



## DECOMPOSIÇÃO DO METANO SOBRE CATALISADORES Co-Al MODIFICADOS COM COBRE

Cicero Coelho de Escobar<sup>1</sup>, Oscar W. Perez-Lopez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)  
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,  
E-MAIL: {cicero, perez}@enq.ufrgs.br

**Resumo:** Uma série de catalisadores Co-Al co-precipitados modificados com cobre foram preparados e avaliados na reação de decomposição catalítica do metano para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono. Foram testados diferentes razões molares de Co/Cu e dos metais  $M^{+2}/M^{+3}$ . Os catalisadores foram caracterizados por medidas de área específica ( $S_{BET}$ ), TPR- $H_2$ , e DRX. O carbono produzido na reação foi caracterizado por TPO, MEV e DRX. Os ensaios de atividade foram conduzidos em reator tubular de leito fixo, carga de 100 mg, em temperaturas entre 500 e 750°C, utilizando-se uma razão molar  $N_2/CH_4$  igual a 9 na alimentação. Também foram realizados testes com temperatura fixa a 500°C. Constatou-se uma forte influência sobre a redutibilidade de óxidos de cobalto na presença de Cu. Este metal diminui fortemente a temperatura de redução do  $CoAl_2O_4$  devido a um efeito sinérgico entre Cu e Co. Os resultados dos testes catalíticos indicam que a atividade é menor para os catalisadores que contém maior porcentagem molar de cobre. O carbono produzido foi principalmente na forma de nanotubos de paredes simples.

**Palavras-chave:** metano; produção de hidrogênio; nanotubos de carbono; decomposição catalítica.

### 1. Introdução

A necessidade de combustíveis em substituição ao petróleo e redução de emissões de gases do efeito estufa tem levado à busca de novas fontes energéticas. Portanto, o uso do hidrogênio como combustível é promissor (PENNER, 2006; AMIN *et al*, 2011) porque, além de possuir um elevado poder energético (121.000 kJ/Kg), produz somente água como resíduo. Industrialmente, o hidrogênio é obtido por reforma a vapor do gás natural, produzindo uma mistura de  $H_2/CO$  e  $CO_2$ . Para a obtenção de hidrogênio puro é preciso posterior tratamento para remoção do monóxido de carbono (MURADOV, 2001).

A decomposição catalítica do metano ( $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ ) é uma alternativa promissora, uma vez que o hidrogênio obtido é de alta pureza, permitindo que ele seja utilizado diretamente em células a combustível (AIELLO *et al*, 2000; LI & SMITH, 2008). Além disso, não há produção de gases  $CO_x$  e, em condições especiais, o carbono formado pode ser depositado na forma de nanotubos (PEREZ-LOPEZ, 2004).

Trabalhos realizados em nosso laboratório (MOURA *et al*, 2006; PEREIRA *et al*, 2006; ZARDIN *et al*, 2007) utilizando catalisadores tipo óxidos mistos indicam que os catalisadores à base de Ni produzem nanotubos de carbono de parede múltipla, enquanto que os catalisadores à base de cobalto apresentam nanotubos de parede simples. Além disso, os catalisadores à base de cobalto sofrem desativação devido às altas taxas de reação.

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

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

### 2. Materiais e Métodos

#### 2.1 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados através do método de co-precipitação de uma solução aquosa contendo os nitratos dos metais com  $Na_2CO_3$  como agente precipitante. A precipitação ocorreu em um reator encamisado com agitação contínua, sendo alimentado por bombas dosadoras. A temperatura de 50°C e o pH de 8,0 ( $\pm 0.1$ ) foram mantidos constantes. O material precipitado foi cristalizado por 1 hora e, em seguida, submetido à lavagem com filtração à vácuo. O material resultante foi submetido a secagem em estufa a 80°C por 24 horas e posterior tratamento térmico sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético durante 6 h a 600°C.

## 2.2 Caracterização dos catalisadores e do carbono formado

A área específica das amostras foi determinada pelo método dinâmico de *B.E.T.* por adsorção de  $N_2$  em um equipamento multipropósito, equipado com um detector de condutividade térmica (*TCD*). No mesmo equipamento também foram realizadas as medidas de redução à temperatura programada (*TPR-H<sub>2</sub>*). As análises foram precedidas por pré-tratamento com  $N_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>), a 250°C por 1h. As análises foram realizadas em reator de quartzo com massa de 0,1g.

As medidas de *TPR* foram feitas utilizando uma mistura com 10% de hidrogênio em nitrogênio até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Os difratogramas de raios-X, das amostras calcinadas e após a reação foram obtidos no difratômetro Bruker D2 Phaser, com radiação Cu/K $\alpha$  para o intervalo de  $2\theta$  de 10 a 70°.

O carbono produzido foi caracterizado por Oxidação com Temperatura Programada (*TPO*) em termobalança (*SDT Q600*) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 800° e com vazão de 100 mL/min de ar sintético e através de microscopia eletrônica de varredura (*MEV*) em um equipamento Jeol, modelo JSM 6060.

### 2.3 Testes de atividade

Os testes de atividade foram realizados em um reator tubular de quartzo com 0,1 g de catalisador, 10 mL/min de metano e 90 mL/min de nitrogênio. O sistema foi aquecido a uma taxa de 10°C/min. até atingir a temperatura de reação, sob passagem da mistura reacional. O metano não reagido e o hidrogênio formado foram analisados em linha em um cromatógrafo Varian 3600CX com detector de condutividade térmica (*TCD*).

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1 Caracterizações

Foram estudados três grupos de amostras. No grupo I foi mantida fixa a razão entre os metais bivalente e trivalente ( $M^{+2}/M^{+3}$ ) e se variou a razão entre os metais bivalentes Co/Cu. No grupo II a razão Co/Cu foi mantida fixa, enquanto a razão  $M^{+2}/M^{+3}$  foi variada. Por fim, o grupo III manteve-se fixa a quantidade de cobalto, modificando-se o teor de cobre e alumínio. A composição nominal molar e os valores respectivos de área específica dessas amostras estão apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Composição nominal molar e área específica dos catalisadores.

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

Para o grupo I, observa-se que a substituição parcial de Co por Cu aumenta a área específica. Todavia, a amostra R5, com o maior teor de cobre, não segue esta tendência, apresentando um decréscimo no valor da área. Para as amostras com razão Co/Cu fixa (grupo II), o aumento da razão  $M^{+2}/M^{+3}$  provoca a diminuição do valor da área específica. Com relação ao grupo III, nota-se que o aumento no teor de Cu resulta em uma maior área.

Os difratogramas de raios-X (*DRX*) das amostras calcinadas são apresentados na Figura 1.

Todos os difratogramas mostrados na Figura 1 apresentam picos atribuídos aos óxidos  $Co_3O_4$  e/ou  $CoAl_2O_4$  nas posições  $2\theta = 36,7, 44,8, 55,8, 59,4$  e  $65,2^\circ$ . Ademais,  $CuCoO_4$  pode estar presente nas amostras, porém sua identificação é comprometida devido ao seu pico apresentar sinais característicos similares ao  $Co_3O_4$  (CESAR *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2009).

Para as amostras do grupo I (Figura 1a), a substituição parcial do cobalto por cobre resultou em diminuição da cristalinidade das amostras. Entretanto, observando o difratograma da amostra R5, esta tendência não ocorre. Contudo, os picos intensos, revelando uma amostra com maior cristalinidade, estão de acordo com o valor de área superficial (Tabela 1). Além disso, a amostra R5 apresenta picos em  $2\theta=35,5$  e  $38,8^\circ$ , atribuídos ao CuO (tenorita) (DAREZERESHKI & BAKHTIARI, 2011). Não foi possível identificar CuO nas demais amostras que possuem cobre, provavelmente devido a porcentagem molar deste metal estar abaixo do limite de detecção.

Entre as amostras do grupo II (Figura 1b) nota-se que a cristalinidade das amostras diminui com a razão  $M^{+2}/M^{+3}$  e está de acordo com a área específica apresentada na Tabela 1. Por outro lado, esta correlação

não ocorre com o grupo III (Figura 1c)

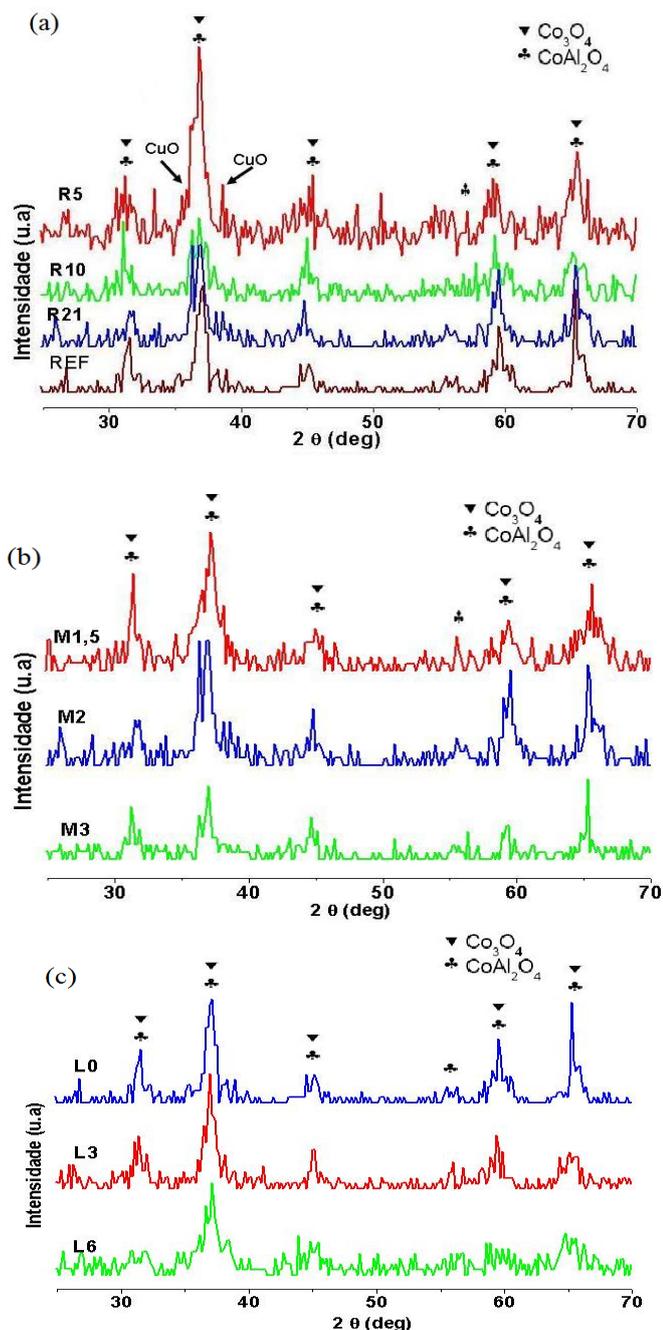


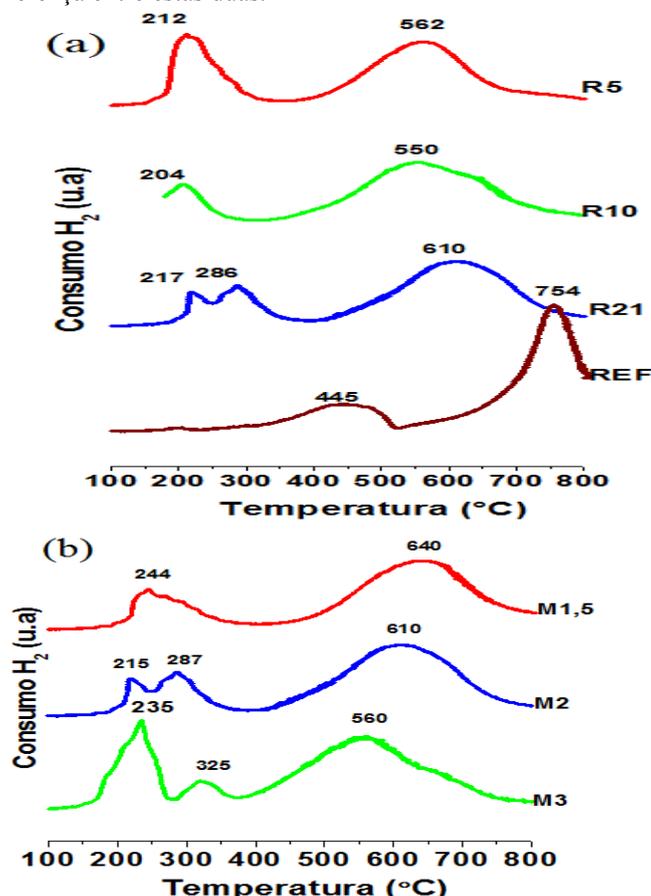
Figura 1. Difratogramas das amostras calcinadas, (a) grupo I, (b) grupo II, (c) grupo III.

A Figura 2 apresenta os perfis obtidos na análise de redução à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>). Com relação ao grupo I (Figura 2a), a amostra contendo somente cobalto e alumínio (REF) apresenta dois picos de redução. O primeiro, em temperaturas inferiores, é correspondente à redução do óxido de cobalto segregado (cobalto bulk). Uma vez que o CoO não foi observado na análise de DRX (Figura 1a), a redução deste óxido provavelmente ocorre em dois passos sucessivos:  $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$  (RIBET *et al.*, 1999), e a correspondente redução destes óxidos, ambos em torno de 445°C, são indistinguíveis na Figura 2a. O segundo pico é correspondente à redução do óxido misto de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), em 754°C (RIBET *et al.*, 1999). Este comportamento está de acordo com a literatura,

pois é consenso que os óxidos de cobalto são mais estáveis e, dessa forma, mais difíceis de serem reduzidos (BENITO *et al.*, 2009; ZARDIN *et al.*, 2007). Para as demais amostras com cobre, a substituição parcial de Co por Cu provoca o deslocamento do pico de redução do  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  para temperaturas mais baixas, em torno de 100 a 200°C inferiores. Este comportamento pode ser atribuído a uma forte interação entre o cobre e o cobalto (FIERRO *et al.*, 2000; HERMES *et al.*, 2011). Este decréscimo na temperatura de redução também é consistente com a presença do  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , uma vez que a redução desta fase ocorre em temperaturas menores (FIERRO *et al.*, 2000). Observa-se, ainda, que as amostras com cobre possuem outro pico de redução em temperaturas menores, em torno de 210°C, relativo à redução do CuO e, para a mostra R21, um outro pico relativo à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

O perfil de TPR das amostras do grupo II (Figura 2b) mostra que conforme a razão  $\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$  aumenta, o pico de redução relativo ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  é deslocado para temperaturas menores; portanto, em concordância com o argumento da forte interação existente entre o cobre e o cobalto. A amostra M3 apresentou outros dois picos de reduções, em 235 e 326°C, que podem ser atribuídos à redução CuO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Observa-se que conforme diminui a razão de  $\text{M}^{+2}/\text{M}^{+3}$  ocorre a junção da redução destes dois óxidos (CuO e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

No grupo III, também é possível observar o deslocamento do pico de redução relativo ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , para temperaturas menores para as amostras que apresentam cobre (L3 e L6); contudo, não se observa diferença entre estas duas.



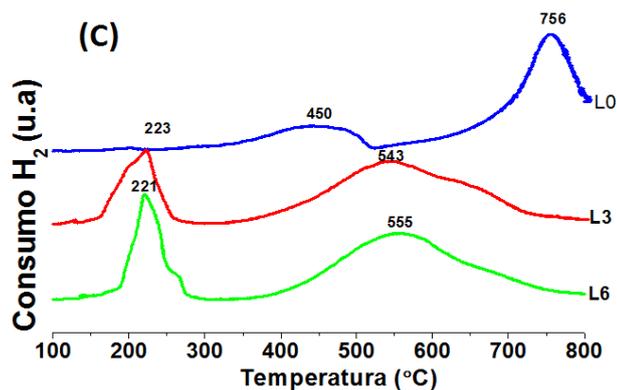


Figura 2. Perfis de TPR-H<sub>2</sub> das amostras, (a) grupo I, (b) grupo II, (c) grupo III.

### 3.2 Testes de atividade

As atividades das diferentes amostras estão mostradas na Figura 3.

A Figura 3a apresenta a conversão do metano, em diferentes temperaturas, para o grupo I de amostras. Nota-se que até 600°C todas as amostras apresentaram atividade crescente. A despeito de apresentar baixa área específica, a amostra REF foi a que apresentou maior atividade entre 600 e 650°C. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de nas temperaturas iniciais, o catalisador está sendo reduzido à sua forma metálica pelo metano. O perfil de TPR (Figura 2a) mostra que em torno de 600°C ocorre a redução das amostras com cobre. A amostra REF (sem cobre), pelo fato de apresentar um pico de redução em torno de 750°C, mantém a atividade por um intervalo de temperatura maior. A partir de 600°C, nota-se o efeito negativo na atividade catalítica em virtude da substituição parcial do cobalto por cobre.

A Figura 3b apresenta a atividade das amostras para o grupo II. Abaixo de 600°C nota-se um aumento na atividade conforme aumenta a razão  $M^{+2}/M^{+3}$ . Acima de 600°C, a desativação da amostra M3 é mais acentuada. Este resultado está de acordo com o resultado de TPR (Figura 2b), pois, dentre as amostras deste grupo, observa-se que em 560°C esta amostra apresenta sua fase metálica ativa e, dessa forma, não possui atividade catalítica significativa em temperaturas maiores. Além disso, o perfil de atividade da amostra M3 indica que uma maior razão dos cátions  $M^{+2}/M^{+3}$ , ou seja, maior interação dos cátions bivalentes tenha efeito negativo na conversão do metano. Constata-se, ainda, que o desempenho catalítico das amostras M1,5 e M2 podem ser relacionadas ao fato de terem as maiores áreas específicas desse grupo (Tabela 1).

A atividade das amostras do grupo III é apresentada na Figura 3c. Apesar da forte interação entre os metais bivalente (como discutido na análise de TPR) presente na amostra L6, a atividade catalítica apresenta os maiores valores de atividade somente até 550°C, provavelmente porque apresenta o maior valor de área específica (Tabela 1). Comparando com a amostra L3, o comportamento da amostra L6 não pode ser justificado satisfatoriamente pela análise de TPR (Figura 2c), uma vez que ambas apresentaram perfis semelhantes. Contudo, a baixa cristalinidade (Figura 1c) fornece um indicativo para a baixa atividade apresentada pela amostra L6.

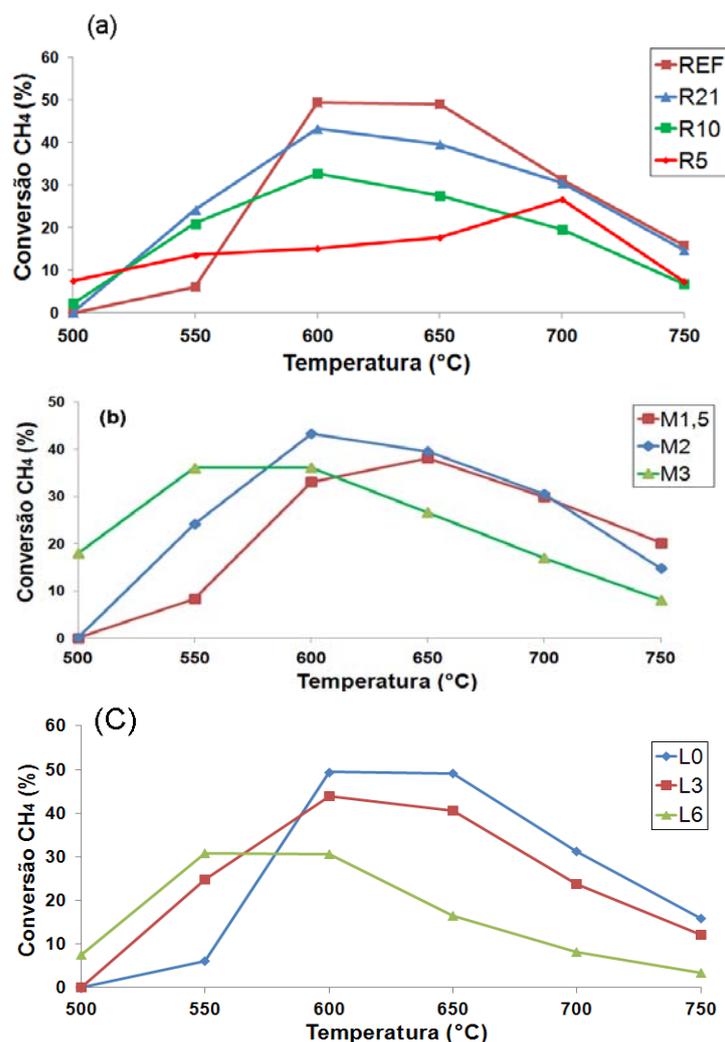


Figura 3. Atividade das amostras, (a) grupo I, (b) grupo II, (c) grupo III.

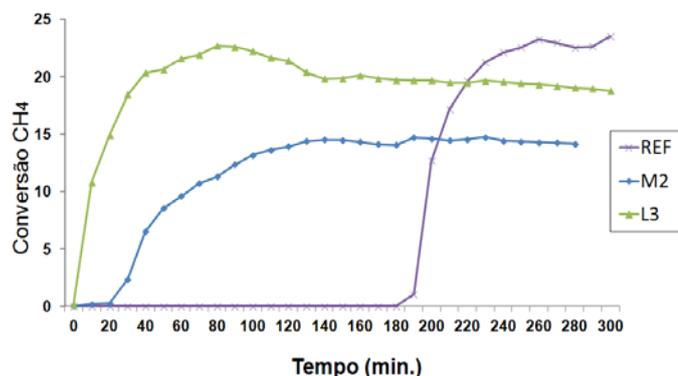
A desativação das amostras nos testes catalíticos (Figura 3) pode estar relacionada à sinterização ou ao encapsulamento do catalisador devido à deposição de carbono formado durante a reação. Alguns trabalhos também citam as mesmas causas de desativação (HERMES et al, 2011; MACHADO, 2007; MOURA et al, 2006).

Como mostrado na Figura 2a, um pequeno aumento na porcentagem molar de cobre é suficiente para diminuir a temperatura de redução da amostra, ou seja, é possível atingir a fase metálica do metal ativo em temperaturas inferiores.

O teste com temperatura constante (500°C) é apresentado na Figura 4 para as amostras REF, M2 e L3.

O comportamento da conversão destas amostras pode ser explicado, sobretudo, pela maneira como ocorre a ativação do catalisador. Uma vez que as amostras são auto-ativadas pela passagem do metano no leito catalítico, fica evidente que a atividade das amostras M2 e L3 deve-se à facilidade com que estas amostras são ativadas. A amostra REF não apresenta atividade antes de 180 minutos de reação; contudo, este comportamento é compatível com o perfil de TPR (Figura 2a e 2c), uma vez

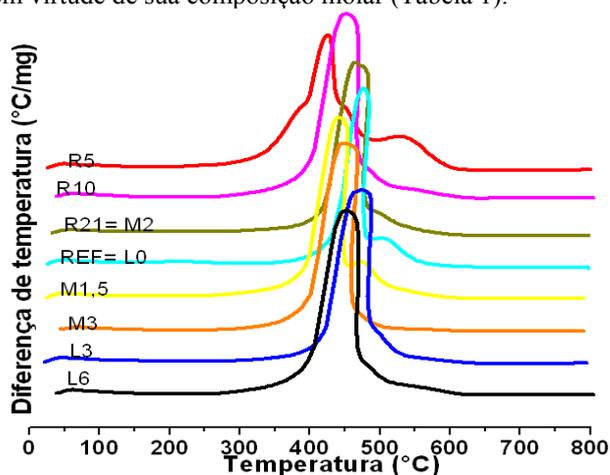
que a redução de seus óxidos ocorre em temperaturas mais elevadas.



**Figura 4.** Atividade das amostras REF, M2 e L3 a 500°C (M2=R21).

### 3.2 Caracterizações do carbono formado

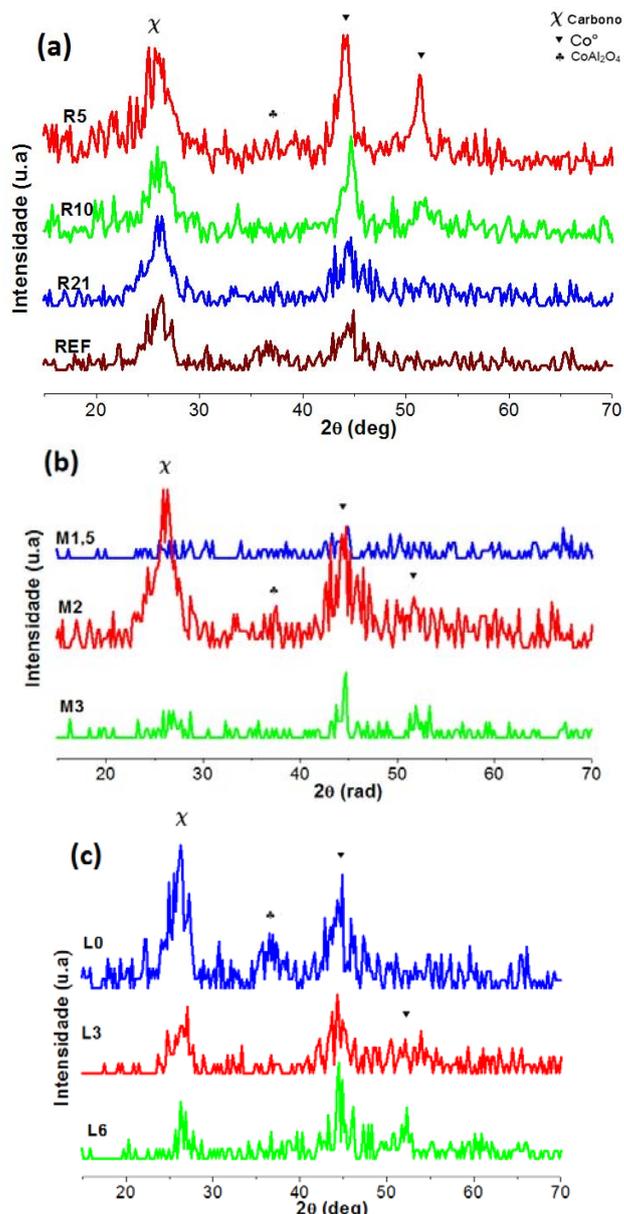
A Figura 5 apresenta os picos de oxidação de carbono produzido na reação. As amostras R10, M1,5, M3 e L6 apresentaram um pico de oxidação na faixa de temperatura entre 410 a 450°C. De acordo com trabalhos encontrados na literatura (HERRERA & RESASCO, 2003; KITIYANAN *et al*, 2000), esta faixa pode ser relacionada com a formação de nanotubos de carbono de parede simples. As amostras R21, REF e L3 apresentaram pico de oxidação em torno de 470°C, o qual pode ser atribuído a nanotubos cujas paredes têm mais de uma camada. A amostra R5, no entanto, obteve um perfil diferente, com o pico em 420°C. Provavelmente este pico esteja relacionado principalmente com a presença de carbono amorfo. Conforme discutido por HERMES *et al* (2011), a produção de carbono amorfo pode ser atribuído devido a presença da liga Cu-Co, provavelmente significativa para esta amostra em virtude de sua composição molar (Tabela 1).



**Figura 5.** Diferença de temperatura durante a oxidação com temperatura programada (TPO).

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras desativadas são mostrados na figura 6. O pico de difração em  $2\theta=26^\circ$  corresponde ao carbono formado. Também é possível observar um pico relativo ao  $\text{Co}^\circ$ , formado durante a redução com metano no reator, em  $2\theta=44,2^\circ$  e  $52,3^\circ$ . Além disso, em algumas amostras é possível observar um pico em  $2\theta=37^\circ$  relativo ao  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Conforme mostrado na Figura 6a, dentre as amostras do grupo I, a R5 apresentou o pico mais intenso em  $2\theta=26^\circ$ . A amostra REF apresentou o pico menos intenso em  $2\theta=26^\circ$ . Para o grupo II (Figura 6b), constata-se que a amostra M2 obteve o maior pico referente ao carbono. A amostra M3 obteve picos mais intensos tanto para formação de carbono como para o cobalto metálico, o que prejudica atribuir a baixa atividade catalítica desta amostra somente em função do carbono formado. Para o grupo III (Figura 6c), a amostra L0 apresentou o pico mais intenso em  $2\theta=26^\circ$ , o que, provavelmente, está relacionado com a maior formação de carbono desta amostra, conforme visto na Figura 3c.



**Figura 6.** Difratogramas das amostras desativadas, (a) grupo I, (b) grupo II, (c) grupo III.

A Figura 7 apresenta a micrografia eletrônica de varredura (MEV) de algumas amostras (R21, L3 e L6) relativos aos testes realizados em diferentes temperaturas.

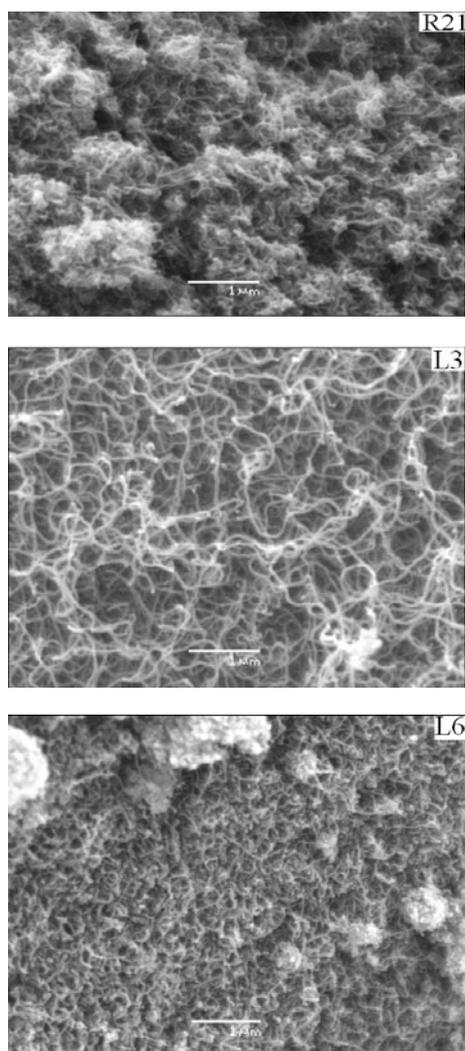


Figura 7 MEV das amostras R21, L3 e L6(20kV, 20000 X).

Através da Figura 7 constata-se que em todas as amostras houve formação de filamentos. A amostra R21 apresentou nanotubos curtos, porém com diâmetros variados. As amostras L3 e L6 apresentaram nanotubos com diâmetros mais uniformes, sendo que a última com diâmetros menores que a primeira. Segundo DUPUIS (2005) um dos fatores que determinam o diâmetro dos nanotubos é tamanho da partícula do metal catalisador. Ademais, a amostra L6 aparenta ter produzido menos filamentos que a amostra L3, sendo, portanto, reflexo de seu baixo desempenho catalítico (Figura 3c).

#### 4. Conclusões

Para o grupo I de amostras, a substituição parcial de Co por Cu aumentou a área específica, com exceção da amostra R5; para o grupo II, o aumento da razão  $M^{+2}/M^{+3}$  diminuiu o valor da área específica; para o grupo III o aumento no teor de Cu resultou em uma maior área.

A análise XRD permitiu identificar a presença de  $Co_3O_4$  e do  $CoAl_2O_4$  em todas as amostras calcinadas. A cristalinidade apresentada pela amostra R5 está de acordo com a sua baixa área superficial (grupo I).

O perfil de TPR-H2 para a amostra REF mostra dois picos correspondentes à redução do  $Co_3O_4$  e  $CoAl_2O_4$ . Dentre as amostras do grupo I, a substituição parcial de cobalto por cobre resulta em um deslocamento do pico

relativo à redução do  $CoAl_2O_4$  para temperaturas menores. Este deslocamento é devido a um efeito sinérgico entre Cu e Co. Com relação ao grupo II, conforme a razão  $M^{+2}/M^{+3}$  aumenta, o pico de redução relativo ao  $CoAl_2O_4$  é deslocado para temperaturas menores; evidenciando, novamente, o argumento da forte interação existente com os cátions bivalentes ( $Co^{+2}$  e  $Cu^{+2}$ ). No grupo III, também é possível observar o deslocamento do pico de redução, relativo ao  $CoAl_2O_4$  para temperaturas inferiores nas amostras que apresentam cobre.

Com relação aos testes de atividade, dentre as amostras do grupo I, a amostra REF (sem cobre), manteve sua atividade por um intervalo de temperatura maior, refletindo o perfil de TPR. A amostra R21 obteve desempenho comparável à amostra REF, o que pode ser uma vantagem, pois a redução dos óxidos da amostra com cobre ocorre em temperaturas inferiores. Dentre as amostras de grupo II, foi possível observar o efeito negativo da interação dos cátions bivalentes, como evidente na amostra M3. O mesmo foi constatado no grupo III com relação a amostra L6; contudo, a amostra L3 obteve desempenho comparável à amostra sem cobre (L0). Com relação ao teste isotérmico, a amostra L3 foi promissora, pois mostrou maior atividade catalítica no início da reação, mantendo-se relativamente constante no período final.

As análises de TPO, MEV e DRX das amostras desativadas permitem concluir que houve formação de nanotubos de carbono de parede simples.

#### 5. Próximas Etapas

Para continuação deste estudo, pretende-se: realizar as análises de MEV das amostras restantes, com intuito de compreender melhor a desativação dos catalisadores; realizar testes com temperatura constante mais elevada ( $550^{\circ}C$ ) e realizar testes, com as amostras mais promissoras, com redução prévia de hidrogênio. Além disso, há outro grupo de amostras sendo estudado, o qual os testes de caracterizações estão sendo finalizados.

#### 6. Agradecimentos

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo auxílio financeiro.

#### 7. Referências

- AIELLO, R., FISCUS, J. E., LOYE, H., AMIRIDIS, M. D. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>: catalyst deactivation and regeneration. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 227-234, 2000.
- AMIN, A.M.; CROISSET, E.; EPLING, W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.2904-3935, 2011.

- BENITO, R., HERRERO, M.; LABAJOS, F.M.; RIVES V.; ROYO, C.; LATORRE, N.; MONZON, A. Production of carbon nanotubes from methane Use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 455-462, 2009.
- CESAR, D.V.; PEREZ, C.A.; SALIM, V.M.M.; SCHMAL, M. Stability and selectivity of bimetallic Cu-Co/SiO<sub>2</sub> catalysts for cyclohexanol dehydrogenation. *Catalysis Letters*, v.176, p. 205-212, 1999.
- DAREZERESHKI, E.; BAKHTIARI, F. A novel technique to synthesis of tenorite (CuO) nanoparticles from low concentration CuSO<sub>4</sub> solution. *Min. Metall. Sect. B-Metall.*, v. 47, p. 73-78, 2011.
- DUPUIS, A. The catalyst in the CCVD of carbonnanotubes: a review. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 929-961, 2005.
- FIERRO, G., JACONO, L.M.; INVERSI, M.; DRAGONE, R., PORTA, P. TPR and XPS study of cobalt-copper mixed oxide catalysts: evidenco of a strong Co-Cu interaction. *Topic in Catalysis*, v.10, p. 39-48, 2000.
- HERRERA, J. E.; RESASCO, D. E. In situ TPO/Raman to characterize singlewalled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, v. 376, p. 302-309, 2003.
- HERMES, A.H.; LANZARIN, M.A.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Catalytic Decomposition of Methane Over M-Co-Al Catalysts. *Catalysis letters*, v.141, p. 1018-1025, 2011.
- LI, D.; LIU, X.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; WAN, H. Cobalt and Copper Composite Oxides as Efficient Catalysts for Preferential Oxidation of CO in H<sub>2</sub>-Rich Stream. *Catalysis letters*, v. 127, p. 377-385, 2009.
- LI, J., SMITH K. J. Methane decomposition and catalyst regeneration in a cyclic mode over supported Co and Ni catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 349, p. 116-124, 2008.
- MACHADO, T. E. *Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: Taxa de reação e regeneração do catalisador*. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, Rs, Brasil, 2007.
- MOURA, S.M.; LANZARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Estudo dos parâmetros de operação na obtenção de nanotubos de carbono em reator de leito. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2006, SANTOS, Anais.
- MURADOV, N. Z. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. *Catalysis Communications*, v. 2, p. 89-94, 2001
- PENNER, S.S.M. Steps toward the hydrogen economy. *Energy*, v. 31, p. 33-43, 2006.
- PEREIRA, F.; LAUXEN, F.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Decomposição Catalítica do Metano para a produção de Hidrogênio: Comparação entre o desempenho de catalisadores coprecipitados e suportados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 16., 2006, Santos, Anais
- PEREZ-LOPEZ, O.W.; SENGER, A. Estudo da produção de hidrogênio de alta pureza a partir da decomposição catalítica do metano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 15., 2004, Curitiba, Anais.
- RIBET, S., TICHIT, D., COQ B., DUCOURANT, B., MORATO, F. Synthesis and activation of Co-Mg-Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, v.142, p. 382-392, 1999.
- KITIYANAN, B., ALVAREZ, W. E., HARWELL, J. H., RESASCO, D. E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. *Chemical Physics Letters*, v. 317, p.497-503, 2000
- ZARDIN, L.G.; LANZARIN, M.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Obtenção de hidrogênio através da decomposição do metano sobre catalisadores Fe-Al e Co-Al. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 14., 2007, Porto de Galinhas, Anais.
- ZARDIN, L. G., LANZARIN, M. A., PEREZ-LOPEZ, O. W. Nanotubos de carbono a partir da decomposição catalítica do metano sobre catalisadores coprecipitados e suportados a base de Fe, Co e Al. In: XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE Anais, 2007.