



## HIDROGÊNIO E NANOTUBOS DE CARBONO VIA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO

Natanael Augusto Hermes<sup>1</sup>, Marla A. Lasarin<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: {natan, marla, perez}@enq.ufrgs.br

**Resumo:** Neste trabalho, foram testados catalisadores à base de Co-Al quanto ao seu desempenho na reação de decomposição do metano. Foram estudados catalisadores com diferentes proporções de cobalto e alumínio, bem como com a adição de outros metais (Mg, Ni, Zn, Mo e Cu). Para o catalisador que apresentou os melhores resultados, foram feitos testes em diferentes temperaturas e condições reacionais. Os catalisadores foram obtidos pelo método da co-precipitação contínua. As reações foram conduzidas em uma termobalança operando como reator diferencial, com 10mg de catalisador. A faixa de temperatura analisada foi de 500-750°C. Os melhores resultados em termos de atividade e estabilidade foram obtidos para o catalisador Co66Al33 (%mol). Para este catalisador, observou-se que a taxa de produção de hidrogênio aumenta até 700°C, sofrendo redução para temperaturas mais altas. No intervalo de temperatura testado, o catalisador apresentou melhores resultados quando é pré-ativado, exceto a 650°C, onde amostras com e sem pré-tratamento tiveram desempenhos semelhantes. A caracterização do carbono depositado mostrou que este se encontra na forma de nanotubos de parede simples.

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

### 1. Introdução

A humanidade demonstra estar cada vez mais preocupada com os impactos ambientais causados pelo uso de combustíveis fósseis, como o petróleo, e o que tem motivado a busca por fontes de energia menos poluentes. Nesse contexto, o hidrogênio desponta como uma alternativa bastante promissora, pois seu uso como combustível gera apenas água como resíduo. A forma mais eficiente para o emprego de hidrogênio é em células a combustível, pois a energia química das moléculas é transformada diretamente em eletricidade (FAGHRI & GUO, 2005). Industrialmente, o hidrogênio é obtido pela reforma a vapor do gás natural, produzindo uma mistura de H<sub>2</sub>/CO e CO<sub>2</sub>. Entretanto, para uso em células a combustível tipo PEM (*Proton Exchange Membrane*), é necessário que o hidrogênio alimentado seja isento de CO, pois este envenena o eletrodo de platina (VENUGOPAL *et al.*, 2007). A decomposição catalítica do metano (DCM) apresenta-se como um método alternativo para produção de hidrogênio pois, ao contrário das rotas tradicionais, não são produzidos gases CO<sub>x</sub>, apenas hidrogênio e carbono sólido. Sendo assim, não são necessários etapas adicionais para remoção dos óxidos de carbono, permitindo que o hidrogênio seja utilizado diretamente em células PEM (LI & SMITH, 2008).

A reação de decomposição catalítica do metano (CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>) é moderadamente endotérmica (ΔH<sub>298</sub> = 75.6 kJ/mol) e o uso de catalisadores diminui consideravelmente a temperatura de reação. Os metais mais empregados como catalisadores são os de transição,

como Ni, Co, Fe (KONIECZNY *et al.*, 2008). A habilidade destes metais para catalisar este tipo de reação está ligada ao fato de possuírem orbitais “d” não-preenchidos e, por esta razão, são capazes de interagir com as moléculas de metano, desestabilizando-as (DUPUIS, 2005). Além disso, a estequiometria indica aumento no número de moles, acarretando num aumento de volume, fazendo com que a reação seja preferencialmente executada sob baixas pressões, usualmente à pressão atmosférica, como nos estudos de ASHOK *et al.*, 2008.

Com o progresso da reação, o catalisador perde atividade devido à deposição de carbono. No entanto, estudos de PEREZ-LOPEZ, 2008 e de INOUE *et al.*, 2008 mostraram que o carbono deposita-se na forma de nanotubos. Trata-se de uma forma alotrópica do carbono constituída por lâminas de grafeno enroladas, com diâmetros na ordem do nanômetro. Este material possui extraordinárias propriedades mecânicas e elétricas, tendo aplicações em ramos como eletrônica, polímeros e materiais compósitos (AMICO *et al.*, 2008). O número de camadas que constituem o nanotubo (parede simples ou múltipla) tem influencia direta em suas propriedades. Dentre os métodos para obtenção de nanotubos, a decomposição catalítica do metano se destaca pelo baixo custo e por ser mais eficiente para aplicações em larga escala (INOUE *et al.*, 2008).

Neste trabalho, estuda-se o desempenho de catalisadores a base de Co-Al na reação de decomposição do metano, visando à produção simultânea de hidrogênio e

nanotubos de carbono.

## 2. Materiais e Métodos

### 2.1. Catalisadores

Os catalisadores foram preparados por coprecipitação contínua, a partir de soluções dos nitratos dos metais, usando uma solução de carbonato de sódio como precipitante. A coprecipitação foi feita em reator CSTR encamisado, no qual as soluções eram continuamente adicionadas com auxílio de bombas peristálticas. A temperatura era mantida constante em 50°C e o pH em 8. O precipitado recolhido foi levado para cristalização, a 50°C sob agitação constante, por 1h. O material cristalizado foi lavado sob filtração a vácuo e posto para secar em estufa a 80°C, durante 24h. O material seco foi moído e peneirado até a granulometria de interesse. Por fim, o catalisador foi calcinado a 600°C durante 6h, com ar sintético a uma vazão de 50ml/min.

### 2.2. Ensaios de atividade

Os ensaios de atividade foram realizados em uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600). Nesse equipamento, a reação é monitorada pelo aumento de massa do catalisador. Este aumento de massa está diretamente relacionado à quantidade de metano reagida, pois para cada mol de metano que reage, um mol de carbono deposita-se sobre o catalisador, resultando em um aumento de massa, que é medido e registrado pelo equipamento. Com isso, é gerada uma curva que representa o aumento de massa com o tempo. Também pode-se relacionar a taxa de reação com a inclinação das curvas.

Foram realizados testes com temperatura constante e com variação de temperatura a uma taxa constante. Antes da reação, era feito pré-tratamento do catalisador (ativação), com 10ml/min de H<sub>2</sub> em 90ml/min de N<sub>2</sub>, aquecendo-se até 700°C a 10°C/min e mantendo-se a 700°C por 1h. Após esse período, eram ajustadas a temperatura e a alimentação para as condições da reação. Nos testes a temperatura constante, o forno era aquecido a 10°C/min até a temperatura de reação, quando era iniciada a alimentação do reagente, mantendo-se então, nesta temperatura por um período pré-determinado. Nos testes com rampa de aquecimento, os reagentes eram alimentados quando a temperatura do forno atingia 500°C, quando então se aquecia o forno até 750 °C a uma taxa de 2°C/min. Nos testes sem pré-tratamento (autoativação) o reagente era alimentado desde o aquecimento. A alimentação era composta por metano diluído em nitrogênio na proporção CH<sub>4</sub>:N<sub>2</sub> igual a 1:99ml/min. A vazão dos gases foi controlada por controladores de fluxo de massa. A massa de catalisador utilizada nos testes foi de 10mg.

### 2.3. Caracterização

O catalisador foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA) e por redução a temperatura programada (TPR). Ambas foram também realizadas em termobalança. A TGA foi feita com ar sintético a 100ml/min, até 800°C, com aquecimento de 10°C/min. A TPR foi feita com 10ml/min de H<sub>2</sub> e 90ml/min de N<sub>2</sub>, até 900°C, com aquecimento de 10°C/min.

Os nanotubos de carbono foram caracterizados por oxidação a temperatura programada (TPO) e por imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises de TPO foram feitas em termobalança, usando ar sintético a 100ml/min, até 750°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As imagens foram obtidas em microscópio JEOL-6060 com as amostras previamente metalizadas com ouro.

## 3. Resultados e Discussões

### 3.1. Produção de hidrogênio

Nos testes realizados em termobalança, a produção de hidrogênio é acompanhada de forma indireta, pois de acordo com a estequiometria da reação (CH<sub>4</sub> → C + 2H<sub>2</sub>), para cada mol de carbono depositado sobre o catalisador, são produzidos dois mols de hidrogênio. Os ensaios foram realizados com pré-ativação do catalisador.

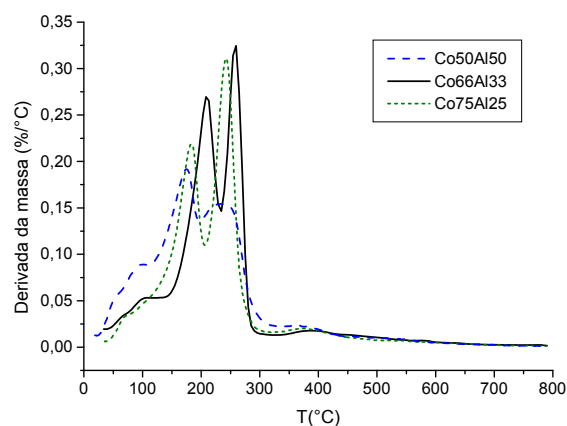
#### 3.1.1. Catalisadores contendo somente Co e Al

Foram preparados catalisadores com três diferentes proporções de Co e Al. A nomenclatura dos catalisadores foi adotada em função da porcentagem molar de cada metal. Os detalhes encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Catalisadores somente à base de cobalto e alumínio

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

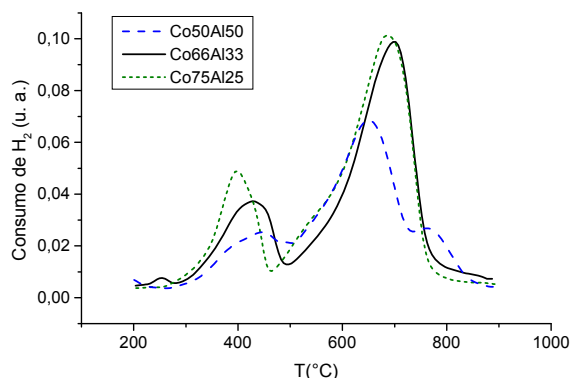
A análise termogravimétrica para as três amostras da Tabela 1 é apresentada na Figura 1.



**Figura 1.** TGA dos catalisadores somente à base de cobalto e alumínio

Para as três amostras ocorrem dois picos de perda de massa. Observa-se também um pequeno pico, em torno de 400°C e as amostras continuam perdendo massa, porém de forma mais suave, até por volta de 600°C. Estes resultados mostram que a temperatura adotada para calcinação (600°C) é satisfatória.

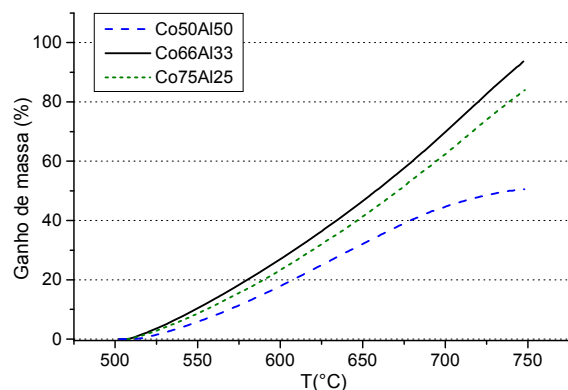
A Figura 2 apresenta as curvas de TPR para os três catalisadores anteriormente apresentados.



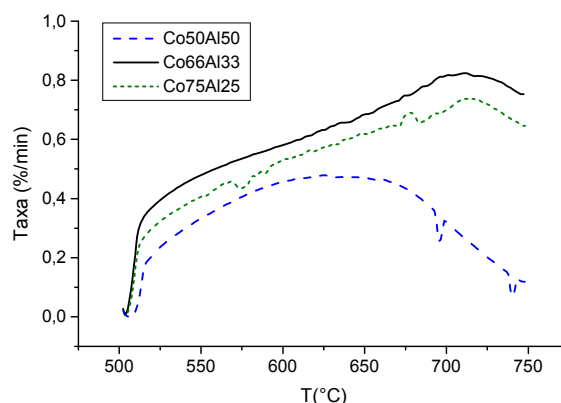
**Figura 2.** TPR dos catalisadores calcinados contendo somente cobalto e alumínio

Observa-se que ocorreram dois picos relativos à redução dos óxidos metálicos. Os picos para os catalisadores Co66Al33 e Co75Al25 mostraram-se bem definidos, além de indicarem maior consumo de hidrogênio, se comparados ao catalisador Co50Al50. Cada pico corresponde à redução de um determinado óxido. O primeiro, que ocorre em torno de 400°C, corresponde à redução do CoO. Já o segundo, que ocorre em torno de 700°C, corresponde à redução do óxido misto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), que é mais estável, portanto mais difícil de ser reduzido a  $\text{Co}^0$  (BENITO, *et al.*, 2008). O catalisador Co50Al50 chega a apresentar um terceiro pico a 765°C. Baseando-se nestas informações, determinou-se que a temperatura de redução usada nos testes seria 700°C.

As Figuras 3 e 4 referem-se aos testes de atividade com rampa de aquecimento de 2°C/min, de 500°C a 750°C, para os catalisadores contendo somente Co e Al.



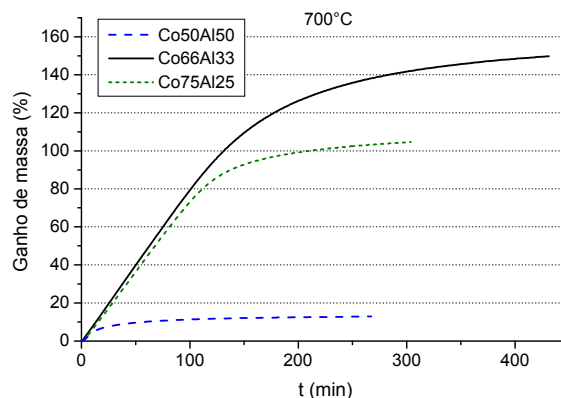
**Figura 3.** Desempenho dos catalisadores contendo somente Co e Al, para reação entre 500°C e 750°C



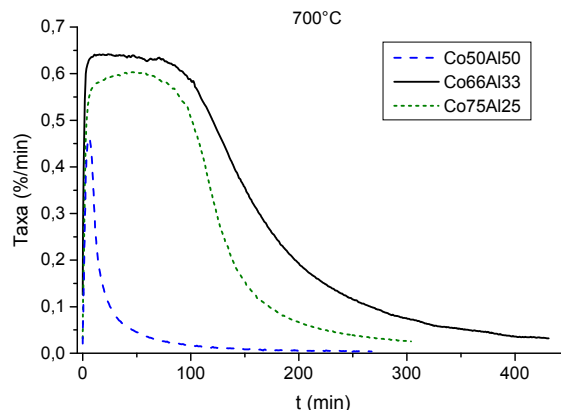
**Figura 4.** Taxa de aumento de massa para reações entre 500°C e 750°C, com catalisadores contendo somente Co e Al

Observando a Figura 3, nota-se que o aumento de massa (e conseqüentemente a produção de hidrogênio) foi maior para o catalisador Co66Al33 em toda a faixa de temperatura varrida (a porcentagem foi calculada sobre a massa que o catalisador tinha ao início do teste). Quando se analisa a taxa de reação (Figura 4), percebe-se que houve queda na atividade, a partir de 700°C para catalisadores Co66Al33 e Co75Al25, e a partir de 650°C para a amostra Co50Al50. A taxa de produção de hidrogênio é maior para o catalisador Co66Al33 em toda a faixa.

A fim de avaliar a estabilidade dessas amostras em condições mais severas, foram feitos testes à temperatura constante (700°C). Os resultados podem ser vistos nas Figuras 5 e 6.



**Figura 5.** Desempenho dos catalisadores contendo somente Co e Al, para reação a 700°C



**Figura 6.** Taxa de aumento de massa para reação a 700°C, com catalisadores contendo somente Co e Al

Analisando a Figura 5, percebe-se novamente que o catalisador Co66Al33 é o que apresenta melhor desempenho. Também é o que atinge maiores taxas de reação, como pode ser visto na Figura 6, além de a perda de atividade ocorrer de forma mais gradual. Em suma, o catalisador Co66Al33 apresenta maior estabilidade que os demais. O fraco desempenho do catalisador Co50Al50 pode ser devido à temperatura de redução empregada (700°C), sendo que o último pico de redução desta amostra ocorre a 650°C

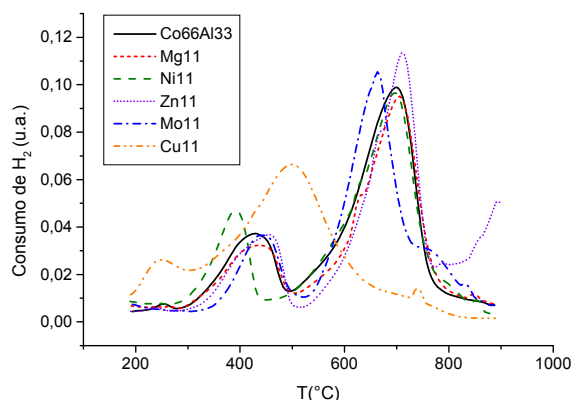
### 3.1.2. Influência de um terceiro metal

Foram avaliadas amostras contendo um terceiro metal. Para isso, substituiu-se parte do teor de cobalto por outro metal. Os metais adicionados e a nomenclatura dos catalisadores encontram-se na Tabela 2.

**Tabela 2.** Catalisadores com adição de um terceiro metal

Catalisador	Metal (%mol)	Co (%mol)	Al (%mol)
Co66Al33	-	66,66	33,33
Mg11	11,11	55,55	33,33
Ni11	11,11	55,55	33,33
Zn11	11,11	55,55	33,33
Mo11	11,11	55,55	33,33
Cu11	11,11	55,55	33,33

As análises de TPR dos catalisadores aparecem na Figura 7.

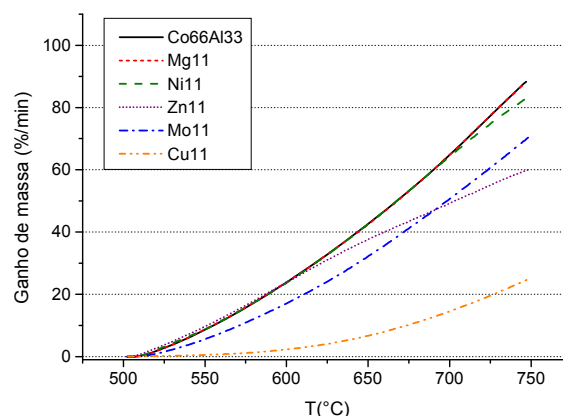


**Figura 7.** TPR dos catalisadores com adição de um terceiro metal, comparados com o de referência Co66Al33

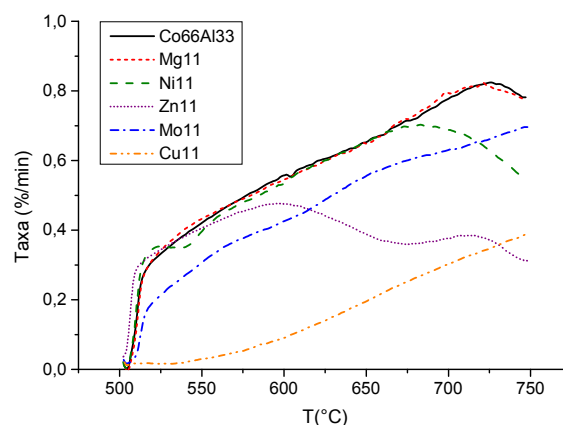
Observa-se na Figura 7, que para as amostras contendo Zn, Mo e Cu, o pico de redução do óxido misto está deslocado em relação à amostra de referência Co66Al33. É importante notar também, que as amostras contendo Mg e Ni tiveram seus picos de redução do óxido misto mais próximos do pico da amostra de referência, inclusive indicando um consumo equivalente de hidrogênio.

Para esta série de catalisadores também foram feitos ensaios de atividade entre 500°C a 750°C com rampa de aquecimento de 2°C/min. Este tipo de teste permite fazer uma avaliação da taxa de reação em diferentes temperaturas. Os resultados são apresentados nas Figuras 8 e 9. Observando a Figura 8, nota-se claramente que as

amostras contendo Mg e Ni apresentam maiores produções de hidrogênio, tendo inclusive comportamento semelhante à amostra de referência (Co66Al33). Através da Figura 9, pode-se observar que, assim como o Co66Al33, o catalisador contendo Mg perde atividade a partir de 700°C. Já o catalisador contendo Ni, começa a desativar a partir de 675°C.



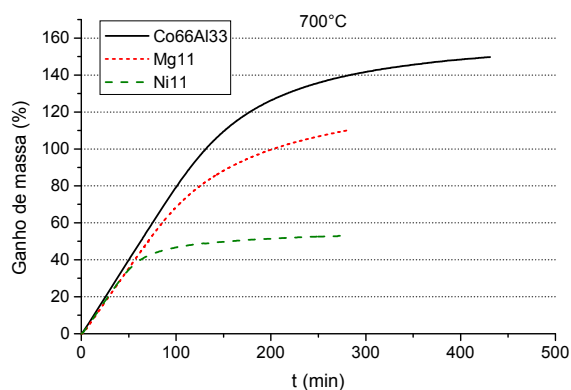
**Figura 8.** Desempenho dos catalisadores com adição de um terceiro metal, para reações entre 500°C e 750°C



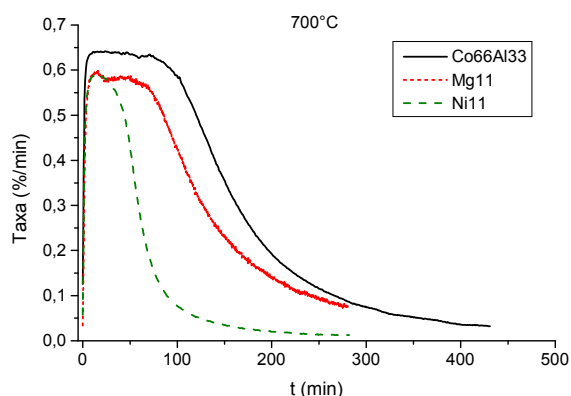
**Figura 9.** Taxa de aumento de massa para reações entre 500°C e 750°C, para catalisadores com adição de um terceiro metal

Por outro lado, quando se analisa os catalisadores que proporcionaram os piores resultados (Zn11, Mo11 e Cu11) em conjunto com as análises de TPR (Figura 7), poder-se-ia associar o baixo desempenho com a temperatura de pré-tratamento empregada nos testes (700°C). O caso mais evidente é o do Cu11, que apresenta o principal pico de redução em torno de 500°C. Para verificar se a temperatura de redução feita de acordo com a apresentada na TPR elevaria o rendimento ao patamar dos melhores catalisadores, fez-se um teste com a amostra contendo cobre, com redução a 500°C. No entanto, não houve aumento significativo na atividade, sendo que o ganho de massa ao final do teste não passou dos 35%.

Deste modo, selecionou-se para os testes de estabilidade somente os catalisadores que apresentaram melhor desempenho. O próximo passo foi testar os catalisadores Co66Al33, Mg11 e Ni11 em condições mais severas, a 700°C. As Figuras 10 e 11 mostram os resultados desses testes.



**Figura 10.** Desempenho dos catalisadores contendo Mg e Ni comparados com a amostra Co66Al33, para reação a 700°C



**Figura 11.** Taxa de aumento de massa de catalisadores contendo Mg e Ni comparados com o Co66Al33, para reação a 700°C

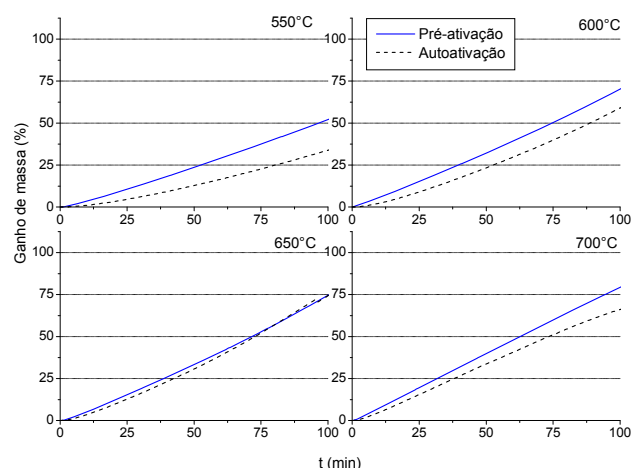
Através da Figura 10, verifica-se que os catalisadores contendo Mg ou Ni não foram mais ativos que o de referência Co66Al33. O catalisador Mg11, que nos testes com rampa de aquecimento havia apresentado desempenho parecido com a amostra de referência, teve rendimento cerca de 20% abaixo do catalisador Co66Al33, nos testes a 700°C. A Figura 11 mostra novamente que o catalisador Co66Al33 é mais estável que as demais amostras, mantendo sua atividade por um tempo mais longo.

Os resultados mostraram que a adição de metais ao sistema Co-Al não melhora o desempenho dos catalisadores, sendo que nenhuma amostra foi superior ao Co66Al33. Partiu-se então para testes somente com este catalisador.

### 3.1.3. Testes com a amostra Co66Al33

Foram realizados ensaios catalíticos para a amostra Co66Al33 em temperaturas específicas (500, 550, 600, 650 e 700°C). Além disso, para cada temperatura foi avaliado o efeito da ativação (testes com e sem pré-ativação). Nos testes catalíticos sem pré-ativação do catalisador, o reagente é alimentado desde o aquecimento do forno. Deste modo, o catalisador é ativado pelo próprio metano, sendo assim, denominados testes “autoativados” ou “com autoativação do catalisador”

A Figura 12 apresenta uma comparação entre testes feitos com e sem pré-ativação, feitos nas temperaturas de 550, 600, 650 e 700°C.

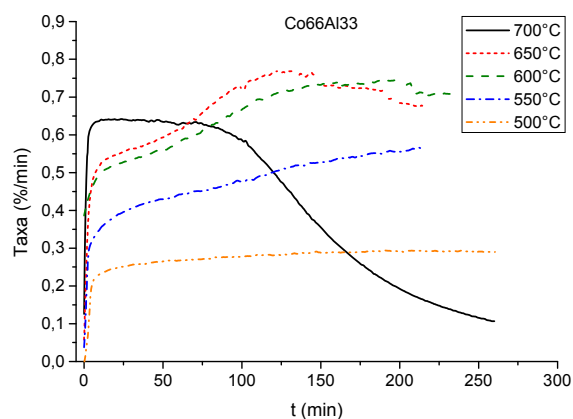


**Figura 12.** Efeito do pré-tratamento no desempenho do catalisador Co66Al33 para diferentes temperaturas

Como pode ser visto na Figura 12, há uma sensível diferença de desempenho entre amostras pré-ativadas e autoativadas, para as temperaturas de 550, 600 e 700°C. No caso específico do teste a 550°C percebe-se que além da diferença no desempenho, há uma diferença na linearidade entre as duas curvas. A linha referente ao teste com pré-ativação é praticamente uma reta, enquanto que a linha referente ao teste sem pré-tratamento não, mostrando que a taxa de reação está aumentando progressivamente. Isto indica que quando é iniciada a reação, o catalisador ainda não possui seus sítios totalmente ativados, fazendo-o com o progresso da reação.

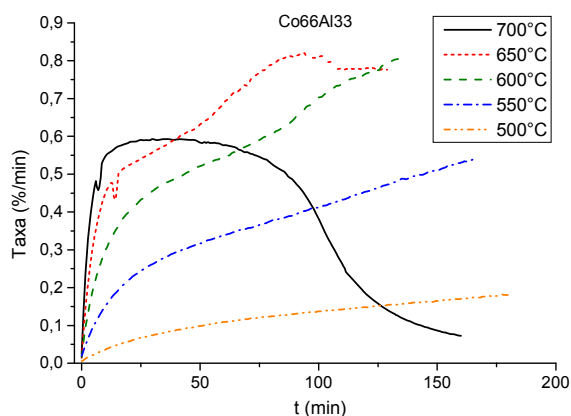
Por outro lado, nos ensaios feitos a 650°C, o catalisador autoativado apresentou desempenho equivalente ao que foi pré-ativado com hidrogênio. Além disso, os testes a 650°C indicaram os maiores índices de produção de hidrogênio, semelhantes aos testes a 700°C.

A fim de analisar o comportamento da taxa de reação para testes com e sem pré-ativação, foram construídos os gráficos das Figuras 13 e 14.



**Figura 13.** Taxa de aumento de massa para o catalisador Co66Al33 nos testes com redução





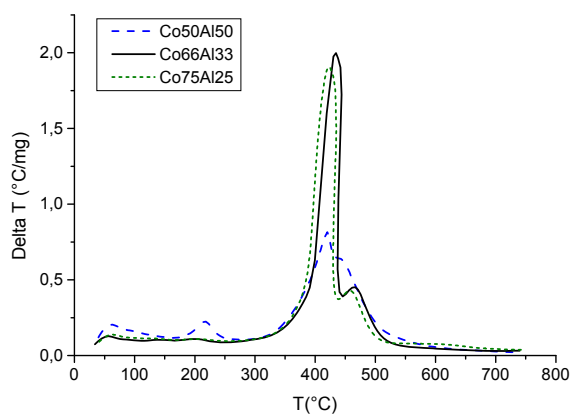
**Figura 14.** Taxa de aumento de massa para o catalisador Co66Al33 nos testes sem pré-ativação

Pode-se notar que as amostras de catalisador Co66Al33 sofrem desativação severa somente nos ensaios a 700°C, tanto para a amostra reduzida quanto sem pré-ativação, provavelmente porque esta temperatura é alta o suficiente para sinterizar os cristais metálicos. Nota-se também que nos testes com pré-ativação, a taxa de reação a 600°C alcança os mesmos patamares que a 650°C, desde o início da reação. Isto já não pode ser observado nos testes autoativados, onde a taxa de reação a 650°C supera significativamente a taxa a 600°C.

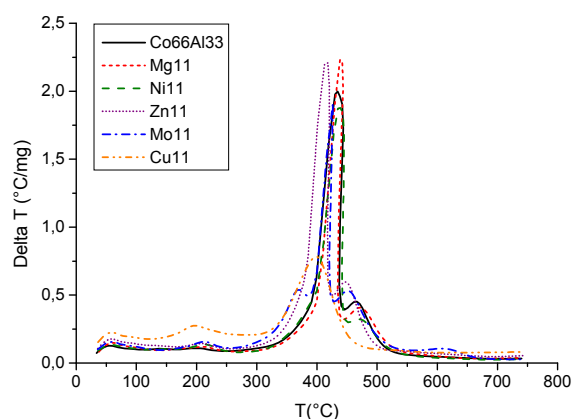
### 3.2. Nanotubos de carbono

As análises do carbono depositado sobre o catalisador foram feitas para as amostras usadas nas reações com rampa de aquecimento, de 500-750°C e foram realizadas de duas formas: através de oxidação a temperatura programada (TPO) e por imagens de MEV.

Uma análise de TPO consiste em oxidar o carbono sob uma determinada vazão de ar, com aumento progressivo da temperatura até um patamar em que todo o carbono tenha sido queimado. Com isso, pode-se determinar a temperatura em que ocorreu a combustão, podendo se ter uma noção do tipo de carbono presente, que geralmente pode ser carbono amorfo, nanotubos de parede simples ou de paredes múltiplas. As análises de TPO foram divididas em dois gráficos, de acordo com o grupo de catalisadores estudados e encontram-se nas Figuras 15 e 16.



**Figura 15.** Análises de TPO dos catalisadores somente de Co e Al, para reações entre 500°C e 750°C



**Figura 16.** Análises de TPO dos catalisadores com adição de um terceiro metal, para reações entre 500°C e 750°C

Observando as curvas de TPO das Figuras 15 e 16, nota-se a existência de dois picos para cada amostra. O primeiro, mais expressivo, ocorre entre 400°C e 440°C. Já o segundo pico, de menor intensidade, é registrado entre 450°C e 500°C. A Tabela 3 apresenta as temperaturas dos picos, especificamente para cada amostra, além do percentual de carbono oxidado.

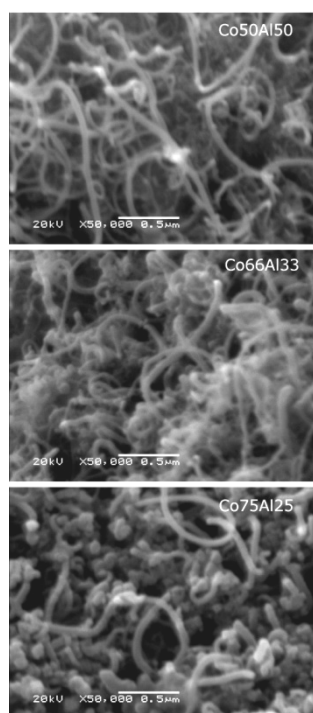
**Tabela 3.** Resultados de TPO para todas as amostras

Catalisador	1° pico de oxidação	2° pico de oxidação	% Carbono
Co50Al50	425°C	-	23,8
Co66Al33	438°C	466°C	37,6
Co75Al25	430°C	460°C	33,2
Mg11	430°C	473°C	41,3
Ni11	439°C	472°C	35,2
Zn11	418°C	449°C	33,2
Mo11	417°C	453°C	31,7
Cu11	404°C	-	6,7

Os valores de porcentagem de carbono removido que constam na Tabela 3, são referentes à diferença entre a massa no início da análise e a massa final, quando já não havia mais variação. A quantidade de carbono removida está diretamente ligada ao desempenho do catalisador na reação, e como esperado, os maiores valores ocorreram para as amostras Mg11 e Co66Al33.

No que diz respeito aos picos de oxidação, referências da literatura indicam que temperaturas de oxidação até 510°C correspondem a nanotubos de parede simples. Para temperaturas acima disso, trata-se de nanotubos com maior número de paredes, sendo tanto maior a temperatura de oxidação quanto maior o número de paredes possuírem os nanotubos formados (MACHADO *et al.*, 2007). Deste modo, o fato de os picos terem ocorrido entre 400°C e 480°C é um indicativo de que os nanotubos formados são de parede simples.

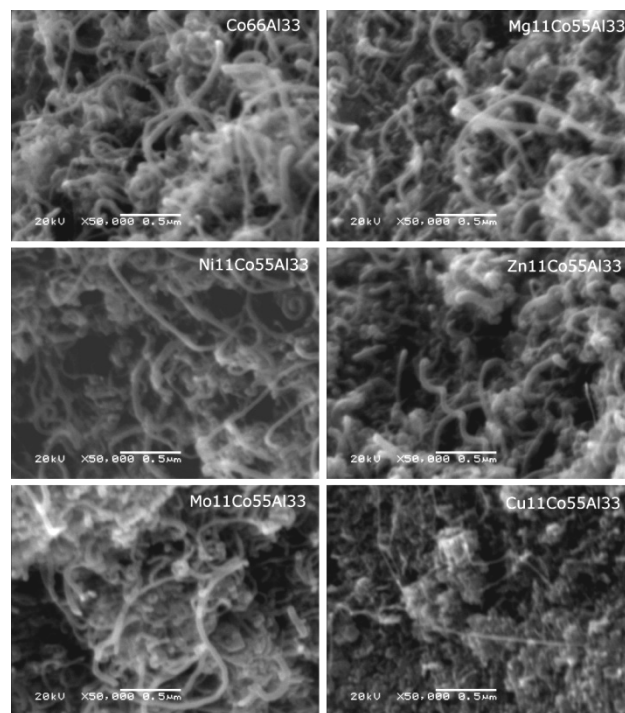
Através das imagens micrográficas, pode-se ter uma idéia do diâmetro dos nanotubos. A Figura 17 apresenta as micrografias para aos catalisadores contendo somente cobalto e alumínio.



**Figura 17.** MEV dos catalisadores somente de Co e Al, para reações entre 500°C e 750°C (ampliação 50000x)

Observando as micrografias da Figura 17, percebe-se que a amostra de Co50Al50 foi que mais produziu nanotubos mais longos, porém de vários diâmetros. Esta dispersão nas medidas dos diâmetros pode indicar uma não-uniformidade no tamanho dos cristais. Para DUPUIS (2005), o tamanho da partícula do metal catalisador é um fator determinante para o crescimento do nanotubo, afetando também o seu diâmetro. Segundo ASHOK et al., (2008), os cristais metálicos devem ser da ordem de grandeza do diâmetro dos nanotubos, sendo que partículas maiores que 100nm são incapazes de produzi-los. A amostra de Co75Al25 aparenta ter produzido menos filamentos, mas com diâmetro mais uniforme, em torno de 50nm. A amostra de Co66Al33 também apresentou não-uniformidade no diâmetro dos nanotubos.

A Figura 18 apresenta as micrografias para as amostras em que foram adicionados os metais Mg, Ni, Zn, Mo e Cu, juntamente com a amostra Co66Al33.



**Figura 18.** MEV dos catalisadores com adição de um terceiro metal, para reações entre 500°C e 750°C (ampliação 50000x)

Numa primeira análise da Figura 18, pode-se constatar que a adição de metais aos catalisadores de Co-Al não alterou significativamente o diâmetro dos nanotubos, exceto para a amostra contendo cobre, que praticamente não formou filamentos, reflexo do seu baixo desempenho nos testes catalíticos. De forma geral, a maioria dos filamentos apresentou diâmetro inferior a 50nm, assim como as amostras contendo somente cobalto e alumínio. A amostra contendo molibdênio destaca-se por ter produzido nanotubos longos, o que também pode ser observado na amostra contendo níquel. A amostra contendo zinco chegou a formar um nanotubo em forma de espiral. Os pontos mais claros, na extremidade dos nanotubos, indicam a presença do cristal metálico, que é carregado com o crescimento do filamento. Pode-se ver com certa nitidez que estes cristais são da ordem de grandeza do diâmetro dos nanotubos.

#### 4. Conclusões

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que:

- o catalisador Co66Al33 foi o que apresentou os melhores resultados em termos de produção de hidrogênio, inclusive apresentando maior estabilidade, mantendo a taxa de reação além de mais alta, por mais tempo que as demais amostras;
- os testes posteriores realizados com o catalisador Co66Al33 mostraram que o pré-tratamento proporciona melhores resultados para as temperaturas de 550, 600 e 700°C, quando comparados aos testes sem pré-ativação. Porém a 650°C, o catalisador autoativado apresentou desempenho semelhante ao catalisador pré-ativado, o que pode se refletir em vantagens econômicas e operacionais para produções em escalas maiores,

uma vez que haveria redução de uma etapa no processo;

- as análises de TPO indicaram que o tipo de nanotubo produzido é o de parede simples, pois a temperatura de oxidação ficou entre 400 e 480°C, para todos os catalisadores. As amostras de Co66Al33 e Mg11 se destacam por terem produzido maiores quantidades;
- as imagens de micrografia mostraram que o diâmetro da maioria dos nanotubos ficou abaixo de 50nm, para todas as amostras, não se caracterizando grandes alterações no diâmetro devido à adição dos metais. Notou-se também certa variação no diâmetro dos nanotubos dentro da faixa de 20-50nm, o que caracteriza uma não-uniformidade nos tamanhos dos cristais metálicos. As amostras de Co50Al50 e Mo11 destacaram-se por terem produzido filamentos mais longos.

## 5. Próximas Etapas

Para a continuação deste estudo, pretende-se realizar testes com o catalisador Co66Al33 em reator tubular para posteriormente partir para a montagem de um equipamento para produção de hidrogênio e nanotubos de carbono em pequena escala.

## 6. Agradecimentos

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

## 7. Referências

AMICO, S. C., PEZZIN, S. H., COELHO, L. A. F. Nanocompósitos de matriz polimérica com nanotubos de carbono. In: II MOSTRA CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008

ASHOK, J., RAJ U, G., REDDY, P. S., SUBRAHMANYAM, M., VENUGOPAL, A. Catalytic decomposition of CH<sub>4</sub> over Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts: Influence of pretreatment conditions for the production of H<sub>2</sub>. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 17, p. 113-119, 2008

BENITO, P., HERRERO, M., LABAJOS, F.M., RIVES, V., ROYO, C., LATORRE, N., MONZON, A., Production of carbon nanotubes from methane: use of Co-Zn-Al catalysts prepared by microwave-assisted synthesis. *Chemical Engineering Journal*, v. 149, p. 455-462, 2009

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

FAGHRI, A., GUO, Z. Review: Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 48, p. 3891-3920, 2005

INOUE, M., ASAI, K., NAGAYASU, Y., TAKANE, K., IWAMOTO, S., YAGASAKI, E., ISHII, K. Formation of multi-walled carbon nanotubes by Ni-catalyzed decomposition of methane at 600–750°C. *Diamond & Related Materials*, v. 17, p. 1471-1475, 2008

KONIECZNY, A., MONDAL, K., WILTOWSKI, T., DYDO, P. Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 33, p. 264-272, 2008

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., LASARIN, M. A., PEREZ-LOPEZ, O. W. Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: regeneração do catalisador. In: ANAIS DO XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 2007

PEREZ-LOPEZ, O. W. Obtenção de nanotubos de carbono por decomposição catalítica. In: II MOSTRA CNANO - Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia, 2008

VENUGOPAL, A., NAVEEN KUMAR, S., ASHOK, J., HARI PRASAD, D., DURGA KUMARI V., PRASAD, K. B. S., SUBRAHMANYAM, M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 1782-1788, 2007