados na Figura 22. Dentre as reações com o catalisador ativado com CH₄, na reação a 550 °C (NR550) o catalisador apresentou a conversão mais baixa, cerca de 22%, porém esse valor se manteve durante o tempo total de reação. O valor de conversão de equilíbrio em 550 °C encontrado na literatura para decomposição do metano é de cerca de 45% (CHAN et al 2023).

No ensaio conduzido a 650°C (NR650) foram obtidos os valores mais elevados de conversão dentre todas as reações, atingindo em torno de 65%, valor próximo da conversão de equilíbrio de 70% (CHAN et al 2023). No entanto, houve desativação a partir de 150 min de reação e com maior taxa de desativação do que na reação a 600°C (NR600), terminando a reação com conversão de 20%, o que indica sinterização conforme os resultados de tamanho de cristalito de 12,1 nm (Tabela 8). Aumentar a temperatura de reação pode levar à aglomeração de partículas de Ni⁰, favorecendo o processo de sinterização (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2016). A conversão do catalisador a 600°C foi menor que a 650°C, porém foi mais estável durante a reação e apresentou diâmetro de cristalito menor (7,9 nm).

Para a amostra reduzida com H₂ a 600°C (R600) a conversão inicial foi de cerca de 40% atingindo 28% no final dos 360 min de reação, apresentando uma desativação maior do que a amostra R700. Esta última também exibiu conversão inicial de 40% e a conversão diminuiu apenas 5% ao longo do tempo, atingindo 35% no fim da reação. Comparando o tamanho de cristalito no final dos ensaios, observa-se um menor tamanho de cristalito para a amostra reduzida a 600°C (8,8 nm) comparada com a amostra reduzida a 700°C (9,4 nm). No entanto ao comparar com as amostras antes da reação, o aumento do tamanho de cristalito foi praticamente o mesmo (60%) para ambas as temperaturas, indicando que a diferença de comportamento não se deve a efeitos da sinterização.

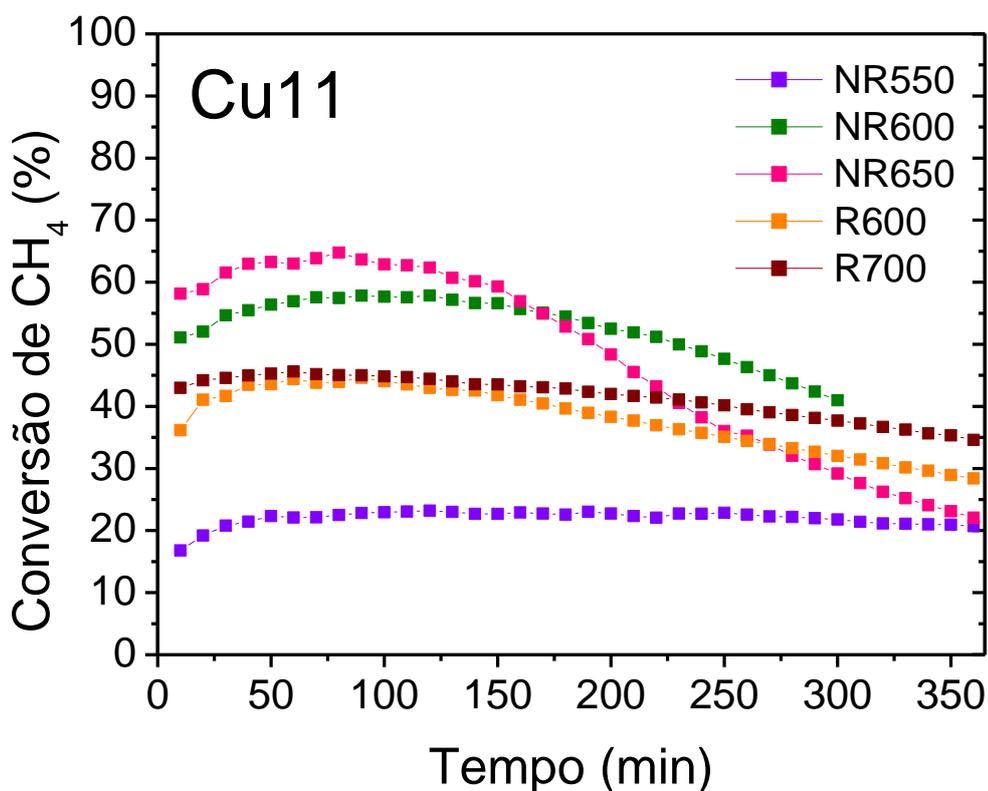


Figura 22: Reações em diferentes temperaturas para o catalisador ativado com CH₄ (NR500, NR600 e NR650) e reações a 600°C para o catalisador reduzido com H₂ em temperaturas diferentes (R600 e R700).

Tabela 8: Diâmetro de cristalito para Cu11 e reações em diferentes condições

Amostra	Diâmetro de Cristalito (nm) ^a
NR550	7,1
NR650	12,1
R600	8,8

5.1.3

a – Calculado a partir da reflexão de Ni⁰ e Cu-Ni

Caracterização após a reação

A análise de DRX dos catalisadores após a reação com temperatura fixa em função do tempo para as amostras reduzidas com H₂ está representada na Figura 23. Para a amostra NiAl foram observadas reflexões de Ni⁰ em 2θ = 44,7° e 52,2° e NiO em 43,3° indicando que não houve a redução completa do óxido. A mesma reflexão de NiO também é encontrada para a amostra Cu11 reduzida em 600 °C (R600), o que significa que a temperatura de redução não foi alta o suficiente

para reduzir todo o óxido. Isso explica a causa do menor valor de conversão quando comparado com a mesma amostra reduzida em 700 °C (R700). Para as amostras com cobre, observa-se o deslocamento do ângulo de difração para 44,5° e 51,8°, indicando a presença de liga de Cu-Ni. A intensidade das reflexões também aumenta com a fração de cobre, apresentando o mesmo comportamento dos catalisadores antes da reação. Em todas as amostras há uma reflexão referente à formação de carbono em $2\theta = 26,4^\circ$, sendo que a largura das reflexões indica a formação de diferentes tipos de carbono e nanotubos com diferentes camadas (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2017; ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021).

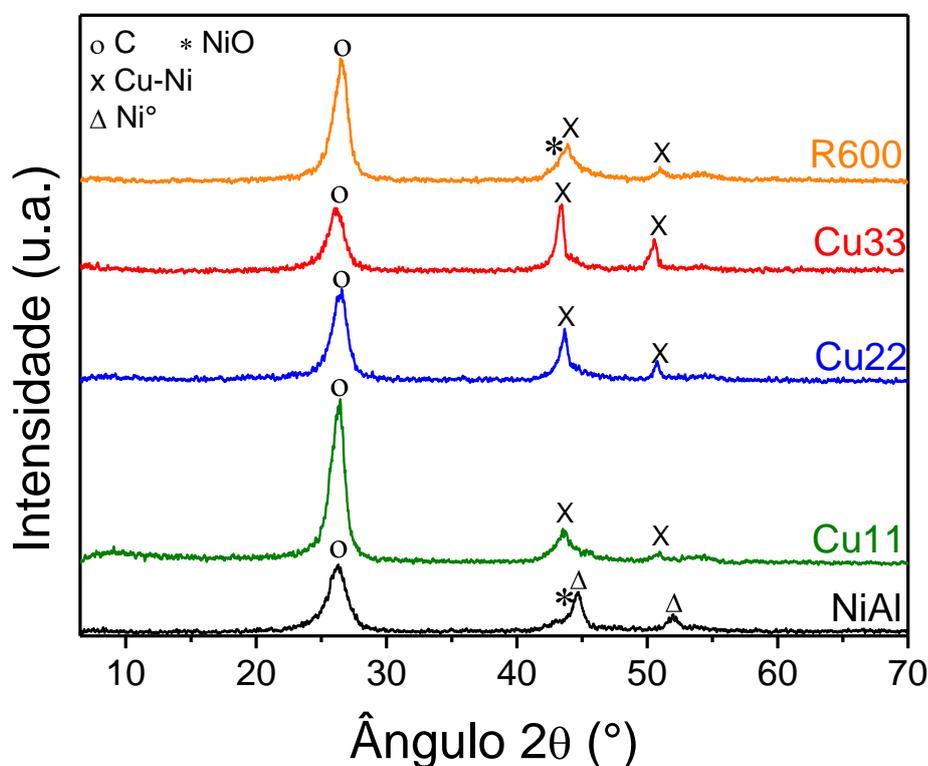


Figura 23: Difração de Raios X após a reação em temperatura constante a 600°C e com redução com H₂.

A Figura 24 apresenta os resultados das análises de DRX das amostras após as reações ativadas com metano. A fase níquel metálico é encontrada apenas na amostra NiAl, além de NiO. Nas amostras NR550, NR650 e Cu11(NR600), a fase NiO também foi identificada. Nos catalisadores Cu22 e Cu33 não é detectada a presença do óxido de níquel, devido à maior fração de cobre facilitar a redução do níquel. A liga Cu-Ni também é identificada em todas as amostras com cobre, com

exceção da amostra NR550, o que evidencia a formação da liga mesmo com diferentes condições de ativação das amostras. No catalisador NR550, não foi observada a redução completa da fase NiO, implicando na menor conversão obtida (22%) quando comparada à conversão de equilíbrio (45%). Também é verificada a formação de carbono com reflexões mais largas em $2\theta = 26,4^\circ$ para todas as amostras.

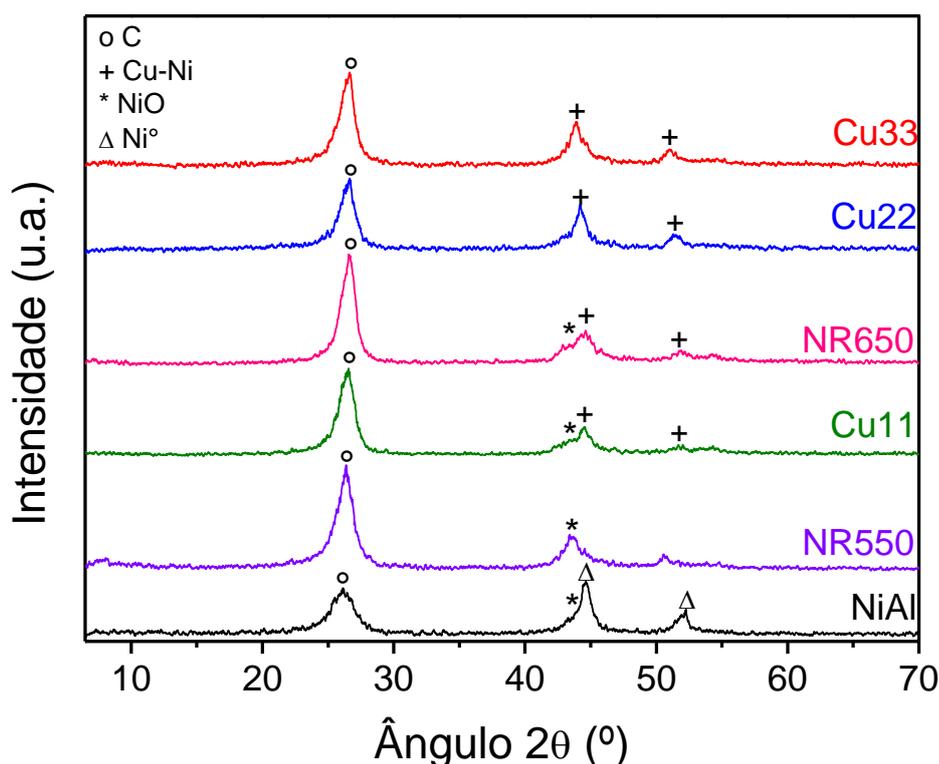


Figura 24: Análise de DRX após a reação em função do tempo ativada com metano.

A análise de TPO das amostras reduzidas com H_2 é apresentada na Figura 25 a) e os percentuais de perda de massa estão na Tabela 9. Foram avaliadas as perdas de massa em três intervalos de temperatura, sendo o primeiro entre a temperatura ambiente e $450^\circ C$, o segundo entre $450^\circ C$ a $600^\circ C$ e o terceiro acima de $600^\circ C$. O primeiro intervalo é relacionado a perda de massa de carbono amorfo, o segundo é referente à nanotubos de carbono (CNT) e o último é associado ao carbono grafítico (LIMA; CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2019). Observe-se que, para todas as amostras a faixa de temperatura em que ocorre a maior perda de massa é entre $450^\circ C$ e $600^\circ C$, indicando a presença de CNT.

Os picos encontrados nas análises de DTA, Figura 25 b), foram integrados e o resultado é encontrado na Tabela 10. Para NiAl, Cu22 e Cu33, há a presença de pelo menos dois tipos de carbono, sendo que o maior percentual de perda de massa é referente a CNT. Já Cu11 tem a formação de um pico largo, indicando a formação de nanotubos de carbono com multicamadas (MWCNT). A quantidade de carbono amorfo produzida diminui com o aumento de cobre na composição, sendo a ordem de produção de carbono amorfo: NiAl > Cu11 > Cu22 > Cu33. Com o aumento de cobre na composição também é identificado um deslocamento da curva de DTA para temperaturas menores. Isso pode estar relacionado com a diminuição da temperatura de oxidação do carbono causada pelo cobre (BERNDT; PEREZ-LOPEZ, 2017). Todas as amostras apresentaram taxas de produção de carbono próximas, o que pode ser constatado pelo comportamento semelhante das amostras com cobre reduzidas com H₂ (Tabela 10).

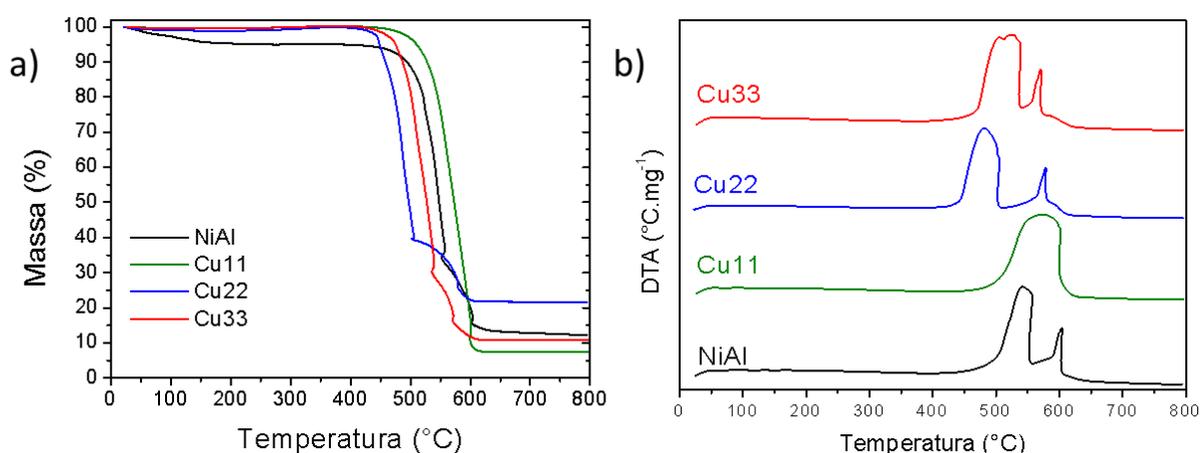


Figura 25: Análise de a) TPO e b) DTA após a reação, para as amostras reduzidas com H₂.

Tabela 9: Percentuais de perda de massa calculados a partir da análise de TPO

Perda de Massa (%) durante análise de TPO						
Amostra	Redução com H ₂			Ativação com CH ₄		
	T<450 °C	450<T<600 °C	T>600 °C	T<450 °C	450<T<600 °C	T>600 °C
NiAl	6,03	74,4	7,05	2,25	66,5	9,80
Cu11	0,70	89,2	2,81	0,87	55,9	36,1
Cu22	4,90	72,2	0,71	2,81	83,0	0,54
Cu33	1,35	87,1	0,71	2,11	79,1	4,94
R600	2,96	96,6	0,47	-	-	-
NR550	-	-	-	4,29	89,9	0,33
NR650	-	-	-	1,15	53,7	37,9

Tabela 10: Áreas DTA integradas e quantidade de carbono formada

Amostra	Reduzidas com H ₂				Ativadas com CH ₄			
	A1(%)	A2(%)	A3(%)	rC*	A1(%)	A2(%)	A3(%)	rC*
NiAl	26,5	62,8	10,7	2,30	18,1	53,5	28,3	4,87
Cu11	15,3	73,9	10,8	2,57	14,9	76,6	8,51	2,57
Cu22	15,1	63,2	21,6	2,17	9,66	88,3	2,07	3,41
Cu33	11,2	84,7	4,12	2,48	7,41	92,1	0,53	2,38
R600	1,57	95,9	2,48	2,45	-	-	-	-
NR550	-	-	-	-	7,33	92,6	0,05	2,53
NR650	-	-	-	-	6,52	41,3	52,2	2,57

*rC – taxa de carbono formado dividido por massa de catalisador e por tempo de reação em $\text{mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$

Para as amostras ativadas com metano, as análises de TPO estão representadas na Figura 26 a). Todas as amostras apresentaram maior perda de massa na faixa de temperatura entre 450 °C e 600 °C, indicando a formação de nanotubos de carbono. A amostra Cu11 teve cerca de 36% de massa consumida acima de 600 °C indicando a presença de carbono grafítico. Na análise de DTA, todas as amostras apresentaram apenas um pico largo que indica a formação de MWCNT (Figura 26 b)). Para a amostra NiAl cerca de 18% de carbono amorfo, sendo o catalisador que mais produziu carbono amorfo, sendo a ordem NiAl > Cu11 > Cu22 > Cu33. Para as outras amostras, o tipo de carbono predominante é de MWCNT. Ao calcular a taxa de carbono produzida por grama de catalisador por tempo de reação ($\text{mgC.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{min}^{-1}$), na Tabela 10, é observado que a amostra NiAl foi a que mais produziu carbono, seguido de Cu22, o que está de acordo com a TPD-NH₃. Diferentes tipos de ativação do catalisador podem gerar

sítios ácidos de Lewis ou de Brönsted-Lowry, afetando o desempenho do catalisador (SATTERFIELD 1991).

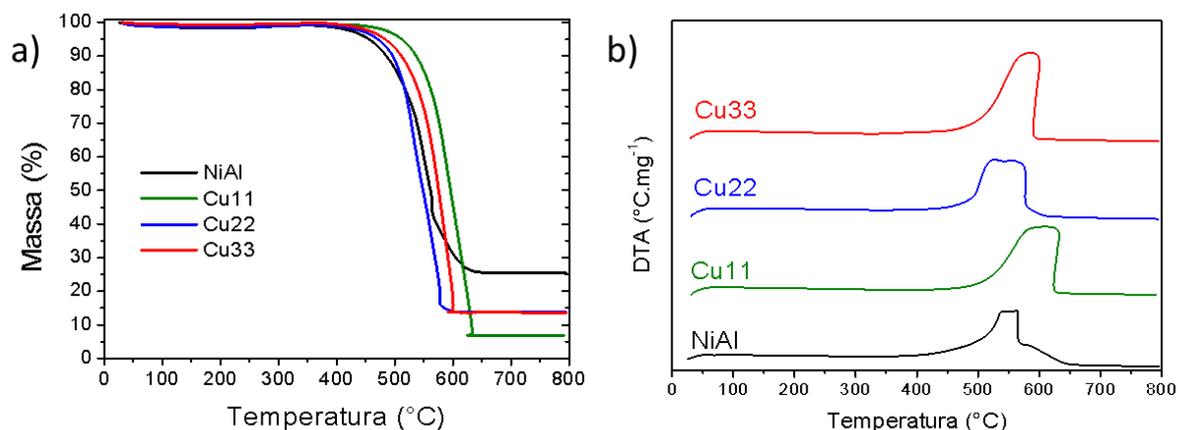


Figura 26: Análise de a) TPO e b) DTA após a reação, para as amostras ativadas com metano.

As análises de TPO da amostra Cu11 ativada com metano e reação a 550 °C (NR550) e 650 °C (NR650), assim como reduzida com H₂ a 600 °C e reação a 600 °C (R600) estão apresentadas na Figura 27 a). Para NR550 e R600, é identificada maior perda de massa, acima de 90%, entre 500 °C e 600 °C (Tabela 9). Para NR650 é constatada a presença de cerca de 53% de CNT e cerca de 38% de carbono grafítico, mostrando a influência da temperatura de reação e de redução da amostra no tipo de carbono formado (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2016). As análises de DTA da amostra Cu11 em diferentes condições (R600, NR550 e NR650) são encontradas na Figura 27 b). Todas apresentaram apenas um pico largo que indica a formação de nanotubos multicamadas, e é observado um deslocamento do pico para temperaturas mais elevadas com o aumento da temperatura de reação. Assim, nota-se a formação de mais carbono amorfo na reação a 550 °C e mais carbono grafítico em 650 °C. Já R600 apresentou pico na faixa de 450 a 600 °C, sendo relacionado à CNT.

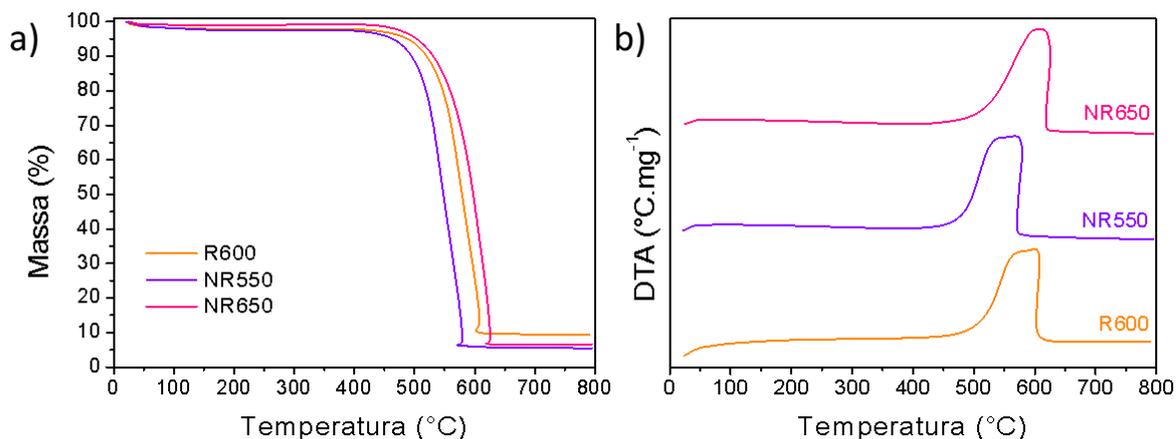


Figura 27: Análise de a) TPO e b) DTA das amostras R600, NR550 e NR650.

Park et al. (2022) realizaram estudos sobre as condições de redução com H_2 e foi identificada a influência da temperatura de redução na formação de carbono. Para catalisadores de Mo-Fe/MgO reduzidos com H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ foi verificada a maior taxa de formação de carbono. Ao aumentar a temperatura de redução, nanotubos de carbono mais cristalinos foram formados. Já as reações ativadas com metano produziram MWCNT e que o diâmetro de cristalito afetou a formação de carbono. Com menores diâmetros de cristalito, nanotubos mais cristalinos foram formados, e o diâmetro de cristalito é influenciado também pela temperatura de redução e reação, assim como o tempo total de reação.

A Figura 28 apresenta os resultados da análise de MEV-EDS realizada na amostra Cu33, mostrando uma boa distribuição dos metais, assim como o recobrimento de carbono. Essa mesma análise foi realizada para as outras amostras, apresentando o mesmo resultado. Todas as amostras exibiram 81% a 97% de carbono na superfície, dado a partir da análise de EDS. Na Tabela 11, constam os valores de composição real também obtidos via análise de EDS após a reação a $600\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em valores semelhantes à composição nominal.

Na Figura 29 constam as análises de MEV depois da reação para catalisadores reduzidos com H_2 e ativados com CH_4 . Em todas as amostras reduzidas com H_2 foi verificada a presença de CNT, sendo que a amostra NiAl apresentou também nanofibras de carbono. Os catalisadores Cu22 e Cu33 exibiram também carbono amorfo em suas imagens, como mostrado nas análises de TPO e DTA. Nanotubos de carbono foram identificados para as amostras ativadas com metano, em concordância com as análises de TPO e DTA. A desativação das

amostras pode ser explicada pela deposição de longos filamentos de carbono na superfície do catalisador, os quais tendem a bloquear poros. É notado na Figura 29 i) NR550, a presença de filamentos mais curtos enquanto na NR650 Figura 29 j) os filamentos de carbono produzidos foram mais longos.

Tabela 11: Composição real das amostras

Amostra	Composição Real (%) ^a		
	Ni	Cu	Al
NiAl	63,6	-	36,4
Cu11	53,5	11,8	34,7
Cu22	45,7	23,8	30,5
Cu33	33,8	35,2	31,0

a – Calculado a partir da análise de MEV-EDS

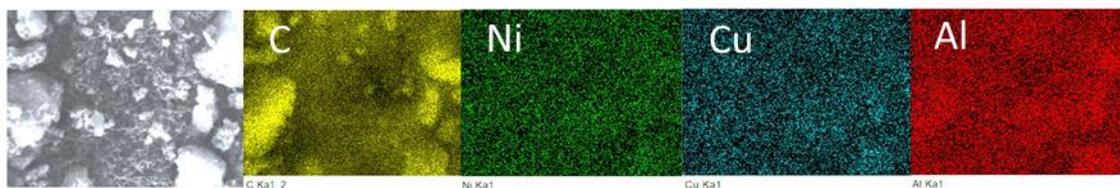


Figura 28: MEV-EDS da amostra Cu33 após reação ativada com metano.

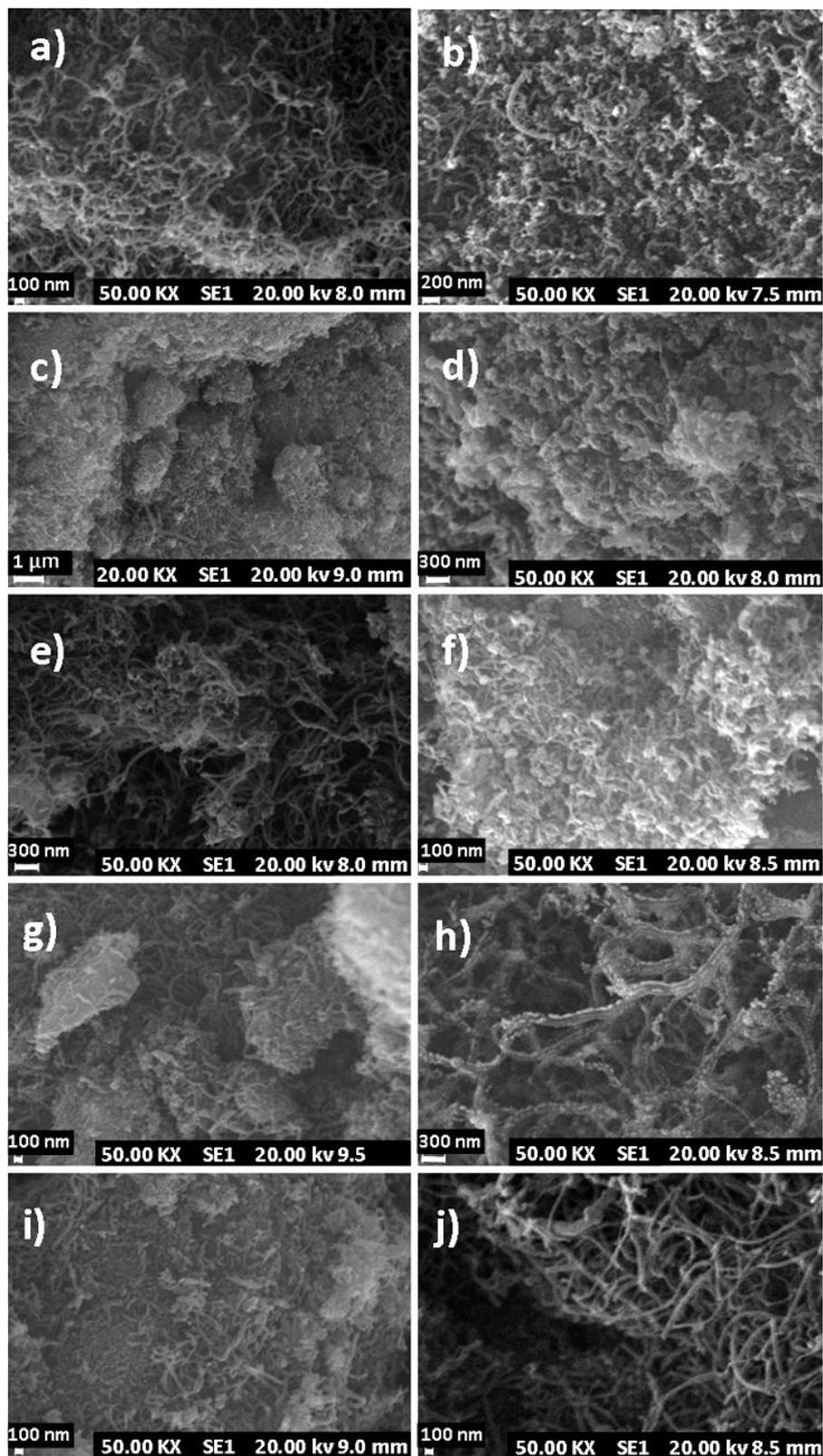


Figura 29: MEV das amostras após a reação a 600 °C a) NiAl ativada com CH₄; b) NiAl reduzida com H₂; c) Cu11 ativada com CH₄; d) Cu11 reduzida com H₂; e) Cu22 ativada com CH₄; f) Cu22 reduzida com H₂; g) Cu33 ativada com CH₄; h) Cu33 reduzida com H₂; i) NR550; j) NR650.

5.2 Catalisadores de M-Ni-Cu-Al

Caracterização dos Catalisadores

5.2.1 A Figura 30 apresenta os difratogramas das amostras não calcinadas, com reflexões em $2\theta = 11^\circ$, 23° , 34° e 62° , típicos de compostos do tipo hidrotalcita (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021). As distâncias interplanares “a” e “c” calculadas a partir da lei de Bragg estão expressas na Tabela 11. O parâmetro “a”, que representa a distância cátion-cátion, está consistente com os raios iônicos dos cátions Ni^{2+} (0,069 nm); Cu^{2+} (0,073 nm); Zn^{2+} (0,074 nm), Mg^{2+} (0,072 nm), Co^{2+} (0,065 nm) e Fe^{3+} (0,055 nm) (XU et al. 2011). Já o parâmetro “c” é associado às moléculas de água presentes na intercâmara, a carga média do cátion, a natureza do ânion (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; BHARALI; DEKA, 2017; ELHALIL et al. 2018).

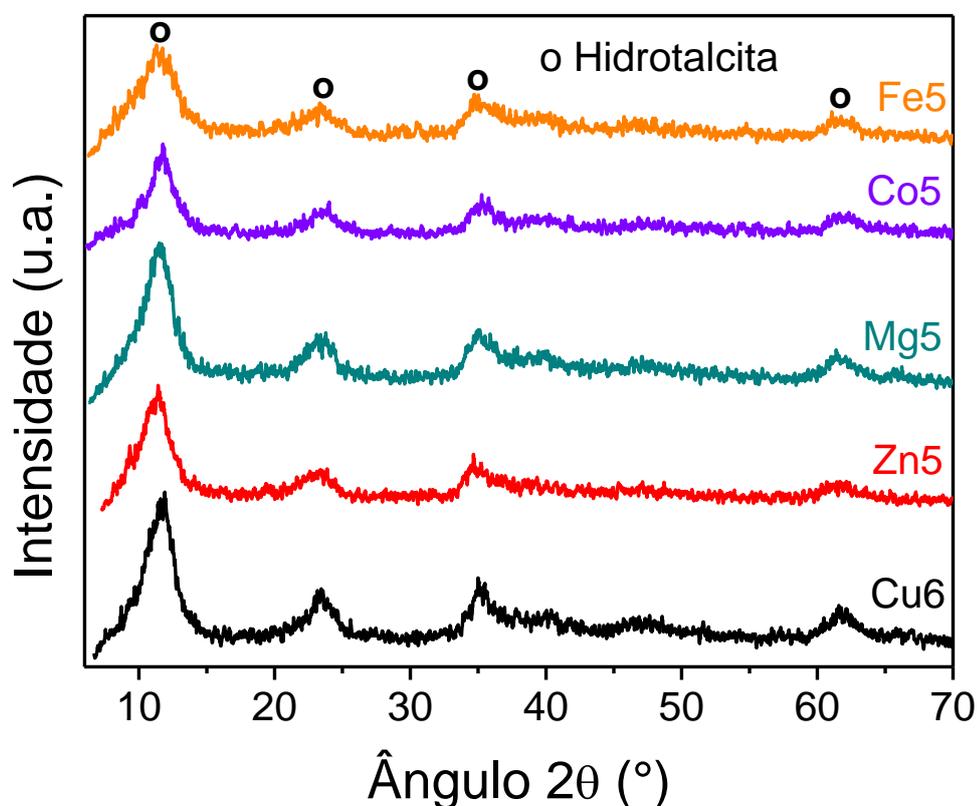


Figura 30: Análise de DRX das amostras não calcinadas.

Tabela 12: Distâncias Interplanares

Amostra	<i>d-spacing</i> (Å)		Distâncias Interplanares (Å)	
	d003	d110	a	c
Cu6	7,72	1,50	3,01	23,2
Zn5	7,62	1,50	3,01	22,9
Mg5	7,49	1,51	3,02	22,5
Co5	7,38	1,50	3,00	22,2
Fe5	7,61	1,49	2,98	22,8

Na Figura 31 são encontradas as análises de DRX das amostras calcinadas a 600 °C. Em todos os catalisadores há a presença de NiO em $2\theta = 37,2^\circ$, $43,3^\circ$ e $63,0^\circ$ e de CuO em $2\theta = 35,5^\circ$, $38,0^\circ$ e $62,0^\circ$ (CUNHA; ÓRFÃO; FIGUEIREDO, 2009; ZHAO et al. 2022; DIAS; PEREZ-LOPEZ, 2023). Uma solução sólida de Ni(Cu,Al)O também pode estar relacionada ao padrão de reflexões do óxido de níquel (LIN et al. 2022). A amostra Zn5 apresentou reflexões de ZnO em $2\theta = 34,4^\circ$; $36,3^\circ$ e $56,0^\circ$ (ROSSET; FÉRIS; PEREZ-LOPEZ, 2021). O catalisador Mg5 exibe reflexões em $2\theta = 37,0^\circ$, $42,9^\circ$ e $62,3^\circ$, referentes ao óxido de magnésio, podendo estar sobreposto com as reflexões do óxido de níquel, assim como com uma solução sólida de Ni(Mg,Al)O em $2\theta = 37,0^\circ$, $43,0^\circ$ e $63,0^\circ$ (SIKANDER et al. 2019). Já Co5 apresentou reflexões de CoO em $2\theta = 36,6^\circ$, $43,0^\circ$ e $62,0^\circ$, assim como Co₃O₄ em $2\theta = 36,9^\circ$, $44,7^\circ$ e $65,4^\circ$ (CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2017; WENZEL; PEREZ-LOPEZ, 2023). Considerando que o padrão de reflexão dos óxidos mistos de cobalto (CoAl₂O₄) é similar ao padrão do óxido de cobalto, em $2\theta = 36,8^\circ$, $44,8^\circ$ e $65,1^\circ$, não é possível identificar as diferentes fases através da análise de DRX (SALAM; SUFIAN, 2014). Para a amostra Fe5, a fase Fe₂O₃ é observada em $2\theta = 35,7^\circ$, $43,4^\circ$ e $63,0^\circ$ (AL-FATESH et al. 2023).

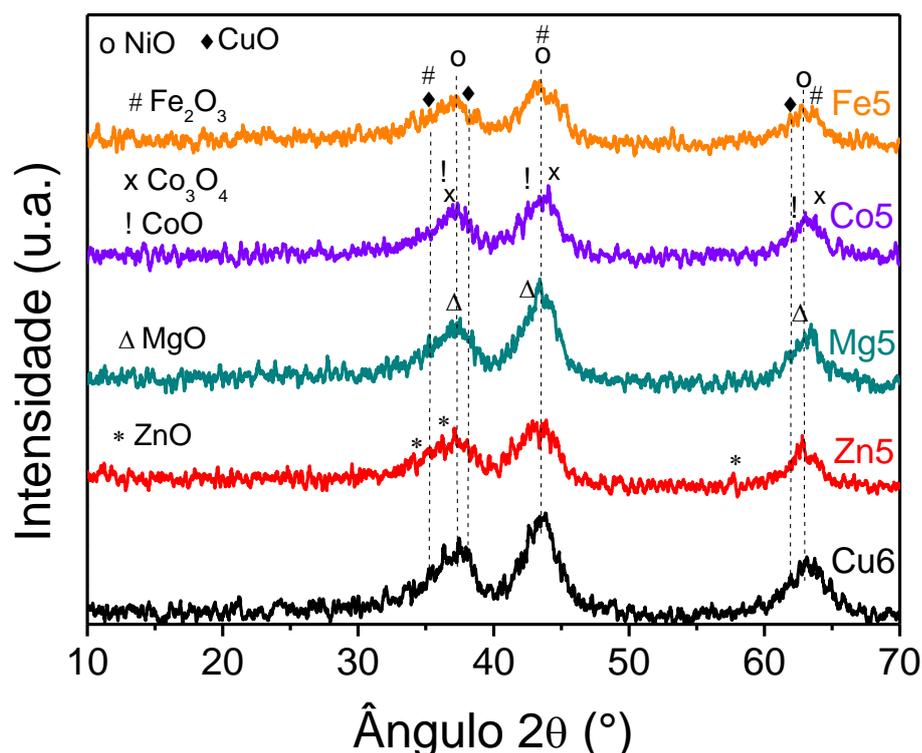


Figura 31: Análise de DRX das amostras calcinadas em 600 °C.

Para realizar a identificação dos óxidos mistos, foram realizadas calcinações a 800 °C, como mostra a Figura A3 (Apêndice B). Em todas as amostras é observada a formação de NiAl_2O_4 em $2\theta = 19,0^\circ, 31,5^\circ, 36,8^\circ, 45,1^\circ, 59,7^\circ$ e $65,3^\circ$ (ECHEGOYEN et al. 2007). As fases ZnO , MgO , CoO , Co_3O_4 e Fe_2O_3 foram encontradas nos catalisadores Zn5, Mg5, Co5 e Fe5, respectivamente. Não é encontrada a difração de CuO , pois o cobre pode estar em solução sólida $\text{Ni}(\text{Cu},\text{Al})\text{O}$ nesta temperatura (LIN et al. 2022). Não foram encontrados padrões de reflexão para NiFe_2O_4 , o qual ocorre em $2\theta = 35,0^\circ, 56,0^\circ$ e $61,9^\circ$, e também para MgAl_2O_4 , em $2\theta = 19,0^\circ, 29,0^\circ, 33,0^\circ, 43,0^\circ$ e $55,0^\circ$ (YAN; ZHANG; PENG, 2022; SIKANDER et al. 2019).

A análise de Difração de Raios X das amostras reduzidas com H_2 a 700 °C são exibidas na Figura 32. Foram identificados padrões de reflexão da liga Cu-Ni em $2\theta = 44,4^\circ$ e $51,8^\circ$ (BAYAT; REZAEI; MESHKANI, 2016). Para a amostra Co5, Co^0 e uma liga trivalente Co-Cu-Ni pode ocorrer nos mesmos ângulos de difração que a liga Cu-Ni (LUA; WANG, 2014). O mesmo ocorre para a amostra Fe5, pois a reflexão de Fe^0 pode estar sobreposta à reflexão da liga Cu-Ni (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019).

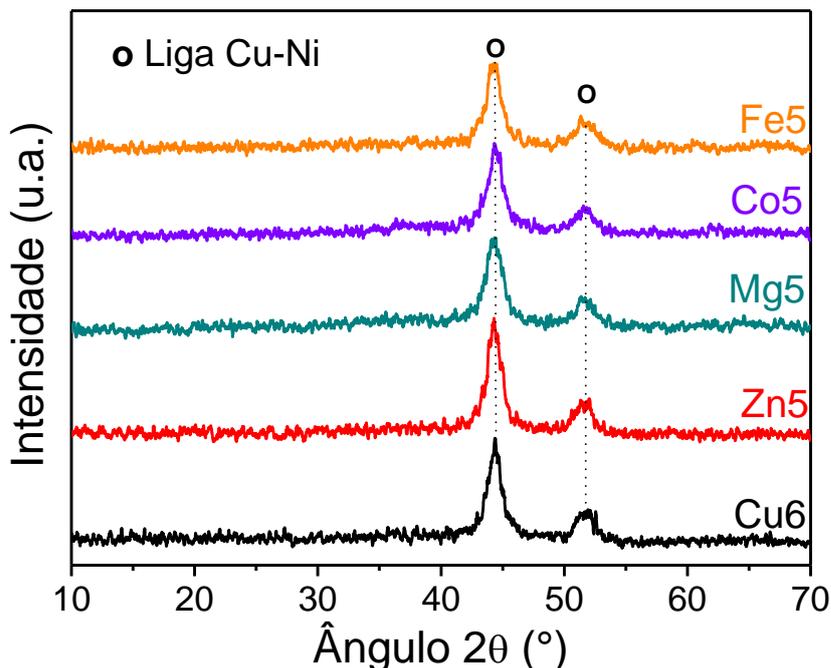


Figura 32: Análise de DRX dos catalisadores reduzidos com H₂ a 700 °C.

A área específica, volume de poros, diâmetro médio de cristalitos das amostras reduzidas com H₂ a 700 °C são encontrados na Tabela 12. Os valores das áreas específicas de todas as amostras foram similares, entre 170-190 m².g⁻¹. A amostra Fe5 possui uma área específica ligeiramente superior devido ao seu menor raio iônico (0,055 nm) quando comparados aos outros promotores e por garantir maior porosidade, já que pode substituir parcialmente o Al por ser um cátion trivalente (LIAO et al. 2022; ZHU; ZHU; ZHOU, 2023; AL-FATESH et al. 2023). Não houve alteração expressiva no volume de poros. Já no diâmetro de cristalito das amostras reduzidas com H₂, é possível observar a influência da adição do quarto metal ao catalisador. As amostras que possuem metais com maior raio iônico tiveram menores diâmetros de cristalito, e o menor raio iônico mostrou maior diâmetro de cristalito (ASHOK; SUBRAHMANYAM; VENUGOPAL, 2008).

Tabela 13: Área específica, volume de poros e diâmetro de cristalito médio

Amostra	Área (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poro (mL.g ⁻¹)	Diâmetro de Cristalito Médio (nm) ^a
Cu6	189	0,307	6,0
Zn5	169	0,291	6,4
Mg5	173	0,305	7,3
Co5	180	0,293	7,3
Fe5	192	0,306	7,5

a – Obtido da reflexão da liga de Ni-Cu em 44,2° após redução com H₂ a 700 °C

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e a distribuição do diâmetro de poro estão representadas na Figura A4 (Apêndice C). As isotermas são classificadas como tipo IV, comum a materiais mesoporosos, com partículas entre 2 e 50 nm, como enfatizado na distribuição de tamanho de poro (KUTAROV et al. 2011; THOMES et al. 2015). As isotermas também exibiram histerese tipo 3 H, a qual é característica de agregados de partículas não rígidas no formato de placas, como certas argilas (MEL'GUNOV 2022).

Nos perfis de TPD-NH₃ das amostras calcinadas, Figura 33, é observado um pico principal em todos os catalisadores, o qual ocorre em temperaturas entre 220 °C e 235 °C, sendo condizentes com a literatura (DE SOUZA et al. 2012; DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019; CALGARO; PEREZ-LOPEZ, 2020). Foram realizadas integrações nas faixas de temperatura de 100 a 300 °C, 300 a 500 °C e acima de 500 °C, referentes a sítios ácidos fracos, médios e fortes (WEI et al. 2023; ZHAO et al. 2020). O catalisador que apresentou maior acidez total foi Co5, porém uma maior quantidade de sítios ácidos fracos e menor de ácidos fortes do que os outros (Tabela 13). Todos os outros catalisadores exibiram cerca de 50% de sítios ácidos fracos, 40% de sítios ácidos médios e 10% de sítios ácidos fortes. A amostra Zn5 foi a que teve a menor acidez total devido ao zinco possuir baixa alcalinidade, seguido de Cu6 e Mg5, com valores semelhantes, e Fe5 (DE SOUZA et al. 2012).

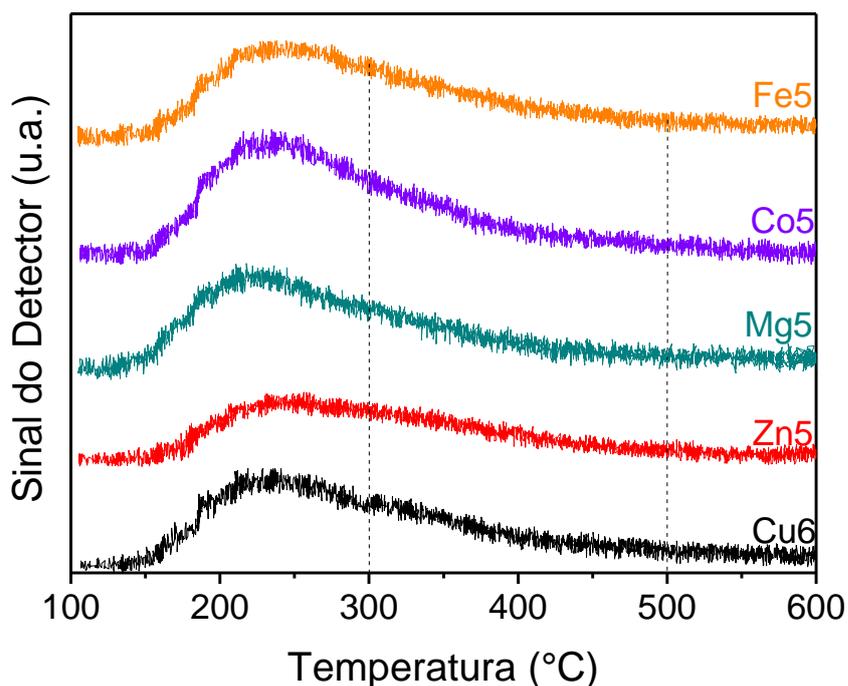


Figura 33: Perfis obtidos das análises de TPD-NH₃ das amostras calcinadas.

Tabela 14: Áreas integradas dos perfis da análise de TPD-NH₃ e quantidade de amônia dessorvida

Áreas	Cu6		Zn5		Mg5		Co5		Fe5	
	(%)	NH ₃ *								
Área 1	51,7	54,7	49,3	38,5	52,4	56,1	58,4	73,2	50,5	59,5
Área 2	39,0	41,3	42,4	33,1	38,4	41,1	34,9	43,7	39,4	46,4
Área 3	9,30	9,80	8,30	6,40	9,20	9,80	6,70	8,50	10,1	11,8
Área total	410	105,8	304	78,0	414	107,0	485	125,4	459	117,7

*Quantidade de amônia dessorvida em $\mu\text{molNH}_3.\text{gcat}^{-1}$

Com relação à análise de TPR representada na Figura 34, todas as amostras apresentaram um pico de redução entre 240 e 260 °C referente à redução do cobre *bulk* ou segregado. Já no segundo pico foi identificada uma diminuição da temperatura de redução a qual é referente à formação da liga Cu-Ni. Com relação ao segundo pico da amostra Cu6, pode-se afirmar que em temperaturas de redução mais baixas há a redução da liga Cu-Ni com uma fase mais rica em cobre, em temperaturas entre 400 °C e 600 °C, pode ocorrer a redução da fase mais rica em níquel, e em temperaturas mais elevadas, é associada à redução da liga com forte interação com a estrutura ou a redução de óxidos mistos de níquel (NiAl₂O₄) (LIN et al. 2022).

Foram realizadas integrações das áreas do segundo pico das amostras para comparação (Tabela 14). A amostra Zn5 área integrada similar à amostra Cu6, indicando que houve apenas a redução da liga Cu-Ni. Para a amostra Mg5 há uma variação de cerca de 14% na área integrada do segundo pico, porém apenas um leve deslocamento na temperatura de redução. Isso pode estar relacionado com a redução da solução sólida de Ni(Mg,Al)O, apontada na análise de DRX (SIKANDER et al. 2019). No catalisador Co5 foi observada uma variação de 10% na área integrada, podendo ser referente à redução do Co_3O_4 , a qual ocorre em duas etapas ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$) ou da redução do CoO , que ocorre em apenas uma etapa ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$). Essa redução também ocorre na mesma faixa de temperatura que a liga Cu-Ni, sendo que em temperaturas mais baixas, a redução é associada ao cobalto segregado, e ao cobalto com forte interação com a estrutura em temperaturas próximas de 700 °C. Também pode haver a redução da liga trivalente Co-Cu-Ni nesse mesmo intervalo de temperatura (WENZEL; PEREZ-LOPEZ, 2023; LUA; WANG, 2014).

Já o catalisador Fe5 apresentou uma área de redução cerca de 16% maior do que a amostra Cu6. Assim como o Co_3O_4 , o Fe_2O_3 também pode apresentar duas etapas de redução ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$). Nas regiões de temperaturas próximas de 700 °C, a redução pode ser relacionada às nanopartículas de ferro ou à redução mais lenta do Fe^{2+} com trocas de posição dos íons. A presença de cobre no catalisador também pode deslocar a temperatura de redução do ferro para valores menores, visto que o Cu também facilita a redutibilidade de Fe^{2+} para Fe^0 (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019).

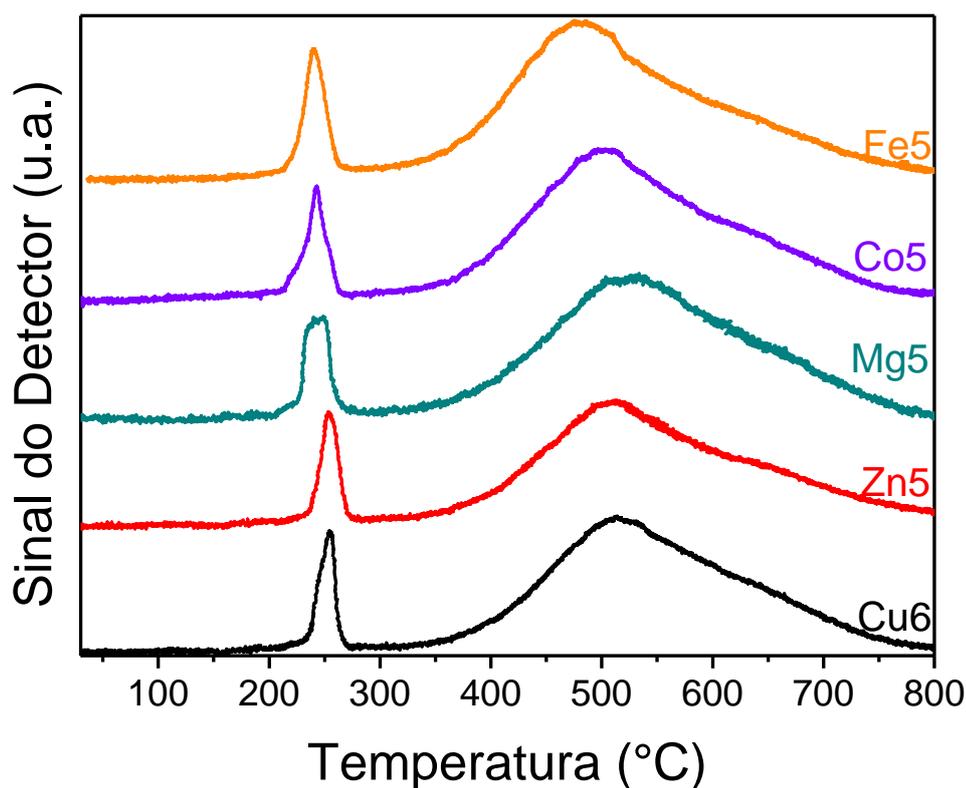


Figura 34: Análise de TPR das amostras calcinadas.

Tabela 15: Temperaturas dos picos de redução e áreas integradas do segundo pico

Amostra	Temperatura (°C) ^a	Área Integrada (u.a.) ^b
Cu6	514	3247
Zn5	513	3121
Mg5	519	3785
Co5	496	3574
Fe5	476	3859

a – Máximo de temperatura do segundo pico da TPR

5.2.2

b – Área integrada do segundo pico

Testes de atividade

As reações em temperatura fixa em 600 °C com os catalisadores ativados com metano e com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ são encontradas na Figura 35. A amostra Cu6 obteve maior conversão, porém em 135 min começou a apresentar desativação. Isso se deve à alta fração de níquel, que é consumido mais rapidamente, e baixa proporção de cobre, formando menor quantidade de liga Cu-Ni. A liga Cu-Ni possibilita a estabilidade térmica da reação ao longo do tempo, além de

maior dispersão da fase ativa no catalisador. Apesar da amostra Zn5 ter mostrado maior resistência à altas temperaturas, apresentou desativação após 100 min de reação. O mesmo ocorreu com Mg5, o qual desativou completamente. Considerando os resultados de TPR, em que praticamente não houve mudanças quando comparado ao Cu6, era esperado que estas as amostras apresentassem comportamentos similares. Estudos avaliando o desempenho de catalisadores de Mg-Ni-Al apontaram que a estabilidade dos catalisadores ao longo do tempo e em altas temperaturas é atribuída à formação de óxidos mistos de $MgAl_2O_4$, os quais distribuíram melhor a fase ativa e preveniram a formação de óxidos mistos de $NiAl_2O_4$ (SIKANDER et al. 2019). A formação de óxidos mistos de magnésio não foi identificada na amostra Mg5, possivelmente devido à baixa quantidade de Mg utilizada, o que pode justificar a desativação.

Já os catalisadores Co5 e Fe5 se mostraram mais estáveis ao longo do tempo. Para ambos, os metais adicionados são ativos para a reação de decomposição do metano, pois seus orbitais 3d são apenas parcialmente preenchidos (FAN et al. 2021). A estabilidade da reação pode ser justificada pela possibilidade de formação da liga trivalente Co-Cu-Ni (LUA; WANG, 2014). Já para Fe5, o cobre facilita a redutibilidade do ferro, podendo deixar a reação mais estável. Além disso, a amostra apresentou maior área específica, a qual distribui melhor os sítios ativos na superfície do catalisador (DENARDIN; PEREZ-LOPEZ, 2019). Todas as amostras apresentaram diâmetro de cristalito médio entre 8 e 10 nm, indicando sinterização, como mostra a Tabela 15.

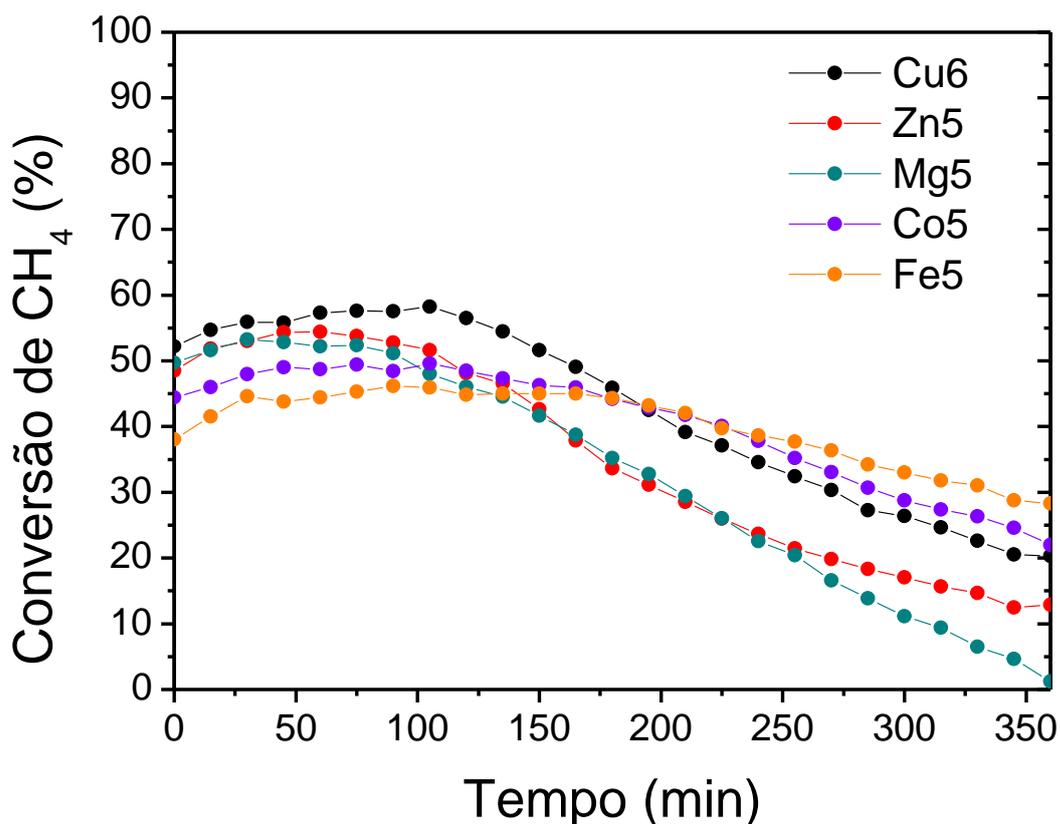


Figura 35: Reações ativadas com metano em temperatura fixa a 600 °C e com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Na Figura 36 são apresentados os resultados obtidos das reações em temperatura fixa de 600 °C com taxa de aquecimento a 10 °C.min⁻¹. As amostras Cu6 e Fe5 apresentaram os mesmos valores de conversão das amostras aquecidas a 5 °C.min⁻¹. Na reação com Co5 é observada maior conversão no início do que Fe5, porém apresentou maior desativação ao longo do tempo. O menor tempo de ativação pode não ter sido suficiente para que todos os sítios fossem ativados nessa amostra, em comparação com o aquecimento a 5 °C.min⁻¹. Calgaro e Perez-Lopez (2017) reportou que catalisadores com cobalto demoram mais tempo para serem ativados em temperatura mais baixas e com menores frações de cobalto. Já os catalisadores Zn5 e Mg5 resistiram mais ao tempo de exposição, porém também desativaram. O tamanho de cristalito das amostras após a reação mostra que houve sinterização em todos os catalisadores (Tabela 15), com tamanhos entre 7 e 9 nm. As amostras aquecidas a 10 °C.min⁻¹ apresentaram diâmetro de cristalito menor, possivelmente devido ao menor tempo total de reação. Ressalta-se que todas as reações foram ativadas com metano, gerando reações concorrentes que também

promovem a ativação do catalisador. Entretanto, essas reações concorrentes podem fazer com a ativação seja mais lenta, além de que o CO gerado pode mudar a conformação das partículas de cobre de 3D para 2D, influenciando na reação (MATTE et al. 2022). Ainda não há informações na literatura que indiquem o que pode ocorrer com a ativação de outros metais com CO ou CH₄.

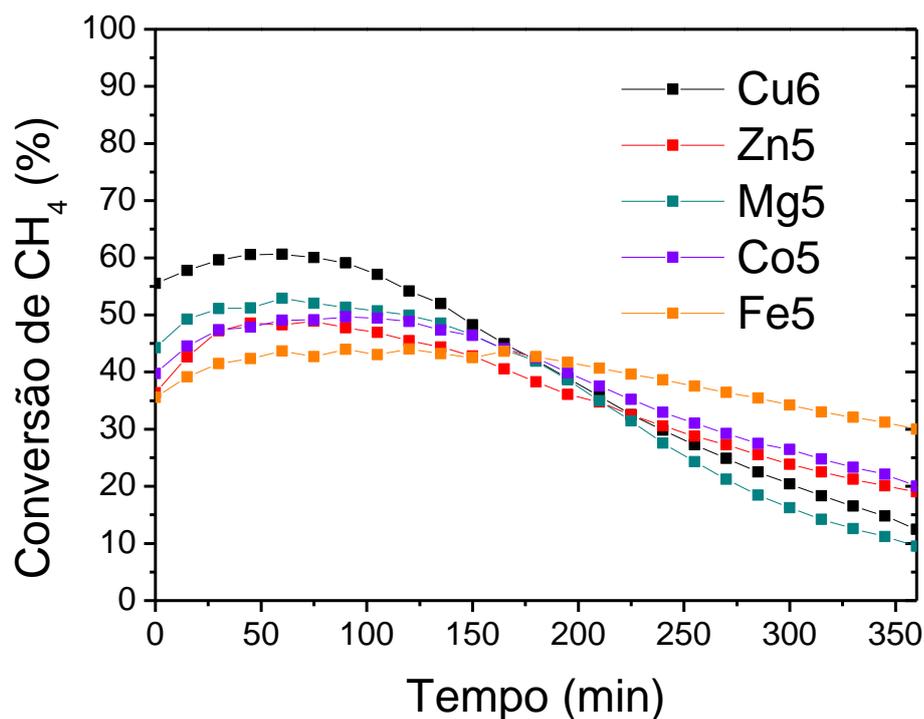


Figura 36: Reações ativadas com metano com temperatura fixa de 600 °C e com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Tabela 16: Diâmetro de cristalito médio após reação a 600 °C

Amostra	Diâmetro de Cristalito (nm)*	
	Taxa 5 °C.min ⁻¹	Taxa 10 °C.min ⁻¹
Cu6	8,1	6,9
Zn5	8,6	8,2
Mg5	9,1	8,9
Co5	10,9	8,5
Fe5	10,4	9,7

* Calculado a partir da reflexão da liga Cu-Ni em 44,4° na análise de DRX após a reação em temperatura fixa em 600 °C.

Na Figura 37 constam as reações em função da temperatura, de 100 a 700 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Observa-se que a ativação dos

catalisadores com metano ocorre entre 400 e 450 °C. O aumento da conversão com a temperatura foi similar entre as amostras, atingindo um máximo entre 650 e 700 °C. Nota-se que a conversão das amostras Cu6 e Mg5 decaem em 680 °C, sendo mais forte em Mg5, indicando desativação do catalisador nessa temperatura. Para a amostra Cu6, isso ocorre pela maior quantidade de níquel na composição, de 60%. Já a conversão de Co5 se manteve igual em 680 e 700 °C, apresentando a maior conversão (73%). As amostras Zn5 e Fe5 não desativaram, mas houve um deslocamento da curva de conversão para temperaturas mais altas, o que indica uma melhora na resistência térmica do catalisador. A resistência térmica dessas duas amostras pode ser atribuída ao zinco não reduzir, como mostrado na TPR e à alta área específica da Fe5, distribuindo melhor os sítios ativos.

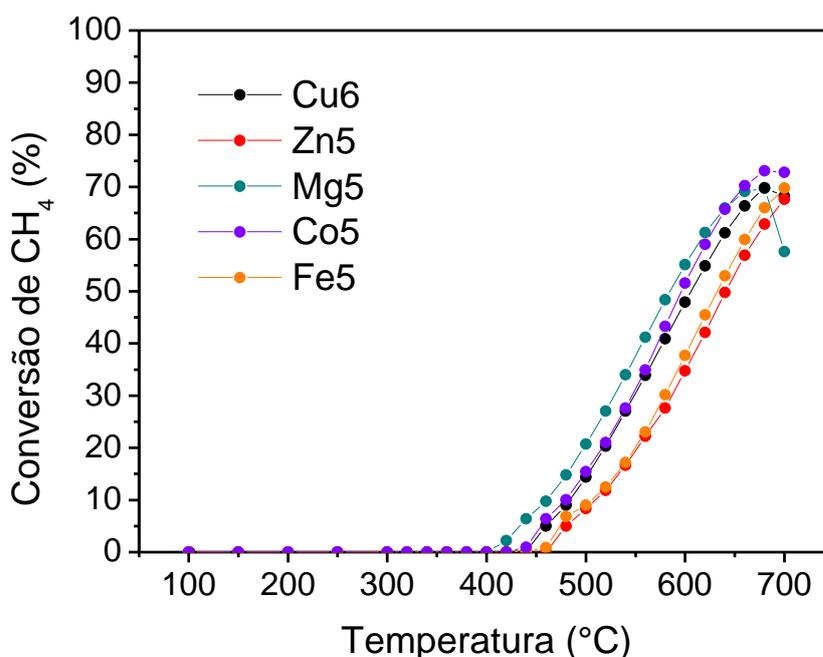


Figura 37: Conversão de metano em temperatura variável e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Na Figura 38 estão representadas as conversões em função da temperatura, de 100 a 760 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Nestas condições, a ativação dos catalisadores com metano ocorreu entre 440 e 480 °C, resultando numa maior conversão com a temperatura, em relação à taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. A máxima conversão foi atingida a 700 °C pelo catalisador Co5, igual a 76%, desativando em 720 °C. O catalisador Cu6 desativou em 680 °C, com uma

conversão de 69% devido à alta fração de níquel. Já Zn5 desativou apenas em 740 °C com 70% indicando que a inserção de zinco melhorou a estabilidade térmica do catalisador. Os catalisadores Fe5 e Mg5 apresentaram desativação a partir de 700 °C, em que alcançaram cerca de 72% e 69% de conversão, respectivamente.

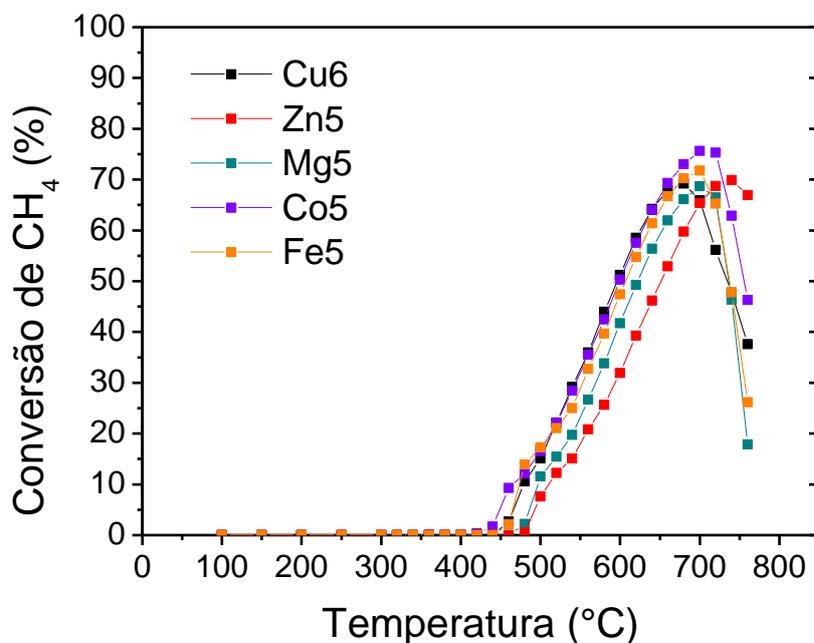


Figura 38: Conversão de metano em temperatura variável e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

5.2.3

Caracterização após a reação

Nas Figuras 39 e 40 são apresentadas as análises de DRX após a reação com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e 10 °C.min⁻¹, respectivamente. Em todas as amostras é identificada a presença de carbono em $2\theta = 26,0^\circ$, liga Cu-Ni em $2\theta = 44,4^\circ$ e $51,8^\circ$ e NiO em $2\theta = 43,3^\circ$. A presença do óxido de níquel após a reação indica que não houve a redução completa com metano de todas os catalisadores. Nas reações em temperatura fixa com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ é verificado que todas as reflexões de carbono são mais largas apontando a presença de mais de um tipo de carbono formado. Também é identificado que as amostras Cu6 e Fe5 apresentaram picos mais intensos, o que sugere um carbono mais cristalino.

Nas reações em temperatura fixa e taxa de aquecimento a $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ verifica-se que, com exceção da amostra Cu6, todos os picos referentes ao carbono são mais intensos, ou seja, produziram carbono mais cristalino. Isso demonstra que há influência da taxa de aquecimento no tipo de carbono formado, pois o diâmetro de cristalito está associado à temperatura em que a reação ocorre e o tempo de exposição do catalisador. Como os catalisadores aquecidos a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ficaram mais tempo sob exposição de temperatura, foram produzidos diâmetros de cristalito maiores e carbono menos cristalinos (Tabela 15).

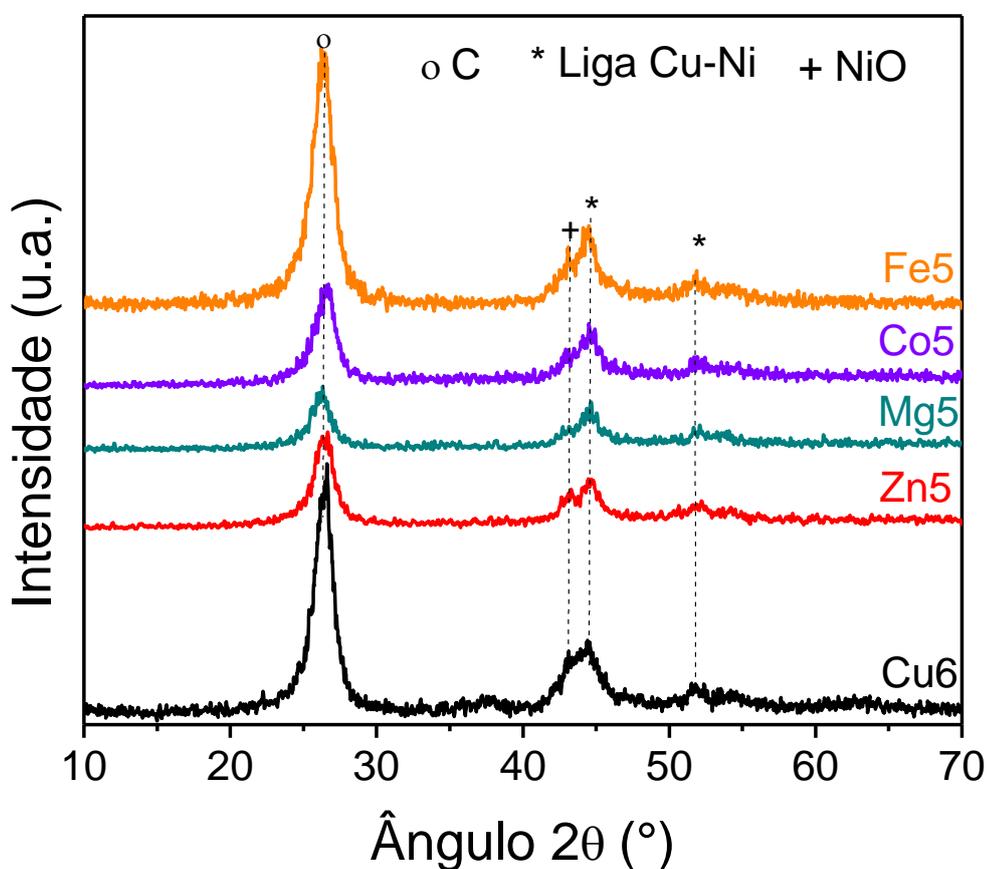


Figura 39: Análise de DRX após reação em temperatura fixa a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ com taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

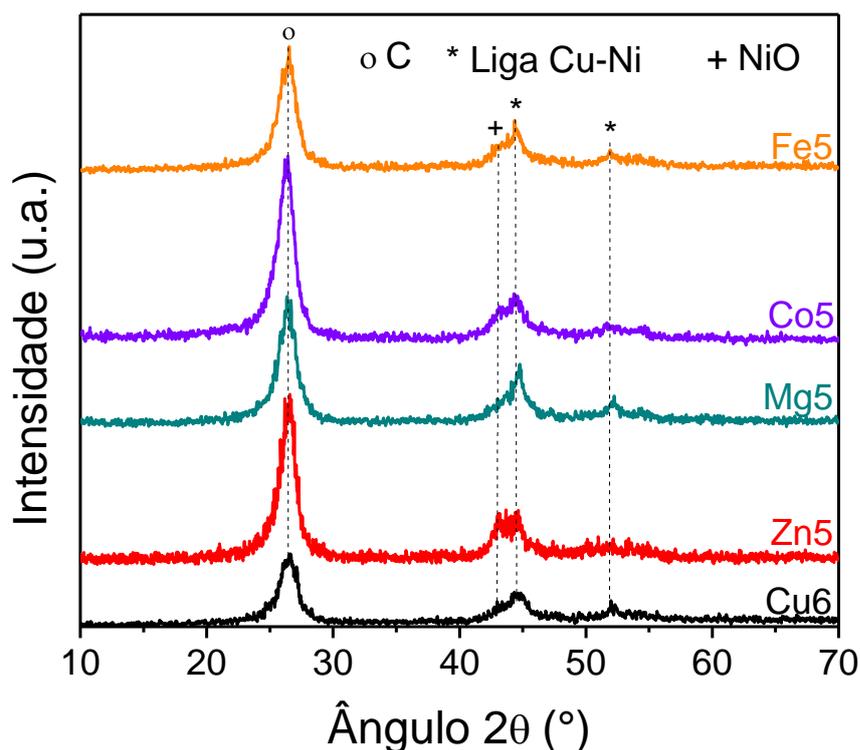


Figura 40: Análise de DRX após reação em temperatura fixa a 600 °C e taxa de 10 °C.min⁻¹.

Na TPO das amostras após a reação a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, Figura 41 a), foi observado que a maior perda de massa dos catalisadores foi entre as temperaturas de 450 e 600 °C, de 60 a 90% na Tabela 17, sendo associado a nanotubos de carbono (ROSSET; PEREZ-LOPEZ, 2021). Através da DTA, Figura 41 b), foi identificado que, nas amostras Cu6, Zn5 e Mg5 houve maior formação de carbono gráfico, de 14 a 17% na Tabela 18, que pode estar associado com a desativação desses catalisadores (Figura 35). A quantidade de carbono amorfo formada foi entre 8,8 e 15% para todos os catalisadores. É encontrado na literatura que a formação de carbono amorfo e gráfico pode levar à desativação do catalisador por bloqueio dos poros ou encapsulamento da fase ativa (TORRES; PINILLA; SUELVES, 2018).

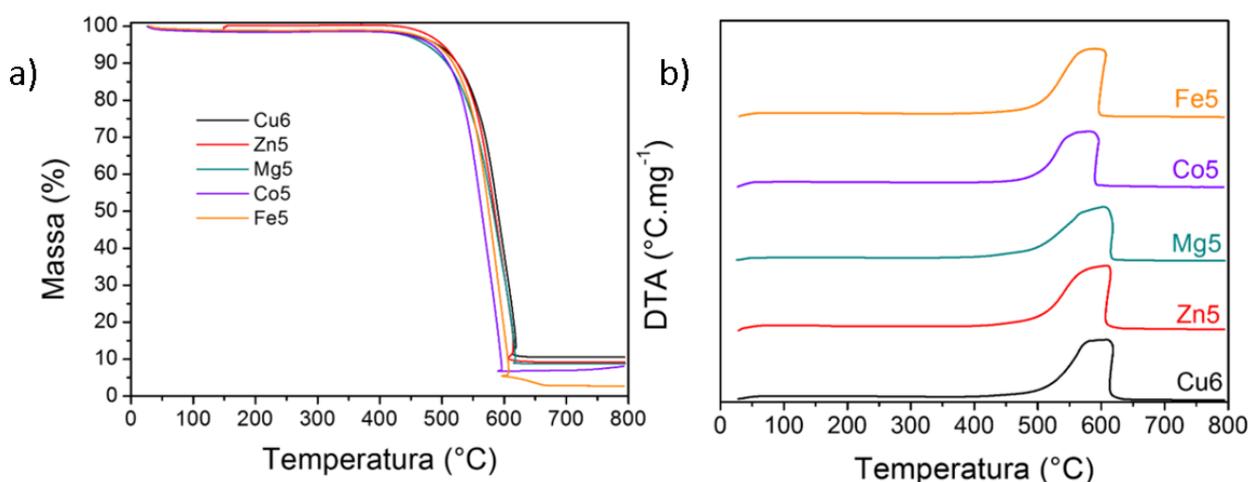


Figura 41: a) TPO e b) DTA das amostras após reação a 600 °C com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Na análise de TPO das amostras após a reação a 600 °C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, na Figura 42 a) e Tabela 17, também foi encontrado que o maior percentual de perda de massa foi entre 450 e 600 °C, entre 69 e 90%. Já na DTA, Figura 42 b) e Tabela 18, é verificada a presença de carbono grafítico de 7 a 10% para as amostras Zn5 e Mg5. Cerca de 77 a 88% é relacionado à nanotubos de carbono para todas as amostras, e cerca de 10 a 13% é carbono amorfo. Ao comparar o tipo de carbono formado com diferentes taxas de aquecimento, constata-se que, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, há menor formação de carbono grafítico e maior formação de CNT. Também, a quantidade de carbono amorfo formado foi semelhante nas duas condições de aquecimento. Cabe ressaltar que o cobre pode interagir com o carbono diminuindo a temperatura em que ocorre a oxidação (BERNDT;PEREZ-LOPEZ, 2017).

Com relação à taxa de formação de carbono, Tabela 18, os valores foram semelhantes para todas as amostras. Isso pode ser justificado, pois a conversão de metano das amostras Cu6, Zn5 e Mg5 foram maiores ao início da reação do que as amostras Fe5 e Co5, que se mantiveram mais estáveis (Figuras 35 e 36). Assim, a taxa de formação de carbono pode ser muito próxima.

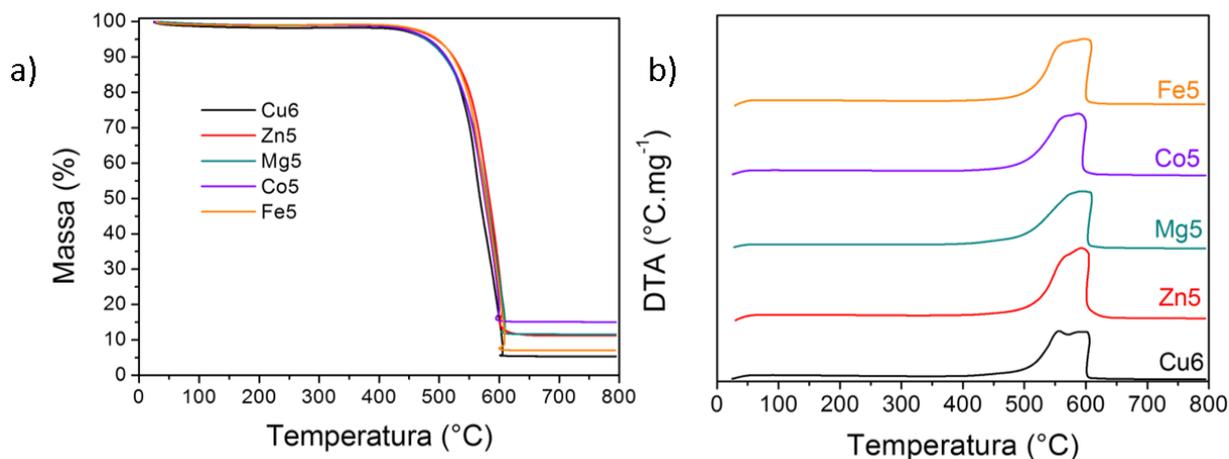


Figura 42: a) TPO e b) DTA das amostras após a reação com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Tabela 17: Percentual de perda de massa após a reação

Perda de Massa (%) durante análise de TPO						
Amostra	Taxa de Aquecimento: 5 °C.min ⁻¹			Taxa de Aquecimento: 10 °C.min ⁻¹		
	T<450 °C	450<T<600 °C	T>600 °C	T<450 °C	450<T<600 °C	T>600 °C
Cu6	2,19	59,4	27,8	2,94	81,1	10,7
Zn5	0,58	66,5	23,7	1,90	69,0	17,9
Mg5	2,93	64,5	23,8	2,68	69,8	16,0
Co5	2,57	90,7	1,10	2,54	82,0	0,46
Fe5	2,04	92,6	2,59	1,75	90,4	0,82

Tabela 18: Áreas DTA integradas

Amostra	Taxa de Aquecimento: 5 °C.min ⁻¹				Taxa de Aquecimento: 10 °C.min ⁻¹			
	A1(%)	A2(%)	A3(%)	rC*	A1(%)	A2(%)	A3(%)	rC*
Cu6	8,80	74,2	17,0	2,42	10,4	87,5	2,10	2,55
Zn5	10,4	74,9	14,7	2,51	9,90	82,4	7,70	2,41
Mg5	11,0	71,8	17,2	2,41	13,0	77,3	9,70	2,38
Co5	14,2	83,0	2,80	2,51	13,4	83,7	2,90	2,29
Fe5	10,6	87,3	2,1	2,65	10,3	87,6	2,10	2,53

*rC – taxa de carbono formado dividido por massa de catalisador e por tempo de reação em mgC.g_{cat}⁻¹.min⁻¹

Na Tabela 16 foram compilados resultados encontrados na literatura incluindo condições de redução e reação, conversões inicial e final e tipo de carbono formado de diferentes autores. Nesta Tabela também estão representados os resultados das reações em temperatura fixa a 600 °C deste trabalho dos catalisadores Cu11

reduzido com H₂ e ativado com metano, Co5 com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e Fe5 com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Berndt e Perez-Lopez (2017) investigaram catalisadores de Ni-Cu/SiO₂ com reação ativada com metano. A conversão se manteve estável por 300 min em 30%, decaindo apenas 5% até o final da reação. Torres, Pinilla e Suelves (2018) utilizaram catalisadores de Ni-Cu/Al₂O₃, reduzindo com H₂ e com reação a 650 °C, é identificada uma queda na conversão de 40% para 15% em 120 min. Ao comparar estes dois autores, a conversão inicial mais alta alcançada pelos catalisadores suportados em Al₂O₃ pode estar associada à temperatura mais elevada. Ressalta-se que a reação é endotérmica, assim, quanto maior a temperatura, maior a conversão. Ambos os autores utilizaram catalisadores de Ni-Cu e utilizaram o método de impregnação para preparar as amostras. Neste trabalho, os catalisadores são coprecipitados com Ni-Cu-Al e a amostra Cu11 apresentou conversão inicial superior aos outros citados, tanto ativada com metano quanto previamente reduzida com hidrogênio.

Ao mudar o metal promotor para gálio nos catalisadores reduzidos com H₂ e com temperatura de reação de 600 °C, a conversão máxima obtida foi de 40% desativando completamente após 660 min de reação, Lin et al. (2023). Com relação ao presente trabalho, o catalisador Cu11 apresentou melhor desempenho em ambas as formas de ativação, indicando que o cobre é melhor promotor que gálio.

Já Sikander et al. (2019) investigaram catalisadores de Mg-Ni-Al reduzidos com H₂ e com temperatura de reação de 650 °C alcançaram conversão de 90% caindo para 70% após 420 min de reação, formando também nanofibras de carbono (CNF). A formação de CNF foi atribuída às temperaturas mais elevadas de reação. Magnésio se mostrou um bom promotor, e os autores justificaram que isso se deve à formação de óxidos mistos de magnésio que melhoram a estabilidade térmica do catalisador.

Al-Fatesh et al. (2023) também avaliaram catalisadores não suportados de Co-Fe, reduzidos com H₂, por 425 min, onde a conversão foi de 50% e desativou apenas para 48% durante todo o tempo de reação. Entretanto, utilizar hidrogênio para produzir mais hidrogênio não parece viável. Já Lua e Wang (2014) empregaram uma maior pressão parcial de metano em catalisadores coprecipitados de Ni-Cu-Co por 300 min a 700 °C, foi constatado uma conversão de 82% a qual se manteve praticamente estável por todo o tempo de reação. Observa-se uma maior conversão

e estabilidade térmica destes catalisadores, mas ressalta-se que a reação foi conduzida em temperatura mais elevada que o presente trabalho e com maior pressão parcial de metano.

Al Alwan et al. (2022) também avaliaram um catalisador coprecipitado de Ni-Cu-Co-Zn-Al, o qual alcançou conversão inicial de 80%, caindo para 10% após 4800 min de reação. Foi realizada etapa de redução com 25% H₂ prévia à reação que ocorreu a 650 °C. Também se observa que a utilização de mais de um metal ativo para decomposição do metano as conversões são maiores e mais estáveis ao longo do tempo. Isso também é observado com os catalisadores de Co-Ni-Cu-Al e Fe-Ni-Cu-Al apresentados no presente trabalho.

Calgaro e Perez-Lopez (2017) comparam catalisadores de Co-Al do tipo hidrotalcita ativados com metano e reduzidos com H₂, foi observado que as amostras ativadas com CH₄ apresentaram maior conversão inicial que as reduzidas com H₂, porém, também foi observado maior desativação ao longo do tempo. Yan, Zhang e Peng (2022) também investigaram a influência da etapa de redução e ativação com metano em catalisadores de Fe₂O₃/Al₂O₃ por 240 min a 730 °C. A conversão inicial daqueles ativados com metano foi de 80% caindo para 55% ao final de reação, e aqueles reduzidos com H₂ começaram com 77% e encerraram com 20%. Assim, a ativação com metano se mostrou mais eficiente durante as reações, ao comparar com as amostras reduzidas com H₂ para ambos os estudos. O mesmo ocorreu para o catalisador Cu11 deste trabalho, que apresentou melhor desempenho quando ativado com CH₄ do que quando reduzido com H₂.

Tabela 19: Comparação entre catalisadores de diversos autores

Catalisador	Condições Redução/ Ativação	Temperatura de Redução (°C)/ Tempo (min)	Temperatura de Reação (°C)	Tempo de Reação (min)	Conversão Inicial - Final (%)	Carbono	Autor	
Ni-Cu-Al (55:11:33)	10%CH ₄ /N ₂	-	600	300	56 - 41	CNT	Este trabalho	
	10%H ₂ /N ₂	700 °C/ 60 min		360	43 - 32			
Co-Ni-Cu-Al ^a (5:55:6:33)	10%CH ₄ /N ₂	-	600	360	40 - 27	CNT		
Fe-Ni-Cu-Al ^b (5:55:6:33)					35 - 32			
Ni-Cu/SiO ₂ (10:1:89)	10%CH ₄ /N ₂	-	500	300	30 - 25	MWCNT		Berndt e Perez-Lopez (2017)
Ni-Cu/Al ₂ O ₃ (75.5:5.9:18.6)	H ₂	650 °C/ 60 min	650	120	40 - 15	CNF		Torres, Pinilla e Suelves (2018)
Ni-Ga-Al (60:15:25)	H ₂	800 °C/ 30 min	600	660	40 - 0	CNT	Lin et al. (2023)	
Mg-Ni-Al (30:40:30)	H ₂	450 °C/ 30 min	650	420	90 - 70	CNF	Sikander et al. (2019)	
Co-Fe (50:50)	H ₂	700 °C/ 60 min	800	425	50 - 48	N.E.*	Al-Fatesh et al. (2023)	
Ni-Cu-Co (70:5:25)	20%CH ₄ /N ₂	-	700	300	82 - 80	CNT	Lua e Wang (2014)	
Ni-Cu-Co-Zn-Al (50:10:10:10:10)	25%H ₂ /N ₂	750 °C/ 180 min	650	4800	80 - 10	MWCNT	Al Alwan et al. (2022)	
Co-Al (60:40)	10%CH ₄ /N ₂	-	600	200	75 - 55	CNT e Carbono Amorfo	Calgaro e Perez-Lopez (2017)	
	10%H ₂ /N ₂	500 °C/ 60 min	500		42 - 38			
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ (60:40)	CH ₄	-	730	240	80 - 55	CNT	Yan, Zhang e Peng (2022)	
	H ₂	730 °C		-	77 - 20			

N.E.* = Não especificado.

a = taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹

b = taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹

6 CONCLUSÕES

Com relação aos catalisadores de Ni-Cu-Al:

As amostras não calcinadas apresentaram difratogramas típicos de hidrotalcitas, enquanto que nas amostras calcinadas a 600 °C verificou-se a presença de óxido de níquel e óxidos mistos de níquel e alumínio. As amostras reduzidas apresentaram reflexões de Ni⁰ e da liga Cu-Ni.

Foi observado uma diminuição da área específica das amostras com o aumento da fração de cobre nos catalisadores.

Houve também uma diminuição temperatura de redução com o aumento da fração de cobre na composição dos catalisadores, devido à formação da liga de Cu-Ni, identificada na análise de DRX.

Com o aumento da fração de cobre, também foi verificado um aumento na acidez total das amostras.

Nos testes de atividade em temperatura variável apenas os catalisadores com cobre permaneceram reagindo com o aumento da temperatura, devido à formação de liga Cu-Ni que proporciona maior estabilidade térmica às amostras. Foram obtidos menores valores de conversão com a substituição da fase ativa por cobre.

Nos testes de atividade em temperatura fixa reduzidas com H₂, a amostra NiAl apresentou forte desativação após 30 min de reação enquanto que as amostras com cobre continuaram reagindo com conversões semelhantes pelos 360 min avaliados. Nas amostras ativadas com CH₄, foi observado a desativação total da amostra NiAl em 150 min. Já as amostras com cobre permaneceram reagindo, porém, houve diminuição da conversão com a substituição da fase ativa pelo cobre. Foi verificada desativação por sinterização, mas a presença de cobre aumentou a resistência térmica dos catalisadores.

O catalisador que apresentou melhores resultados foi o Cu11 ativado com metano a 600 °C. Em 550 °C, a conversão foi baixa, porém estável ao longo do tempo, e a 650 °C houve desativação. Já os outros catalisadores ativados com CH₄ apresentaram pior desempenho quando comparados às amostras reduzidas com H₂.

Através das análises de TPO e MEV foi confirmada a presença de nanotubos de carbono em todas as amostras, sendo que a ordem de produção de carbono

amorfo e deu: NiAl > Cu11 > Cu22 > Cu33, tanto para as amostras reduzidas com H₂ e ativadas com metano.

Com relação aos catalisadores de M-Ni-Cu-Al (M = Zn, Mg, Co e Fe):

Foi verificada a influência da fração de Zn, Mg, Co e Fe em catalisadores de Ni-Cu-Al. Mesmo com uma fração menor de cobre na composição, as amostras apresentaram a formação de liga Cu-Ni.

A amostra Co5 foi a mais ácida, porém com menor quantidade de sítios ácidos fortes. Já a amostra Zn5 apresentou menor acidez total. Os metais Mg e Zn não afetaram a temperatura de redução do material, enquanto que a amostra com Co e Fe diminuíram a temperatura de redução. A interação com cobre aumenta a redutibilidade do ferro, do cobalto e do níquel.

Com relação às reações com temperatura variável e taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, a ativação das amostras se deu entre 400 e 450 °C. As amostras apresentaram resistência à temperatura na seguinte ordem: Fe5 > Zn5 > Co5 > Cu6 > Mg5. A amostra Co5 alcançou os maiores valores de conversão (73%). Já nas reações com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, a ativação das amostras se deu entre 440 e 480 °C. A ordem de resistência à temperatura foi: Zn5 > Co5 > Fe5 > Mg5 > Cu6. A amostra Co5 também alcançou a maior conversão, de 76%.

Nas reações em temperatura fixa, não houve mudança expressiva no comportamento das amostras Cu6 e Fe5 quando comparadas as taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min. As amostras Zn5 e Mg5 demonstraram maior atividade catalítica quando aquecidas a 10 °C.min⁻¹. Já a amostra Co5 apresentou maior estabilidade quando aquecida a 5 °C.min⁻¹, pois catalisadores com cobalto necessitam de mais tempo para ativação com metano.

As análises de TPO indicaram a presença de nanotubos de carbono, porém as amostras Cu6, Mg5 e Zn5 apresentaram de 14 a 17% de carbono grafítico, o que pode justificar a desativação das amostras aquecidas a 5 °C.min⁻¹. As amostras aquecidas a 10 °C.min⁻¹ também apresentaram maior quantidade de nanotubos de carbono. As amostras Mg5 e Zn5 produziram carbono grafítico, cerca de 7 a 9%.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Estudar as propriedades e o comportamento dos catalisadores após ativação do metano aliando simulação e DFT com os caracterizações e procedimentos experimentais;
- Estudar ciclos de regeneração do catalisador com CO₂ a fim de diminuir a pressão do reator, que aumenta com a formação de carbono.

REFERÊNCIAS

ABBAS, Hazzim F.; DAUD, W.M.A. Wan. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 35, 2010, p. 1160-1190.

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA (AIE). Coal Industry Advisory Board: CIAB. Disponível em: <www.iea-coal.org.uk>. Acesso em: 05.out.2023.

AKAGI, Taisei; IKENAGA, Naoki. Metal-introduced NiCuAl-LDH using chelating agent for steam reforming of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

AL ALWAN, Basem Abdulla; SHAH, Mumtaj; DANISH, Mohd; AL MESFER, Mohammed K.; KHAN, Mohammed Ilyas; NATARAJAN, Varagunapandiyam. Enhanced methane decomposition over transition metal-based tri-metallic catalysts for the production of CO_x free hydrogen. **Journal of the Indian Chemical Society**, n. 99, 2022.

AL MESFER, Mohammed K.; DANISH, Mohd; SHAH, Mumtaj. Synthesis and optimization of hydrotalcite derived Ni-Fe-Cu based catalysts for catalytic methane decomposition process using the design of experiment approach. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, n. 128, 2021, p. 370-379.

AL-FATESH; Ahmed S.; ABDELKADER, Adel; OSMAN, Ahmed I.; LANRE, Mahmud S.; FAKEEHA, Anis H.; ALHOSHAN, Mansour; ALANAZI, Yousef M.; AWADALLAH, Ahmed E.; ROONEY, David W. Non-supported bimetallic catalysts of Fe and Co for methane decomposition into H₂ and a mixture of graphene nanosheets and carbon nanotubes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023.

ALHARTHI, Abdulrahman I. Nickel-iron catalyst for decomposition of methane to hydrogen and filamentous carbon: Effect of calcination and reaction temperatures. **Alexandria Engineering Journal**, n. 67, 2023, p. 129-141.

ALTAF, Naveed; LIANG, Shuyu; HUANG Liang; WANG, Qiang. Electro-derived Cu-Cu₂O nanocluster from LDH for stable and selective C₂ hydrocarbons production from CO₂ electrochemical reduction. **Journal of Energy Chemistry**, n. 48, 2020, p. 169-180.

AMIN, Ashraf M.; CROSET, Eric; EPLING, William. Review on methane catalytic cracking for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 36, 2011, p. 2904-2935.

ARGYLE, Morris D.; BARTHOLOMEW, Calvin H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review. **Catalysts**, n. 5, 2015, p. 145-269.

ARIAS, Santiago; GONZÁLEZ, Juan Felipe; SOUSA, Lenivaldo V.; BARBOSA, Celmy, B.M.; SILVA, Antonio Osimar S.; FRÉTY, Roger; PACHECO, Jose Geraldo A. Influence of Ni/Al ratio on the fast pyrolysis of myristic acid when adsorbed on

unsupported mixed oxides derived from layered double hydroxides. **Catalysis Today**, n. 381, 2021, 181-191.

ASHIK, U.P.M.; DAUD, Wan W.M.A.; ABBAS, Hazzim F. Production of greenhouse gas free hydrogen by thermocatalytic decomposition of methane – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n 44, 2015, p. 221-256.

ASHIK, U.P.M.; DAUD, Wan W.M.A.; HAYASHI, Jun-Ichiro. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 76, 2017, p. 743-767.

ASHOK, Jangam; SUBRAHMANYAM, Machiraju; VENUGOPAL, Akula. Hydrotalcite structure derived Ni-Cu-Al catalysts for the production of H₂ by CH₄ decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 39, 2008, p. 2704-2713.

ASHOK, Jangam; REDDY, Padigapati Shiva; RAJU, Gangadhara; SUBRAHMANYAM, Machiraju; VENUGOPAL, Akula. Catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon nanofibers over Ni-Cu-SiO₂ Catalysts. **Energy & Fuels**, n. 23, 2009, p. 5-13.

AVDEEVA, L.B.; GONCHAROVA, O.V.; KOCHUBEY, D.I.; ZAIKOVSKII, V.I.; PLYASOVA, L.M; NOVGORODOV, B.N.; SHAIKHUTDINOV, Shamil' K. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalyst in reaction. **Applied Catalysis A: General**, n. 141, 1996, p. 117-129.

AWADALLAH, Ahmed E.; DEYAB, M.A.; AHMED, Hanan A. Mo/MgO as an efficient catalyst for methane decomposition into CO_x-free hydrogen and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 9, 2021.

BAYAT, Nima; REZAEI, Mehran; MESHKANI, Fereshteh. CO_x-free hydrogen and carbon nanofibers production by methane decomposition over nickel-alumina catalysts. **Korean Journal of Chemical Engineering**, n. 33, 2016, p. 490-499.

BENRABAA, Rafik; BARAMA, Akila; BOUKHLOUF, Hamza; GUERRERO-CABALLERO, Jesús; RUBBENS, Annick; BORDES-RICHARD, Elisabeth; LÖFBERG, Axel; VANNIER, Rose-Noëlle. Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 42, 2017, p. 12989-12996.

BERNDT, F.M.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Catalytic decomposition of methane over Ni/SiO₂: Influence of Cu addition. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, n. 120, 2017, p. 181-193.

BHARALI, Dipshikha; DEKA, Ramesh C. Adsorptive removal of congo red from aqueous solution by sonochemically synthesized NiAl layered double hydroxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, n. 5, 2017, p. 2056-2067.

BUDHRAJA, Neeraj; PAL, Armit; MISHRA, R.S. Various methods for enhanced bio-hydrogen production. **Materials Today: Proceeding**, 2023.

CALGARO, Camila O.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Decomposition of methane over $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($x=0-2$) coprecipitated catalysts: The role of Co phases in the activity and stability. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 42, 2017, 29756-29772.

CALGARO, Camila O.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-M-Al catalysts ($M = \text{Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn}$). **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 44, 2019, p. 17750-17766.

CALGARO, Camila O. Decomposição e reforma a seco do metano utilizando catalisadores tipo óxido misto. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

CALGARO, C. O.; ROCHA, A. L.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Deactivation control in CO_2 reforming of methane over Ni-Mg-Al catalyst. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, n. 130, 2020, p. 159–178.

CARAPPELLUCCI, Roberto; GIODARNO, Lorena. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, n. 469, 2020.

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

CHAN, Yi Herng; CHAN, Zhe Phak; LOCK, Serene Sow Mun; YIIN, Chung Loong; FOONG, Shin Ying; WONG, Mee Kee; ISHAK, Muhammmad Anwar; QUEK, Ven Chian; GE, Shengbo; LAM, Su Shiung. Thermal pyrolysis conversion of methane to hydrogen (H_2): A review on process parameters, reaction kinetics and techno-economic analysis. **Chinese Chemical Letters**, 2023.

CUNHA, A.F.; ÓRFÃO, J.J.M; FIGUEIREDO, J.L. Methane decomposition on Ni-Cu alloyed Raney-type catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 34, 2009, p. 4763-4772.

DENARDIN, F.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Tuning the acidity and reducibility of Fe/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. **Fuel**, n. 236, 2019, p. 1293-1300.

DE SOUZA, G.; ÁVILA, V.C.; MARCÍLIO, N.R.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Synthesis Gas Production by Steam Reforming of Ethanol over M-Ni-Al Hydrotalcite-type Catalysts; $M=\text{Mg, Zn, Mo, Co}$. **Procedia Engineering**, n. 42, 2012, p. 1805-1815.

DIAS, Yan Resing; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. CO_2 methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio. **Journal of CO_2 Utilization**, n. 68, 2023.

ECHEGOYEN, Y.; SUELVE, I.; LÁZARO, M.J.; MOLINER, R.; PALACIOS, J.M. Hydrogen production by thermocatalytic decomposition of methane over Ni-Al and

Ni-Cu-Al catalysts: Effect of calcination temperature. **Journal of Power Sources**, n. 169, 2007, p. 150-157.

ELHALIL, AlaÂeddine; FAENANE, Meryem; MACHROUHI, Aicha; MAHJOUBU, Fatima Zahra; ELMOUBARKI, Rachid; TOUNSADI, Hanane; ABDENNOURI, Mohamed; BARKA, Nouredine. Effect of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, n. 3, 2018, p. 188-195.

EL-SHAFIE, Mustafa. Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. **Results in Engineering**, n. 20, 2023.

ESCOBAR, C.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Hydrogen production by methane decomposition over Cu-Co-Al mixed oxides activated under reaction conditions. **Catalysis Letters**, n. 144, 2014, p. 796-804.

FAN, Zeyu; WENG, Wei; ZHOU, Jing; GU, Dong; XIAO, Wei. Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review. **Journal of Energy Chemistry**, n. 58, 2021, p. 415-430.

HANLEY, Emma S.; DEANE, J.P.; GALLACHÓIR, B.P Ó. The role of hydrogen in low carbon energy futures – A review of existing perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 82, 2018, p. 3027-3045.

HENAO, W.; CAZAÑA, F.; TARIFA, P.; ROMEO, E.; LATORRE, N.; SEBASTIAN, V.; DELGADO, J.J.; MONZÓN, A. Selective synthesis of carbon nanotubes by catalytic decomposition of methane using Co-Cu/celulose derived carbon catalysts: A comprehensive kinetic study. **Chemical Engineering: Journal**, n. 404, 2021.

HERMES, N.A.; LASARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Catalytic decomposition of methane over M-Co-Al catalysts (M = Mg, Ni, Zn, Cu). **Catalysis Letters**, n. 141, 2011, p.1018-1025.

JEONG, Myung-Gi; ZHUO, Kai; CHEREVKO, Serhiy; CHUNG, Chan-Hwa. Formation of nanoporous nickel oxides for supercapacitors prepared by electrodeposition with hydrogen evolution reaction and electrochemical dealloying. **Korean Journal of Chemical Engineering**, n. 29, 2012, p. 1802-1805.

JIANG, Changle; ARAIA, Alazar; BALLYAN, Sonit; ROBINSON, Brandon; BROWN, Siobhan; CAIOLA, Ashley; HU, Jianli; DOU, Jian; NEAL, Luke M.; LI, Fanxing. Kinetic study of Ni-M/CNT catalyst in methane decomposition under microwave irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 340, 2024.

KARIMI, Shahla; BIBAK, Fatemeh; MESHKANI, Fereshteh; RASTEGARPANAH, Ali; DENG, Jiguang; LIU, Yuxi; DAI, Hongxing. Promotional roles of second metals in catalyzing methane decomposition over Ni-based catalysts for hydrogen production: a critical review. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 46, 2021, p. 20435-20480.

KAZEMI, Saba; ALAVI, Seyed Mehdi; REZAEI, Mehran; AKBARI, Ehsan. Fabrication and evaluation of the Mn-promoted Ni/FeAl₂O₄ catalysts in the thermocatalytic decomposition of methane: Impact of various promoters. **Fuel**, n. 342, 2023.

KO, Dong Hyun; KANG, Seok Chang; LEE, Chul Wee; IM, Ji Sun. Effects of support porosity of Co-Mo/MgO catalyst on methane catalytic decomposition for carbon and hydrogen production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 112, 2022, p. 162-170.

KUMAR, Shiva S.; LIM, Hankwon. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. **Energy Reports**, n. 8, 2022, p. 13793-13813.

KUTAROV, V.V.; TARASEVICH, Yu. I.; AKSENENKO, E.V.; IVANOVA, Z.G. Adsorption Hysteresis for a slit-like pore model. **Physical Chemistry of Surface Phenomena**, n. 7, 2011, p. 1222-1227.

LI, Y.D.; CHEN, J.L.; MA, Y.M.; ZHAO, J.B.; QIN, Y.N.; CHANG, L. Formation of bamboo-like nanocarbon and evidence for the quasi-liquid state of nanosized metal particles at moderate temperatures. **Chemical Communications**, 1999, p. 1141–1142.

LIAO, Fangfang; YANG, Guiyuan; CHENG, Qihui; MAO, Lei; ZHAO, Xun; CHEN, Lingyun. Rational design and facile synthesis of Ni-Co-Fe ternary LDH porous sheets for high-performance aqueous asymmetric supercapacitor. **Electrochimica Acta**, n. 428, 2022.

LIMA, D.S.; CALGARO, C.O.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Hydrogen production by glycerol steam reforming over Ni based catalysts prepared by different methods. **Biomass & Bioenergy**, n. 130, 2019.

LIN, Xingyi; ZHU, Hong; HUANG, Min; WAN, Chunseng; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Controlled preparation of Ni-Cu alloy catalyst via hydrotalcite-like precursor and its enhanced catalytic performance for methane decomposition. **Fuel Processing Technology**, n. 233, 2022.

LIN, Xingyi; HUANG, Min; ZHU, Hong; WAN, Chunsheng; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Hydrotalcite-derived nickel-galium alloy catalysts with enhanced resistance against metal sintering for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 48, 2023, p. 10016-10031.

LUA, Aik Chong; WANG, Hong Yan. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni-Cu-Co alloy particles. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2014, 84-93.

MATTE, Livia P. THILL, Alisson S.; LOBATO, Fraciele O.; NOVÔA, Matheus T.; MUNIZ, André R.; POLETTO, Fernanda; BERNARDI, Fabiano. Reduction-driven 3D to 2D transformation of Cu nanoparticles. **Small**, 2022.

MEL'GUNOV, Maksim Sergeevich. Application of the simple Bayesian classifier for the N₂ (77 K) adsorption/desorption hysteresis loop recognition. **Adsorption**, 2022.

PARK, Seon Joo; KIM, Ki-Duk; PARK, Young Soo; GO, Kang Seok; KIM, Woohyun; KIM, MinJae; NHO, Nam Sun; LEE, Hyun Dong. Effect of reduction conditions of Mo-Fe/MgO on the formation of carbon nanotube in catalytic methane decomposition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 109, 2022, p. 384-396.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; SENGER, A.; MARCILIO, N.R.; LASARIN, M.A. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis**, n. 303, 2006, p. 234-244.

PHAM, Xuan-Huynh; ASHIK, U.P.M.; HAYASHI, Jun-Ichiro; ALONSO, Alejandro Pérez; PLA, Daniel; GÓMEZ, Montserrat; MINH, Doan Pham. Review on the catalytic tri-reforming of methane – Part II: Catalyst development. **Applied Catalysis A, General**, n. 623, 2021.

RASUL, M.G.; HAZRAT, M.A.; SATTAR, M.A.; JAHIRUL, M.I.; SHEARER, M.J. The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications. **Energy Conversion and Management**, n. 272, 2022.

RAZA, Jehangeer; KHOJA, Asif Houssain; ANWAR, Mustafa; SALEEM, Faisal; NAQVI, Salman Raza; LIAQUAT, Rabia; HASSAN, Muhammad; JAVAID, Rahat; QAZI, Umair Yaqub; LUMBERS, Brock. Methane decomposition for hydrogen production: A comprehensive review on catalyst selection and reactor systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n 168, 2022.

ROSSET, M.; Síntese, caracterização e atividade de catalisadores tipo hidróxidos duplos lamelares. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

ROSSET, Morgana; FÉRIS, Liliana Amaral; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming using Ni-Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. **International Journal of Hydrogen Energy**, n 46, 2021, p. 20359-20376.

SALAM, M. Abdus; SUFIAN, Suriati. Hydrogen adsorption capacity investigation of Ni-Co-Al mixed oxides. **Advanced Materials Research**, n. 917, 2014, p. 360-364.

SATTERFIELD, Charles N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. 2^a ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

SHAIKHUTDINOV, Shamil' K.; AVDEEVA, L.B.; GONCHAROVA, O.V.; KOCHUBEY, D.I.; NOVGORODOV, B.N.; PLYASOVA, L.M. Coprecipitated Ni-Al and Ni-Cu-Al catalysts for methane decomposition and carbon deposition I. Genesis of calcined and reduced catalysts. **Applied Catalysis A: General**, n. 126, 1995, p. 125-139.

SHARMA, Ajay; KUMARI, Sonika; SHARMA, Sandeep; SINGH, Tej; KUMAR, Satish; THAKUR, Abhinay; BHATIA, Shashi Kant; SHARMA, Anil Kumar. Layered double hydroxides: An insight into the role of hydrotalcite-type anionic clays in energy and environmental applications with current progress and recent prospects. **Materials Today Sustainability**, 2023.

SHEN, Yi; LUA, Aik Chong. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, n. 164, 2015, p. 61-69.

SHI, Zemin; WAN, Chunsheng; HUANG, Min; PAN, Jinhua; LUO, Ruizhi; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Characterization and catalytic behavior of hydrotalcite-derived Ni-Al catalysts for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 45, 2020, p. 17299-17310.

SIKANDER, Umair; SAMSUDIN, Mohamad Fakhrol; SUFIAN, Suriati; KUSHAARI, KuZilati; KAIT, Chong Fai; NAQVI, Salman Raza; CHEN, Wei-Hsin. Tailored hydrotalcite-based Mg-Ni-Al catalyst for hydrogen production via methane decomposition: Effect of nickel and spinel-like structures. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 44, 2019, p. 14424-14433.

THOMMES, Matthias; KANEKO, Katsumi; NEIMARK, Alexander V.; OLIVER, James P.; RODRIGUEZ-REINOSO, Francisco; ROUQUEROL, Jean; SING, Kenneth S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure Applied Chemistry**, n. 87, 2015, p. 1051-1069.

TORRES, Daniel; PINILLA, José Luís; SUELVES, Isabel. Co-, Cu- and Fe-doped Ni/Al₂O₃ catalysts for the catalytic decomposition of methane into hydrogen and carbon nanofibers. **Catalysis**, n. 8, 2018.

WAN, Chunsheng; SHI, Zemin; HUANG, Min; PAN, Jinhua; LUO, Ruizhi; LI, Dalin; JIANG, Lilong. Influence of alloying on the catalytic performance of Ni-Al catalyst prepared from hydrotalcite-like compounds for methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021, n. 46, p. 3833-3846.

WANG, Hong Yan; LUA, Aik Chong. Methane decomposition using Ni-Cu alloy nanoparticle catalysts and catalyst deactivation studies. **Chemical Engineering Journal**, n. 262, 2015, p. 1077-1089.

WEI, Fangjia; LIU, Lifei; WANG, Chen; WU, Xu; DU, Yali. Cu(Mn)MgAl mixed oxides with enhanced performance for simultaneous removal of NO_x and toluene: Insight into the better collaboration of CuO and MnO_x via layered double hydroxides (LDHs) precursor template. **Chemical Engineering Journal**, n. 462, 2023.

WENZEL, I. G.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Hydrogen production by ethanol steam reforming over Ni-Co-Al mixed oxides derived from LDH. **Journal of Porous Materials**, 2023.

XU, Zhi Ping; ZHANG, Jia; ADEBAJO, Moses O.; ZHANG, Hong; ZHOU, Chunhui. Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. **Applied Clay Science**, n. 53, 2011, p. 139-150.

YADAV, Dileep Kumar; UMA, Sitharaman; NAGARAJAN, Rajamani. Microwave-assisted synthesis of ternary Li-M-Al LDHs (M = Mg, Co, Ni, Cu, Zn, and Cd) and examining their use in phenol oxidation. **Applied Clay Science**, n. 228, 2022.

YAN, Peng; ZHANG, Kai; PENG, Yaqi. Study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst reduction parameters and conditions for catalytic methane decomposition. **Chemical Engineering Science**, n. 250, 2022.

YUAN, Jingchao; WANG, Ying; TANG, Mengfei; HAO, Xiaodong; LIU, Jun; ZHANG, Guojie; ZHANG, Yongfa. Effect of the pore structure of coal-based activated carbon and hydrogen addition on methane decomposition for the preparation of carbon nanotubes. **Vacuum**, n. 207, 2023.

ZARDIN, Luiza; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Hydrogen production by methane decomposition over Co-Al mixed oxides derived from hydrotalcites: Effect of the catalyst activation with H_2 or CH_4 . **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 42, 2017, p. 7895-7907.

ZHANG, Wenxiang; MO, Jiahao; LIANG, Wehzhong; DU, Xing. Carbon nanotube-adsorptive dynamic membrane (CNT-ADM) for water purification. **Journal of Water Process Engineering**, n. 51, 2023, p. 103433.

ZHAO, Lingkui; HUANG, Yan; ZHANG, Junfeng; JIANG, Lu; WANG, Yi. Al_2O_3 -modified CuO-CeO_2 catalyst for simultaneous removal of NO and toluene at wide temperature range. **Chemical Engineering Journal**, n. 397, 2020.

ZHAO, Zhenting; HUANG, Yueyun; HUANG, Zibang; MEI, Haijuan; XIE, Yun; LONG, Dafeng; ZHU, Fanglong; GONG, Weiping. Nonenzymatic glucose sensitive device based on morchella shaped nickel-copper layered double hydroxide. **Applied Surface Science**, n. 597, 2022.

ZHU, Jingyi; ZHU, Yixin; ZHOU, Wenjun. Cu-doped Ni-LDH with abundant oxygen vacancies for enhanced methyl 4-hydroxybenzoate degradation via peroxymonosulfate activation: key role of superoxide radicals. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 610, 2022, p. 504-517.

APÊNDICE A – ISOTERMAS E DIÂMETRO DE PORO PARTE I

Na Figura A1 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 dos catalisadores de Ni-Cu-Al após calcinação a 600 °C. Já a Figura A2 é referente à distribuição de diâmetro de poros.

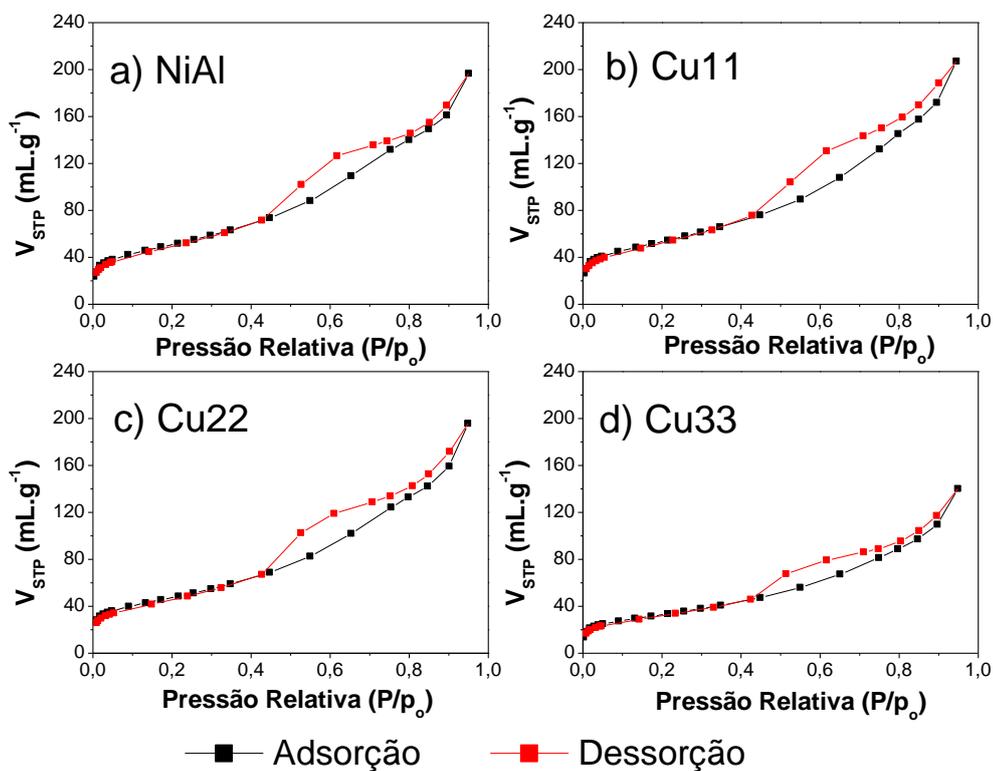


Figura A1: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 de a) NiAl, b) Cu11, c) Cu22 e d) Cu33.

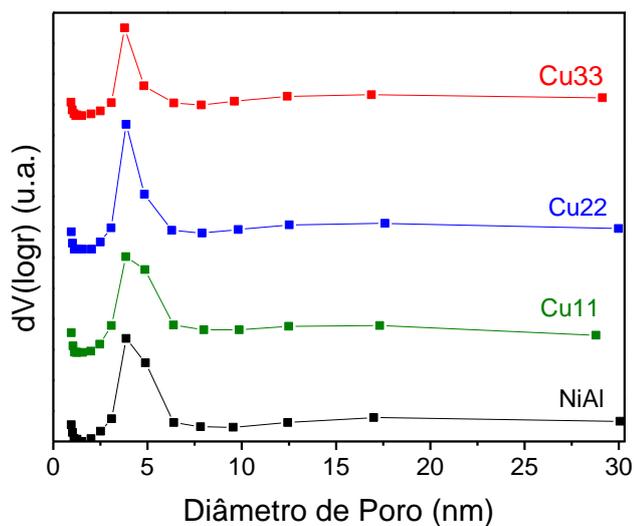


Figura A2: Distribuição de diâmetro de poro.

APÊNDICE B – AMOSTRAS CALCINADAS A 800 °C – PARTE II

A Figura A3 apresenta os difratogramas das amostras de M-Ni-Cu-Al calcinadas a 800 °C para identificação dos óxidos mistos.

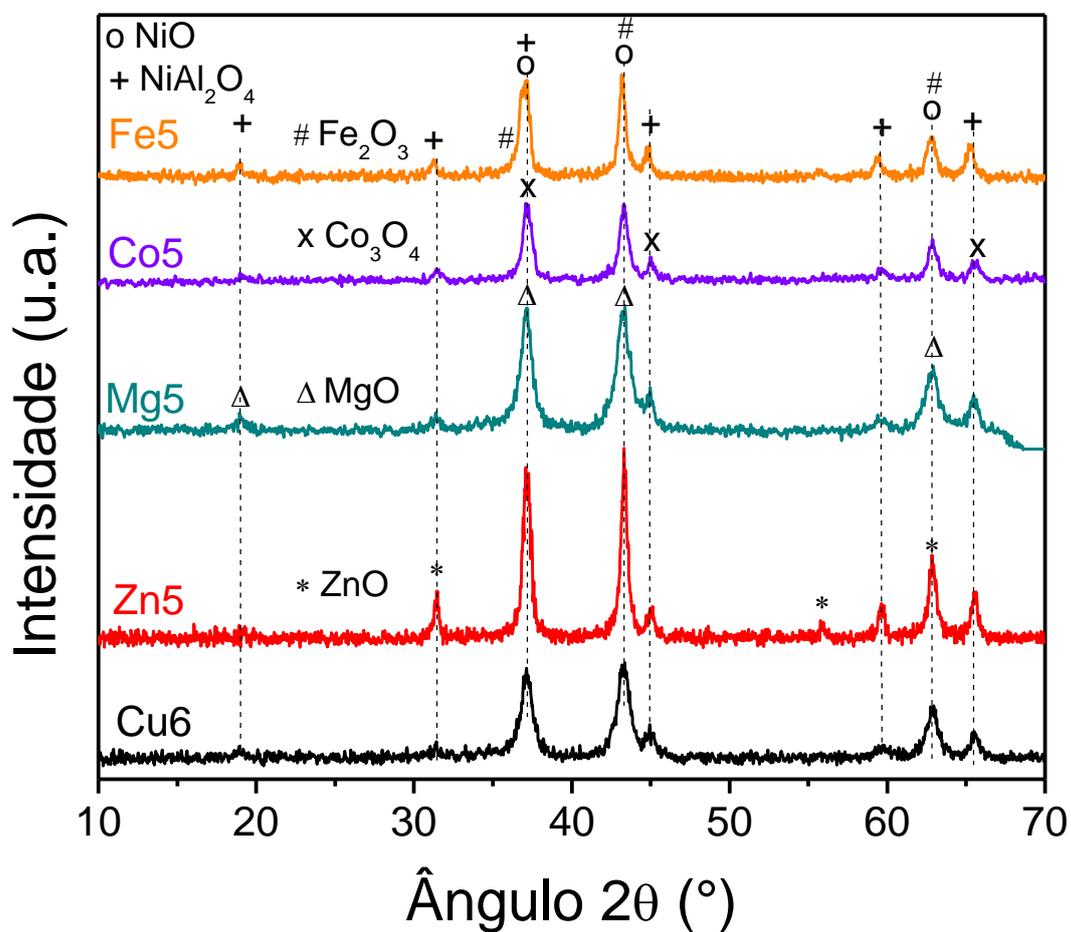


Figura A3: Análise de DRX das amostras calcinadas a 800 °C.

APÊNDICE C – ISOTERMAS E DIÂMETRO DE PORO PARTE II

Na Figura A4 estão representadas as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e a distribuição dos diâmetros de poro dos catalisadores de M-Ni-Cu-Al.

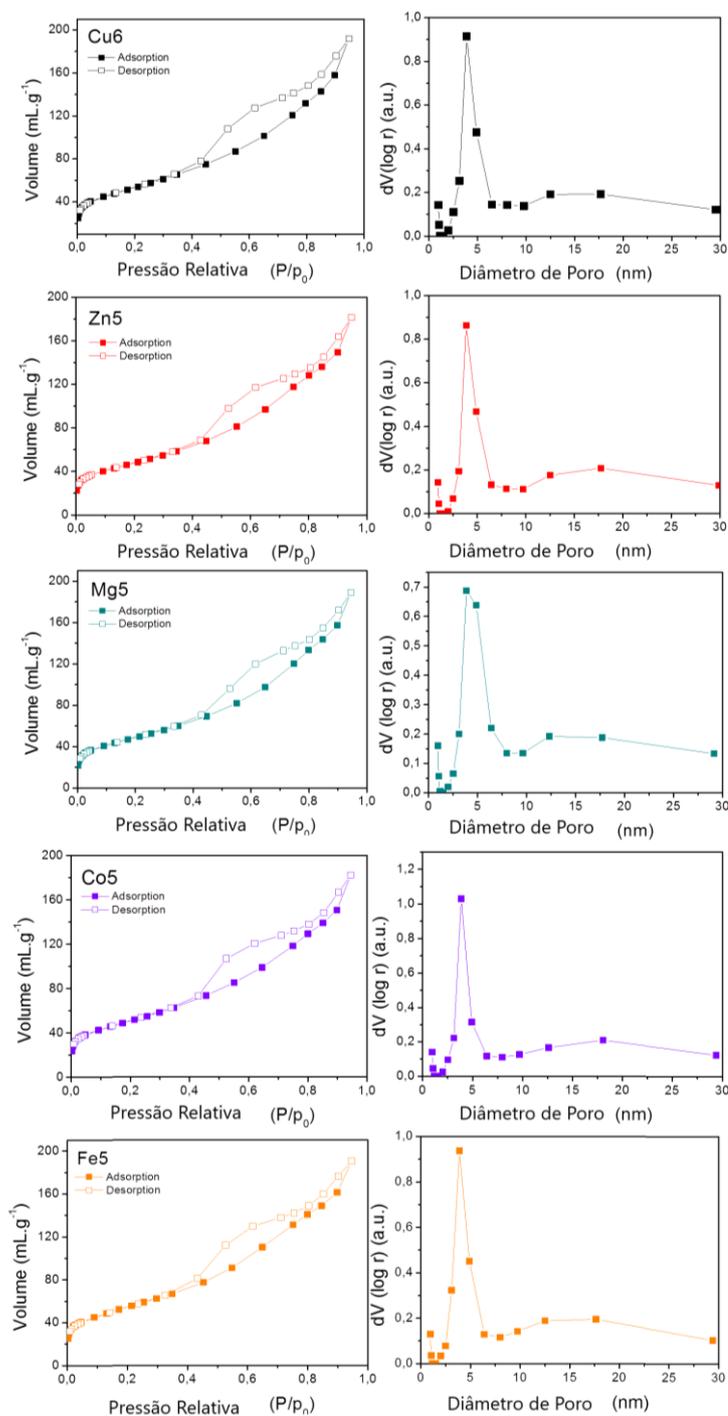


Figura A4: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e diâmetro de poro.