



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**LUANNA SOARES NEVES**

**ADIÇÃO DE VANÁDIO AO CATALISADOR DE NÍQUEL DISPERSO EM SÍLICA**  
**APLICADO NA REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO**

**FORTALEZA**

**2014**

LUANNA SOARES NEVES

ADIÇÃO DE VANÁDIO AO CATALISADOR DE NÍQUEL DISPERSO EM SÍLICA  
APLICADO NA REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO

Dissertação de Mestrado apresentada  
apresentado ao Programada de Pós-Graduação  
em Química, da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial para obtenção do Título  
de Mestre em Química.

Área de concentração: Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

N425a Neves, Luanna Soares.

Adição de vanádio ao catalisador de níquel disperso em sílica aplicado na reação de reforma a seco do metano / Luanna Soares Neves. – 2014.  
67 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.

Orientação: Prof. Dr. Antoninho Valentini.

1. Reforma do metano. 2. Dióxido de carbono. 3. Vanádio. 4. Catalisador. I. Título.

CDD 540

---

LUANNA SOARES NEVES

ADIÇÃO DE VANÁDIO AO CATALISADOR DE NÍQUEL DISPERSO EM SÍLICA  
APLICADO NA REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO METANO

Dissertação de Mestrado apresentada  
apresentado ao Programada de Pós-Graduação  
em Química, da Universidade Federal do Ceará,  
como requisito parcial para obtenção do Título  
de Mestre em Química.  
Área de concentração: Físico-Química.

Aprovada em: 4/4/2014

BANCA EXAMINADORA

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Antoninho Valentini (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Pierre Basílio Almeida Fachine  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Tiago Pinheiro Braga  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Ao meu Avô, Luiz Soares Chagas.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente, porque sem ele este trabalho não poderia ter sido realizado. Ele que me concedeu força e paciência nos momentos difíceis.

Aos meus Pais e Avôs, pelo amor incondicional, incentivo e empenho na minha educação.

Ao meu namorado Roger, pelo apoio, incentivo e amor.

Ao Prof<sup>o</sup> Antoninho Valentini, pela orientação.

Ao Prof<sup>o</sup> Pierre Basílio de Almeida Fechine e ao Prof<sup>o</sup> Tiago Pinheiro Braga pelo aceite em contribuir com o presente trabalho.

Ao Narcisio do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) e ao Laboratório de Raios-X, pela contribuição na realização de análises de fundamental importância para este trabalho.

As minhas grandes amigas Crisiana, Débora, Keyve e Renata pelo apoio, amizade e companheirismo.

Aos meus amigos do Grupo de Adsorção e Catálise (LANGMUIR): Bárbara, Elayne, Edilan, Erandir, Moacir, Sebastião, Raquel e Victor pelas noites no laboratório, incentivo, companheirismo, alegria e amizade.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A reação de reforma a seco do metano é empregada como uma alternativa para o aproveitamento dos gases metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) com o intuito de reduzir o impacto ambiental ocasionado por suas emissões e por ser economicamente viável por produzir o gás de síntese. A desvantagem desta reação é a formação de carbono (coque) na superfície do catalisador ocasionando sua desativação. Com o intuito de averiguar as propriedades do coque bem como obter altas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  resolveu-se estudar o efeito da adição de vanádio (V) ao catalisador de níquel depositado em sílica (NiSi), na reação de reforma a seco do metano, variando a temperatura ( $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$ ) e composição reacional ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 0,5, 1$  e  $2$ ). Os catalisadores (NiSi e NiVSi) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), isotermas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ , difração de raios-X (DRX) e redução a temperatura programada (TPR). As amostras de catalisadores pós-teste catalítico foram caracterizadas pela técnica de oxidação a temperatura programada (TPO), termogravimetria (TG), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O catalisador contendo coque foi submetido a tratamento com ácido fluorídrico e ácido clorídrico e analisado por DRX e TG. A análise das isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  mostraram que ambos os catalisadores são majoritariamente mesoporosos com elevada área superficial e volume total de poros. A adição de vanádio afeta o processo de sinterização do óxido de níquel (DRX), assim como promove deslocamento da redução do NiO para temperaturas mais elevadas. O que pode estar associado a formação da fase  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ . Os testes catalíticos sugerem que o catalisador NiVSi apresenta maiores conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  do que o NiSi, exceto para a condição de  $800^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 1,0. A análise de TPO aponta para a formação de nanotubos carbono de parede múltipla. A melhor condição para a geração de gás de síntese foi observada para o catalisador NiVSi na condição de  $800^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 1,0. No entanto, se o interesse for a produção de nanotubos de carbono, o catalisador NiVSi apresenta as melhores condições a  $800^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,0. Em tal condição a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  foi de 1,2, com alta deposição de coque (42%) e nanotubos de carbono com menor razão  $I_D/I_G$  obtido via espectroscopia Raman. A etapa de purificação foi realizada com êxito obtendo nanotubos de carbono com resíduo de catalisador abaixo de 1% pela análise de TG.

**Palavras-chave:** Reforma do metano. Dióxido de carbono. Vanádio. Catalisador.

## ABSTRACT

Methane dry reforming can be used as an alternative to methane and carbon dioxide mitigation. This process can reduce the environmental impact and is economically viable since it produces syngas. The drawback of this reaction is the carbon deposition (coke) on the catalyst surface, causing the deactivation process. To investigate the properties of coke and get high conversions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>, it was studying the effect of addition of vanadium (V) to the catalyst NiSi in methane dry reforming reaction, varying the temperature (600°C, 700°C and 800°C) and reactive composition (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>= 0.5, 1 and 2). The catalysts (NiSi and NiVSi) were synthesized by the polymeric precursor method and characterized by optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-OES), N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms, X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed reduction (TPR). The post-test catalysts characterization was done by temperature-programmed oxidation (TPO), thermogravimetric analysis (TG), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). After the catalytic test, the coked catalyst underwent acid treatment with hydrofluoric acid and acid chloride and was analyzed by XDR and TG. The N<sub>2</sub> adsorption/desorption analysis showed that both catalysts are mesoporous with high surface area and pore volume. By XRD, it was observed that the addition of vanadium affects the sintering process of the nickel oxide and, the TPR shows the NiO reduction band shifting to a higher temperature. Such observations may be due to the formation of the Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> phase. The catalytic tests indicate that NiVSi catalyst exhibits higher conversions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> compared to NiSi, except for the condition of 800°C and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 1.0. TPO analysis suggests the formation of multi-wall carbon nanotubes. The best experimental condition for the synthesis gas generation is the catalyst NiVSi provided 800°C and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio equal to 1.0. However, for carbon nanotubes production, the catalyst NiVSi provides the best conditions at 800°C and CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ratio of 2.0. In such conditions, the H<sub>2</sub>/CO ratio was 1.2, with high coking (42%) and carbon nanotubes with smaller ratio ID/IG obtained via Raman spectroscopy.

**Keywords:** Methane Reforming, Carbon dioxide, Vanadium, Catalyst.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais aplicações do gás de síntese.....	14
Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do vanádio mostrando as espécies de vanádio em função do pH e do potencial a 25°C, considerando uma força iônica de 1 M.....	18
Figura 3 - Representação esquemática da formação de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sob a monocamada de VO <sub>x</sub> com o aumento da concentração de óxido de vanádio. ....	19
Figura 4 - Estruturas das espécies de VO <sub>4</sub> encontradas em óxidos de vanádio suportados.....	20
Figura 5 - Mecanismo de reação da oxidação seletiva de metanol a formaldeído sob catalisadores suportados de óxido de vanádio. ....	20
Figura 6 - Mecanismo de formação do carbono catalítico em níquel. ....	21
Figura 7 - Esquema ilustrativo da formação de carbono filamentos, onde 1 refere-se a difusão superficial e 2 a dissolução e difusão no metal.....	22
Figura 8 - Mecanismo de Baird, Fryer e Grant para o crescimento dos filamentos.....	22
Figura 9 - Representação das formas alótropas do carbono: a) grafite b) diamante c) fulereno d) nanotubos de paredes simples e) nanotubos de parede dupla f) grafeno. ....	24
Figura 10 - Vetor quiral na rede do grafeno. ....	25
Figura 11 - Conformação dos nanotubos de carbono, a) armchair; b) quiral e c) zigzag. ....	25
Figura 12 - Reações envolvidas na síntese dos catalisadores através do método de Pechini...	28
Figura 13 - Fluxograma do preparo dos catalisadores.....	29
Figura 14 - Esquema do sistema reacional utilizado na reação de reforma do metano.....	33
Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> (A) e distribuição do diâmetro de poros (B) para os catalisadores NiSi e NiVSi. ....	38
Figura 16 - Padrão de difração de raios X dos catalisadores NiSi e NiVSi. ....	39
Figura 17 - Gráfico de Williamson-Hall para o catalisador NiSi. ....	40
Figura 18 - Perfil de TPR dos catalisadores. ....	41
Figura 19 - Efeito da temperatura e da razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> sobre a conversão catalítica do metano (A) e do dióxido de carbono (B) e da razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (C) para o catalisador NiSi. ....	43
Figura 20 - Conversão de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em função do tempo reacional para o catalisador NiSi na razão 2,0 de CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C. ....	45
Figura 21 - Efeito da temperatura e da razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> sobre a conversão catalítica do metano (A) e do dióxido de carbono (B) e na razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (C) para o catalisador NiVSi.....	47
Figura 22- Conversão de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> em função do tempo reacional para o catalisador NiVSi na temperatura de 800°C e razão 0,5 e 2,0 entre CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> . ....	48
Figura 23 - Oxidação a temperatura programada do pós-teste do catalisador (a) NiSi e (b) NiVSi.....	50
Figura 24 - Análise de TG/DTG para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.....	52
Figura 25- Espectroscopia Raman para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.....	54

Figura 26- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores NiSi (A) e NiVSi (B) em distintas ampliações. ....	58
Figura 27 - Difratoogramas do coque após a purificação com ácido fluorídrico (NCP-HF) e com ácido clorídrico (NCP-HF-HCl). ....	60
Figura 28 - Análise térmica dos nanotubos de carbonos após a purificação. ....	61

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos para os catalisadores NiSi e NiVSi. ....	34
Tabela 2- Composição química dos catalisadores obtidos pela técnica de espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). ....	37
Tabela 3 – Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> . ..	38
Tabela 4 - Perda de massa para as amostras para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais. ....	53
Tabela 5 - Razão I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub> dos espectros de Raman das amostras do pós-teste. ....	56

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 Gás de síntese.....	13
1.2 Reforma catalítica.....	14
1.2.1 Reforma a vapor .....	14
1.2.2 Oxidação parcial.....	15
1.2.3 Reforma a seco.....	15
1.3 Tipos de Catalisadores .....	16
1.4 Catalisadores suportados de óxido de vanádio .....	17
1.5 Formação de coque.....	21
1.6 Nanotubos de carbono.....	23
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>27</b>
2.1 Objetivo geral.....	27
2.2 Objetivos específicos.....	27
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
3.1 Método de síntese.....	28
3.2 Preparo do catalisador .....	28
3.3 Caracterização do catalisador .....	30
3.3.1 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)....	30
3.3.2. Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> .....	30
3.3.3 Difração de raios X (DRX).....	30
3.3.4 Redução à temperatura programada (TPR).....	31
3.4 Teste catalítico.....	32
3.5 Caracterização do pós-teste .....	34
3.5.1 Oxidação a temperatura programada (TPO) .....	34
3.5.2 Análise termogravimétrica (TG) .....	34
3.5.3 Espectroscopia Raman .....	35
3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
3.6 Purificação dos nanotubos de carbono .....	35
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>37</b>
4.1 Caracterização do catalisador .....	37
4.1.1 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)..	37

<i>4.1.2 Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub></i> .....	37
<i>4.1.3 Difração de raios X</i> .....	39
<i>4.1.4 Redução a temperatura programada (TPR)</i> .....	41
<b>4.2 Testes catalíticos</b> .....	43
<b>4.3 Caracterização do pós-teste</b> .....	49
<i>4.3.1 Oxidação a temperatura programada (TPO)</i> .....	49
<i>4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)</i> .....	51
<i>4.3.3 Espectroscopia Raman</i> .....	54
<i>4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> .....	57
<b>4.4 Purificação dos nanotubos de carbono</b> .....	59
<i>4.4.1. Difração de raios X (DRX)</i> .....	59
<i>4.4.2 Análise térmica (TG)</i> .....	61
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	63
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	64

# 1 INTRODUÇÃO

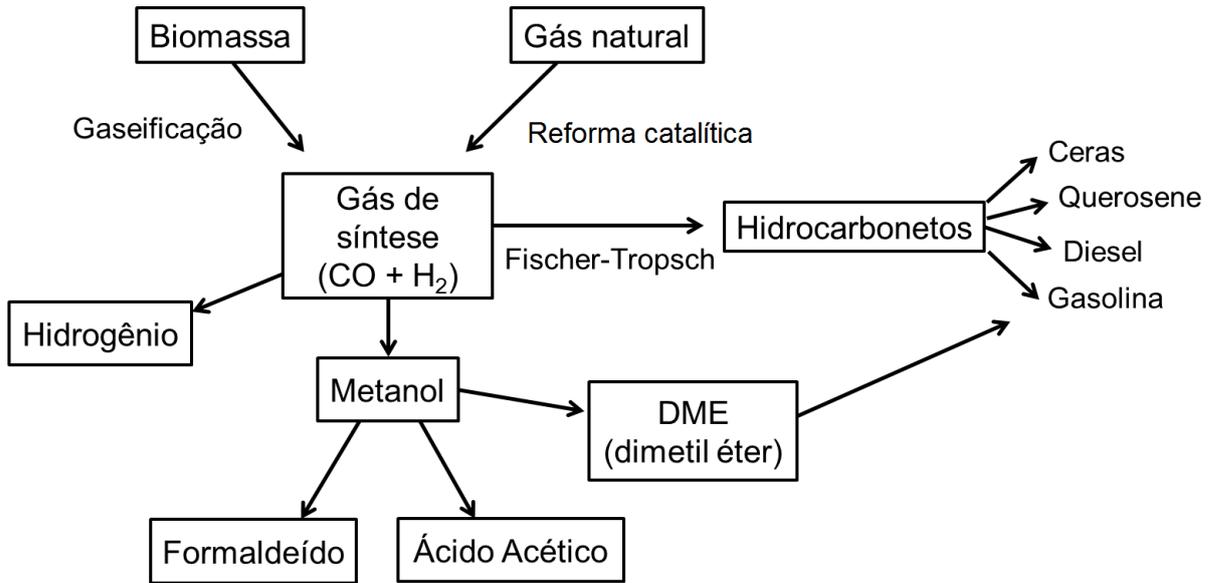
## 1.1 Gás de síntese

A crise energética, o problema ambiental e o esgotamento de combustíveis fósseis fizeram com que a exploração de fontes de energia renováveis aumentasse. A biomassa é considerada o único recurso neutro de carbono já que o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) liberado na sua queima é consumido pelas plantas durante a fase de crescimento, não contribuindo para o efeito estufa (WANG *et al.*, 2013). O uso da biomassa torna-se atraente por ser um recurso renovável, por ter propriedades ambientais positivas e por apresentar um potencial econômico significativo já que é matéria prima para a produção de biocombustíveis e outros produtos químicos (DEMIRBAS, 2008).

A sua transformação em biocombustíveis é realizada por meio de duas rotas, a termoquímica e a bioquímica. A rota bioquímica consiste nas etapas de hidrólise e fermentação. E a rota termoquímica na pirólise e/ou gaseificação seguida de sua fermentação ou da síntese catalítica para a produção de hidrocarbonetos, álcoois, hidrogênio, amônia, gás natural sintético (GNS) entre outros compostos (LORA; VENTURINI, 2012).

Os processos de pirólise e gaseificação da biomassa geram o gás de síntese, que é denominado como sendo a mistura gasosa de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), com a presença de contaminantes (matéria particulada, compostos de enxofre e nitrogênio, metais alcalinos entre outros) que deverá ser eliminado para atender as exigências do processo e a regulação do controle ambiental (WOOLCOCK; BROWN, 2013). O gás de síntese é uma fonte potencial para a produção de combustíveis limpos, que são combustíveis gerados a partir de matéria prima renovável, e para a síntese de produtos químicos com maior valor agregado, os quais são normalmente gerados pela indústria petroquímica. A Figura 1 exibe os diversos produtos originados a partir do gás de síntese (WENDER, 1996).

Figura 1 - Principais aplicações do gás de síntese.



Fonte: A própria autora

## 1.2 Reforma catalítica

As reações de reforma são processos industriais que também visam à produção de gás de síntese a partir do consumo de hidrocarbonetos, sendo muito usado o gás natural cujo principal componente é o metano ( $\text{CH}_4$ ), gás apontado como um dos principais contribuintes para o fenômeno do aquecimento global (SALES, 2012). Dentre estas reações, podemos citar a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma a seco.

### 1.2.1 Reforma a vapor

A reação de reforma a vapor é o processo industrial mais comum para a produção de  $\text{H}_2$ . Ela consiste na reação de hidrocarbonetos com vapor d'água para a formação de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  a partir das reações abaixo.



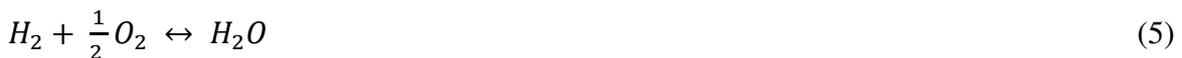
A reação 1 é a chamada de reforma a vapor do metano, que em altas temperaturas produz gás de síntese na razão molar de 3:1 entre  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e sem a formação de intermediários. A reação 2 é a de deslocamento gás-água (reação de shift) favorecida a baixas temperaturas e

pouco afetada por variações de pressão, está presente no processo industrial para a produção de  $H_2$  (VASCONCELOS, 2006) (MALUF; ASSAF, 2003).

A desvantagem do processo de reforma a vapor é que seu custo de operação é bastante alto, pois exige aquecimento do vapor a altas temperaturas.

### ***1.2.2 Oxidação parcial***

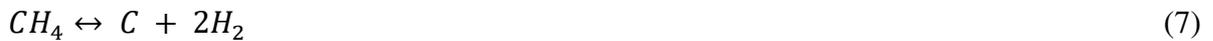
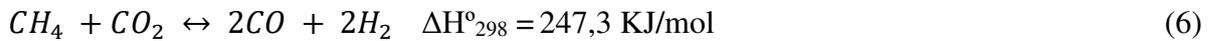
A oxidação parcial pode ser obtida através de duas rotas: a indireta por meio da combustão do metano produzindo  $CO_2$  seguido das reações de reforma a seco do metano e reforma a vapor, e o processo direto na qual em uma única etapa o metano reage com o oxigênio para gerar gás de síntese (Equação 3). As vantagens desta reação são os fatos dela ser exotérmica gerando assim uma economia de energia e do aumento do tempo de vida do catalisador pela oxidação do coque formado. E as suas desvantagens são a necessidade de  $O_2$  puro que eleva os custos da planta pela necessidade de implantação de uma unidade de separação criogênica do ar e a sua dificuldade de implantação para a produção de gás de síntese devido a alta reatividade do  $O_2$  com  $CO$  e  $H_2$  para a produção de  $CO_2$  e  $H_2O$  (Equações 4 e 5, respectivamente). (FATHI *et al.*, 2000) (PENÃ; GOMÉZ; FIERRO, 1996).



### ***1.2.3 Reforma a seco***

A reação de reforma com  $CO_2$  (Equação 6) como também é conhecida, a qual é resultante da soma das Equações 7 e 8, é o processo mais interessante do ponto de vista ambiental já que possibilita o consumo dos gases que são apontados como causadores do aquecimento global (ARMOR, 1999). Outras vantagens são: o custo total de operação e de investimento menor do que a reforma a vapor e a produção de gás síntese na razão  $H_2/CO$  igual ou inferior a unidade tornando-se mais adequada para a reação de hidroformilação e síntese de ácido acético e éter dimetílico (RAMOS *et al.*, 2011).

A principal desvantagem desta reação é a desativação do catalisador pela formação de coque regido pelas reações 7, 9 e 10.



### 1.3 Tipos de Catalisadores

Os catalisadores contendo os metais ródio (Rh), rutênio (Ru), paládio (Pd), irídio (Ir) e platina (Pt), considerados metais nobres, e os metais não nobres como ferro (Fe), cobalto (Co) e níquel (Ni) são bastante estudados na reação de reforma do metano (SOLYMOSI; KUTSAN; ERDÖHELYI, 1991) (ROSTRUP-NIELSEN; BAK HANSEN, 1993) (RICHARDSON; GARRAIT; HUNG, 2003) (CHOI et al., 1998) (ZHANG; WANG; DALAI, 2007).

Os catalisadores a base de metais nobres destacam-se pela sua alta seletividade, atividade, estabilidade e pela baixa formação de coque em relação aos não nobres, no entanto do ponto de vista industrial torna-se mais fácil trabalhar com um catalisador não nobre de modo a evitar a elevação do custo do processo, a qual não justifica já que estes também estão sujeitos a desativação. (ASAMI *et al.*, 2003) (ZHANG; WANG; DALAI, 2007).

Dentre os metais não nobres o mais utilizado é o níquel pela sua alta atividade e seletividade, adicionalmente ao baixo custo. No entanto, os catalisadores de níquel geralmente apresentam uma desativação rápida devido ao processo de sinterização das partículas do metal e da deposição de carbono (KIM, *et al.*, 2011). A natureza e o teor de coque formado irão depender do metal do catalisador, do suporte e das condições reacionais empregadas, tais como temperatura e razão dos reagentes (SOLYMOSI; KUTSAN; ERDÖHELYI, 1991) (TANG; QIU; LU, 1995) (SALES, 2012).

Com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores de níquel, vários estudos foram realizados empregando a adição de promotores e a mudança do suporte. Em geral, os

catalisadores bimetálicos apresentam um desempenho superior na reação de reforma a seco do metano e boa resistência a deposição de carbono quando comparado aos catalisadores monometálicos (CHOI et al, 1998) (ZHANG; WANG; DALAI, 2007) (SALES, 2012). Com relação ao suporte, verifica-se a sua influência na deposição de coque e na atividade catalítica (STAGG; RESASCO, 1997) (AL-FATISH *et al.*, 2009). Ao compararem-se dois catalisadores suportados contendo a mesma percentagem de metal verifica-se que os catalisadores que apresentam o fenômeno de forte interação metal-suporte (SMSI), no geral, apresentam uma maior distribuição das partículas do metal, maior atividade e uma boa resistência a formação de carbono (RUI et al., 2007).

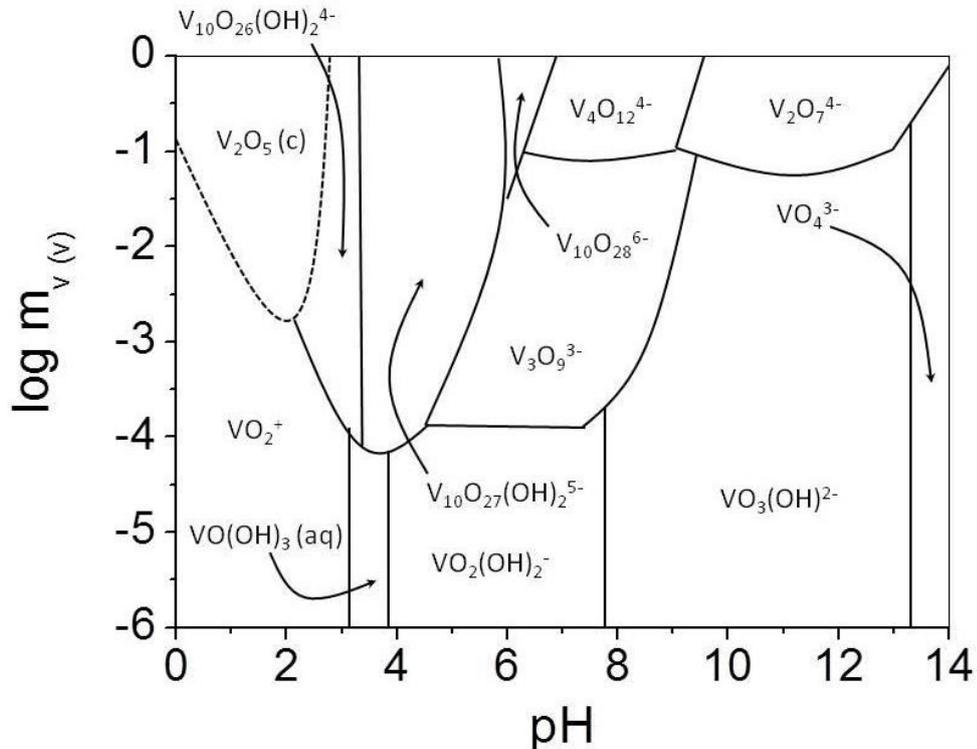
#### **1.4 Catalisadores suportados de óxido de vanádio**

O vanádio é um dos metais mais abundantes (22º elemento) e distribuídos na crosta terrestre (PEIXOTO, 2006). Ele pode ser encontrado no carvão, petróleo, minérios e em torno de 152 minerais diferentes. Cerca de 80% da sua produção é empregada como aditivo ao aço, já que a sua adição o torna mais duro e resistente aos choques e a vibração. Outras aplicações bastante consideráveis são na indústria aeroespacial já que garante baixa densidade e alta robustez e o seu uso em eletrônicos e cerâmicas (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Na área de catálise, os catalisadores a base de vanádio destacam-se pela sua utilização em diferentes processos industriais. Dentre estes, estão as reações de oxidação que são realizadas para a síntese de produtos com maior valor agregado tais como na oxidação do dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) na produção de ácido sulfúrico (DUNN *et al.*, 1998) (DUNN; STRENGER; WACHS, 1999), na oxidação de naftaleno, buteno e oxileno em anidrido ftálico (NOBBENHUIS *et al.*, 1992) que é utilizado para a fabricação de estabilizantes de PVC, plastificantes, corantes sintéticos dentre outros e na redução seletiva de NO<sub>x</sub> pela NH<sub>3</sub> (MARS; VAN KREVELEN, 1954).

As distintas aplicações dos catalisadores a base de vanádio estão relacionadas a variabilidade da forma geométrica e eletrônica dos seus óxidos. Sob condições úmidas, os óxidos hidrofílicos superficiais são solvatados pela humidade e o equilíbrio químico das fases de óxidos de vanádio dependem do pH da solução e da concentração de óxido de vanádio. Na fase aquosa, os estados de oxidação mais importantes são o V<sup>+4</sup> e V<sup>+5</sup>, isto é ilustrado na Figura 2 (WACHS, 2013) (WECKHUYSSEN; KELLER, 2003).

Figura 2 - Diagrama de Pourbaix do vanádio mostrando as espécies de vanádio em função do pH e do potencial a 25°C, considerando uma força iônica de 1 M.



Fonte: WECKHUYSEN; KELLER, 2003.

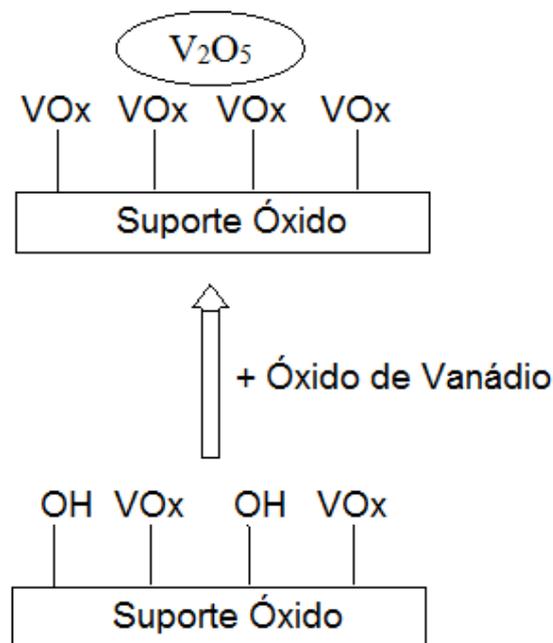
Analisando o diagrama, nota-se que a hidrólise do  $\text{V}^{+5}$  ocorre em 12 espécies diferentes (monôméricas e poliméricas) que são conhecidas por existirem em meio aquoso. No entanto, a hidrólise do  $\text{V}^{+4}$  apresenta-se na forma do íon estável  $\text{VO}^{+2}$  (na água apresenta-se na forma de  $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{+2}$ ) e em espécies diméricas mesmo em soluções diluídas (WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

No estado sólido, os principais óxidos são pentóxido de vanádio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), dióxido de vanádio ( $\text{VO}_2$ ), óxido de vanádio III ( $\text{V}_2\text{O}_3$ ) e óxido de vanádio II ( $\text{VO}$ ). Não esquecendo a presença de óxidos mistos que tem como fórmula geral  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$  como  $\text{V}_3\text{O}_5$ ,  $\text{V}_4\text{O}_7$  e  $\text{V}_7\text{O}_{13}$ . (WECKHUYSEN; KELLER, 2003).

A estrutura molecular das espécies superficiais dos catalisadores de óxido de vanádio suportados em óxidos sob ausência de umidade já fora bastante estudada. Anteriormente, era proposto a existência de partículas de cristalito de  $\text{V}_2\text{O}_5$  semelhante ao metal suportado em um óxido de área superficial elevada ou na forma de uma solução sólida. No

entanto, a caracterização destes catalisadores pela técnica de Espectroscopia Raman observou a formação de uma monocamada de  $\text{VO}_x$  na superfície do suporte, e em cima desta camada a formação do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , conforme mostra a Figura 3. A formação preferencial da monocamada de espécies superficiais de óxido de vanádio é devido a sua mobilidade e a baixa energia livre do cristalito  $\text{V}_2\text{O}_5$  superficial em relação aos suportes óxidos. A mobilidade superficial dos óxidos de vanádio é consequência da sua baixa temperatura de fusão ( $595^\circ\text{C}$ ) e da baixa temperatura de Tammann ( $\approx 200^\circ\text{C}$ ), temperatura a qual a mobilidade e reatividade das moléculas no sólido tornam-se apreciáveis. Os altos valores de energia livre dos suportes óxidos estão relacionados com a sua terminação com hidroxilas superficiais enquanto o  $\text{V}_2\text{O}_5$  termina com a ligação  $\text{V}=\text{O}$  (WACHS, 2013).

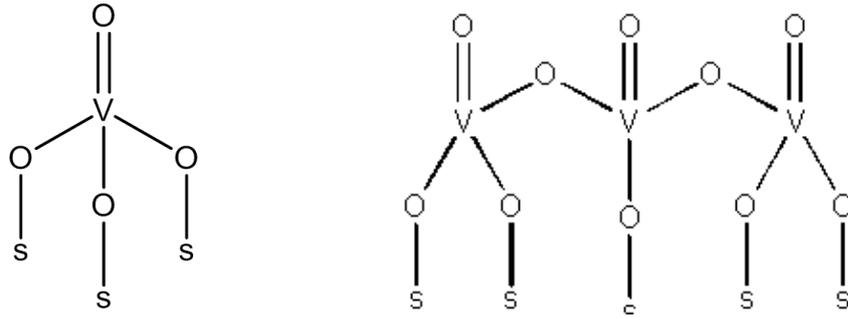
Figura 3 - Representação esquemática da formação de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sob a monocamada de  $\text{VO}_x$  com o aumento da concentração de óxido de vanádio.



Fonte: WACHS, 2013.

A caracterização dos catalisadores suportados de óxidos de vanádio pelas técnicas de XANES e RMN  $\text{V}^{51}$  *in situ* mostraram que os óxidos estão na forma de  $\text{V}^{+5}$  e na forma coordenada de  $\text{VO}_4$ . E por Espectroscopia Raman e UV-vis *in situ* que a espécie  $\text{VO}_4$  existe na forma isolada ou oligomérica, conforme exhibe a Figura 4 (WACHS, 2013).

Figura 4 - Estruturas das espécies de  $VO_4$  encontradas em óxidos de vanádio suportados.

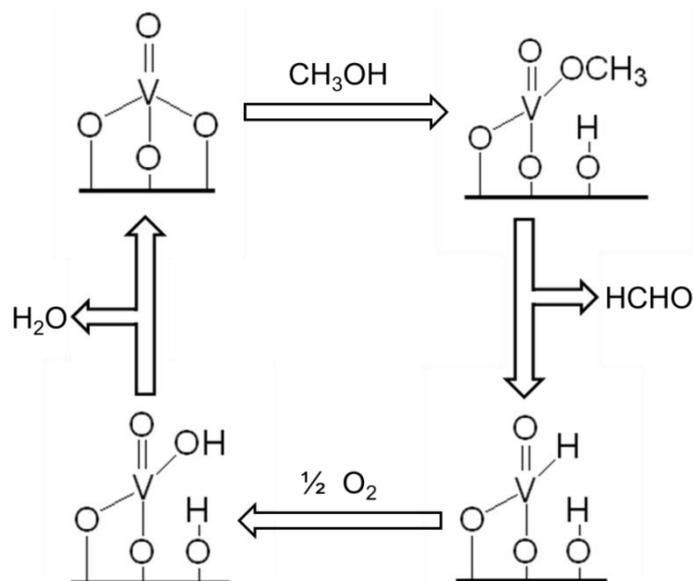


Fonte: WACHS, 2013.

Uma exceção a esta tendência geral são os catalisadores de óxido de vanádio suportados em sílica ( $SiO_2$ ) somente a espécie  $VO_4$  na forma isolada é encontrada devido a menor cobertura de óxidos de vanádio na sílica.

A influência da fase dos óxidos de vanádio superficiais foi investigada nas reações de oxidação do o-xileno e metanol e evidenciaram que a monocamada de  $VO_x$  é responsável pela seletividade e atividade global da reação, enquanto a fase  $V_2O_5$  tem uma contribuição mínima na performance do catalisador (WACHS; WECKHUYSEN, 1997). A Figura 5 mostra os passos reacionais da oxidação do metanol.

Figura 5 - Mecanismo de reação da oxidação seletiva de metanol a formaldeído sob catalisadores suportados de óxido de vanádio.

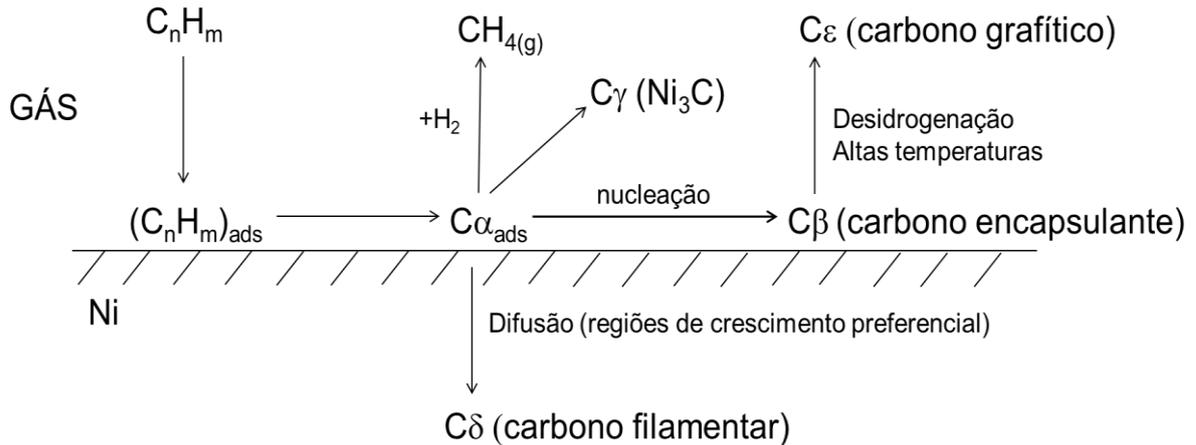


Fonte: WECKHUYSEN; KELLER, 2003.

## 1.5 Formação de coque

A deposição de carbono na superfície do catalisador ocorre quando o hidrocarboneto é adsorvido e dissociado na espécie metálica, conforme exibe a Figura 6.

Figura 6 - Mecanismo de formação do carbono catalítico em níquel.

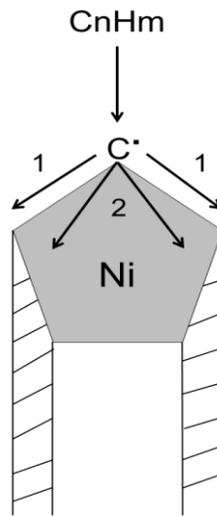


Fonte: Adaptação de FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. 1987.

O carbono ( $C_\alpha$ ) pode se gaseificar obtendo produtos na fase gasosa, reagir para produzir carbeto metálico ( $C_\gamma$ ), no caso carbeto de níquel -  $Ni_3C$ , sofrer nucleação à superfície coordenando a formação de filmes de carbono ( $C_\beta$ ), conhecidos como carbono encapsulante. O carbono  $\beta$  em altas temperaturas sofre desidrogenações e reorganiza-se formando o carbono grafítico ( $C_\epsilon$ ). A formação do carbono encapsulante e grafítico influencia na desativação do catalisador já que bloqueiam o sítio ativo (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987) (ÓRFÃO, 1987).

O mecanismo de formação do carbono filamental proposto por Baker *et al.* (1972) ocorre quando o  $C_\alpha$  dissolve-se e difunde através do metal para regiões de crescimento preferencial, como fronteiras de grão ou interface metal-suporte. Desta forma, as partículas dos metais deslocam-se da superfície sendo transportadas pelos filamentos de carbono enquanto continua ativo na reação já que o carbono não acumula sobre ele, este carbono é conhecido como carbono filamentososo. No entanto, a sua acumulação pode provocar o seu rompimento, a obstrução dos poros do catalisador e a perda de carga nos reatores. A Figura 7 ilustra sua formação bem como a possibilidade de ocorrer a difusão superficial do  $C_\alpha$  provocando a formação da “pele” dos filamentos, fato que pode encapsular o metal ocasionando a sua desativação.

Figura 7 - Esquema ilustrativo da formação de carbono filamentos, onde 1 refere-se a difusão superficial e 2 a dissolução e difusão no metal.

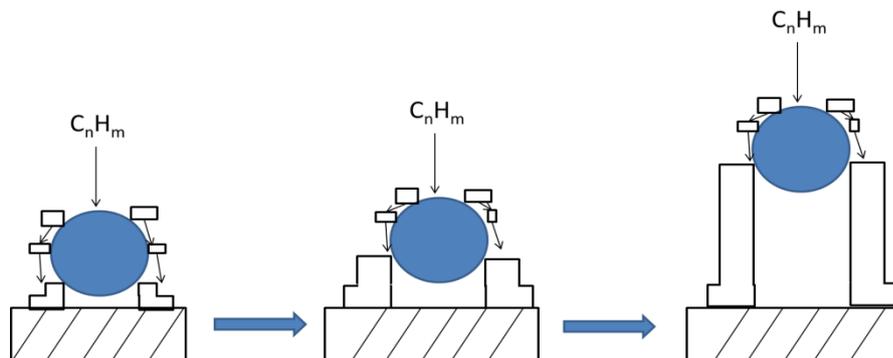


Fonte: BAKER et al, 1972.

Vale ressaltar que o mecanismo de Baker *et al.* (1972) foi proposto inicialmente para o caso do níquel, mas pode ser utilizado para outros metais contanto que eles dissolvam facilmente o carbono e formem carbetos, como o Fe e Co. É importante dizer que geralmente o diâmetro dos filamentos é determinado pelo diâmetro das partículas a qual é formado.

Uma alternativa a este mecanismo foi proposta por Baird, Fryer e Grant (1974) que sugere a aglutinação das espécies de carbono após a sua difusão superficial no metal, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 - Mecanismo de Baird, Fryer e Grant para o crescimento dos filamentos.



Fonte: OBERLIN; ENDO, 1976.

## 1.6 Nanotubos de carbono

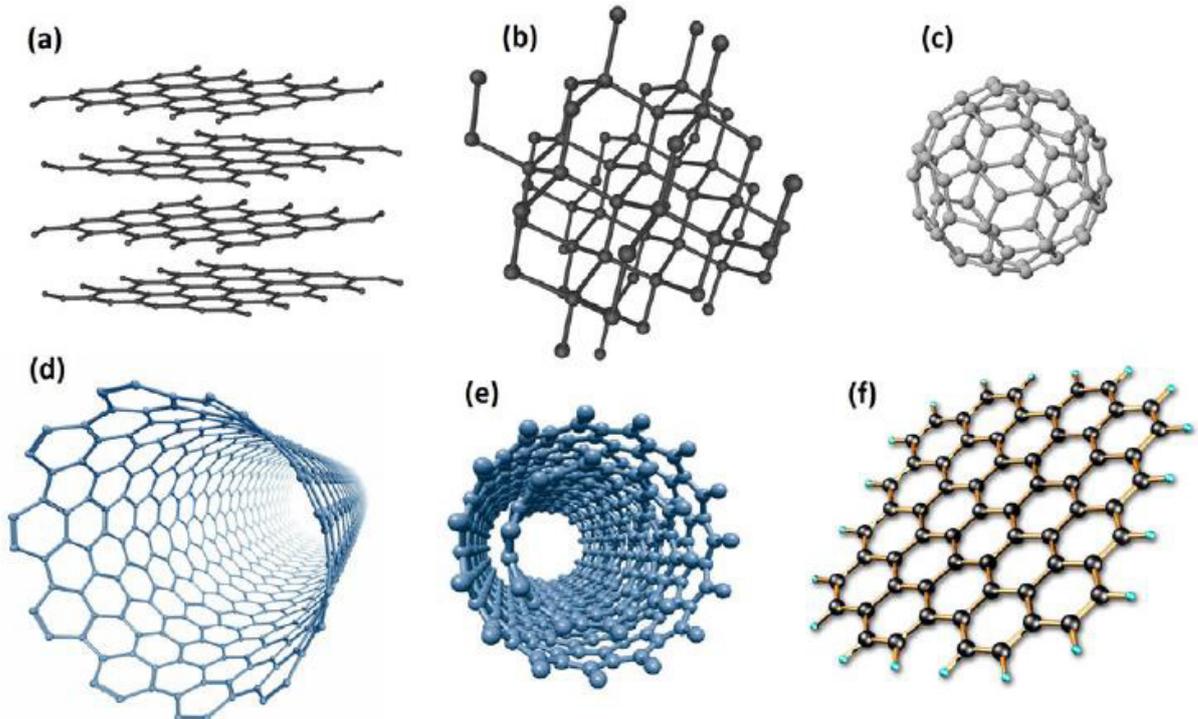
Até 1984, pensava-se que só existiam duas formas alótropas do carbono, o diamante e o grafite. No entanto, no ano posterior Kroto *et al.* (1985) vaporizou uma amostra de grafite com um pulso de laser com luz intensa e utilizou o gás hélio para transportar o carbono vaporizado para um espectrômetro de massa, o qual mostrou picos assemelhando-se a grupo de átomos de carbono, em especial evidenciou a formação de um pico intenso correspondendo a moléculas compostas por 60 átomos de carbono. A esta nova forma alótropa do carbono deu-se o nome de fulerenos que são estruturas fechadas e convexas compostas por faces pentagonais e hexagonais, na qual seus átomos de carbono possuem a hibridização  $sp^2$  (SALES, 2012).

A descoberta do fulereno desencadeou a busca por outras estruturas fechadas até que Sujio Ijima (1991) descobriu os nanotubos de carbono com o auxílio de microscópio eletrônico de transmissão por meio de um método semelhante ao utilizado para a produção de fulerenos, a evaporação de amostras de grafite através da descarga por arco.

Os nanotubos de carbono são formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno em torno do seu eixo formando estruturas tubulares com diâmetro na faixa de nanômetros e o seu comprimento pode chegar a centímetros (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). Desde sua descoberta, eles têm sido bastante estudados devido as suas interessantes propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001). Estas propriedades são determinadas pelo seu diâmetro e pela forma como os hexágonos de átomos de carbono se orientam em relação ao eixo do tubo (ROMERO *et al.*, 2002).

A classificação dos nanotubos de carbono é realizada com relação ao número de camadas. O nanotubo de carbono de parede múltipla (multi-wall carbon nanotubes - MWNTs) é formado por várias folhas de grafeno que se enrolam de forma concêntrica, como um tubo coaxial, separadas entre si por uma distância de 0,34 nm e com diâmetro de 1nm. O número de camadas pode chegar a centenas, que são mantidas unidas por interações do tipo Van der Waals, e o diâmetro da camada mais externa pode chegar a 100 nm. Os nanotubos de carbono de parede simples (single-wall carbon nanotubes - SWNTs) são formados apenas por uma folha de grafeno, cujo diâmetro interno pode variar de 0,4 a 2,5 nm e o comprimento pode chegar a alguns milímetros. (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007) (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) (SALES, 2012). A Figura 10 mostra as diferentes formas alótropas do carbono.

Figura 9 - Representação das formas alótropas do carbono: a) grafite b) diamante c) fulereno d) nanotubos de paredes simples e) nanotubos de parede dupla f) grafeno.

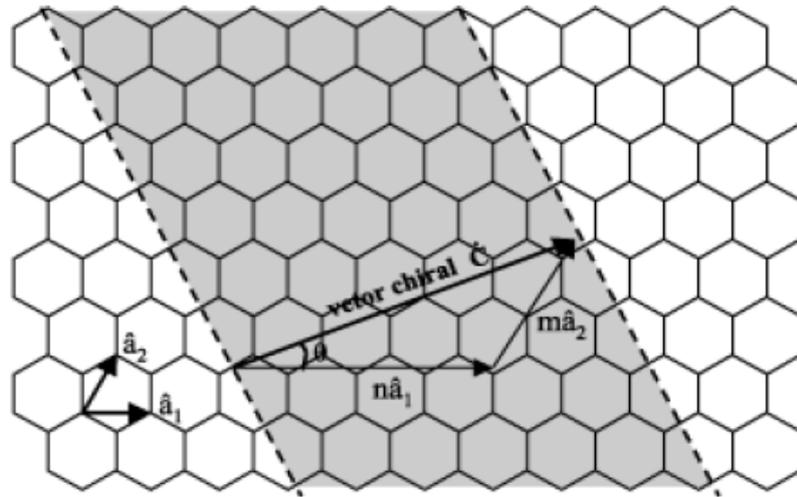


Fonte: ZARBIN; OLIVEIRA, 2013.

As propriedades físicas dos nanotubos de carbono são determinadas pela maneira com que as folhas de grafeno são enroladas e influenciadas pelos seus parâmetros estruturais, o diâmetro ( $dt$ ) e o ângulo quiral ( $\theta$ ) (também chamado de quiralidade ou helicidade). Deste modo, a estrutura dos nanotubos de carbono é definida por um vetor  $C_h$  (Figura 11), que conecta dois pontos cristalográficos equivalentes da rede hexagonal, e é definido pelos números inteiros  $m$  e  $n$  e pelos vetores de base ( $a_1$  e  $a_2$ ) da rede do grafeno, conforme exibe a Equação 12 (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007) (ALMEIDA, 2007) (AMORIM, 2009) (SALES, 2012).

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (12)$$

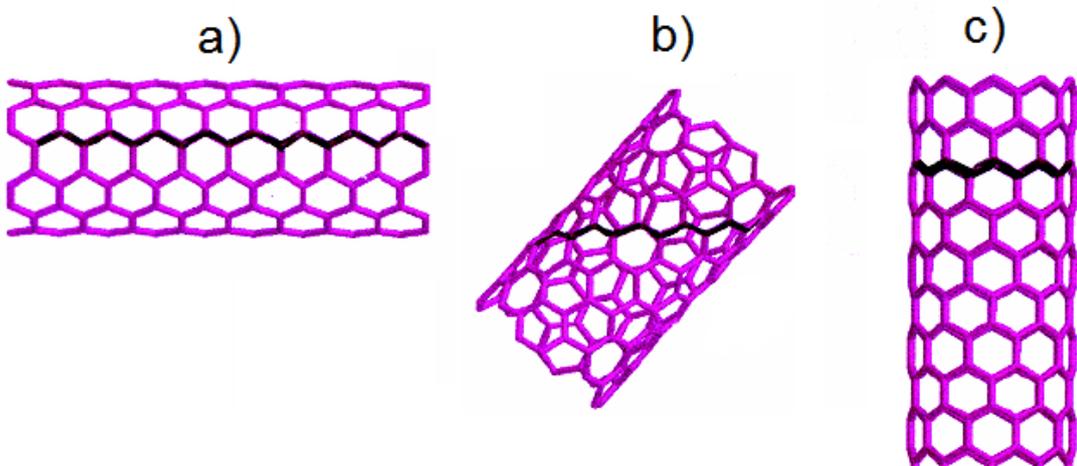
Figura 10 - Vetor quiral na rede do grafeno.



Fonte: ALMEIDA, 2007.

Os nanotubos de carbono também podem ser classificados de acordo com sua quiralidade ( $\theta$ ). Os nanotubos quirais (espiral) o valor do ângulo ( $\theta$ ) é menor que  $30^\circ$  e maior que  $0^\circ$  e os números inteiros  $m$  e  $n$  são diferentes ( $m \neq n$ ). Nos nanotubos aquirais o valor de  $\theta$  é igual a  $0^\circ$  ou  $30^\circ$ , quando o valor de  $n=m$  é denominado armchair ( $\theta=0^\circ$ ), quando o valor de  $m=0$  é dito zigzag ( $\theta=30^\circ$ ) (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007) (ALMEIDA, 2007) (AMORIM, 2009) (SALES, 2012). A Figura 12 apresenta a forma espiral, armchair e zigzag.

Figura 11 - Conformação dos nanotubos de carbono, a) armchair; b) quiral e c) zigzag.



Fonte: Machado, 2007.

Devido as propriedades eletrônicas, óticas e mecânicas dos nanotubos de carbono a sua aplicabilidade é bastante variada podendo ser utilizado na confecção de diferentes tipos de dispositivos, como emissores de elétrons para mostradores dentre outros. Uma forma de potencializar suas propriedades é funcionalizando-o através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento (os tubos de pontas abertas possuem capilaridade) tem sido vislumbrado seu uso no ramo da tecnologia (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

## 2 OBJETIVOS

Com o intuito de obter um catalisador com altas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  bem como averiguar as propriedades do coque resolveu-se estudar o efeito da adição de vanádio ao catalisador NiSi na reação de reforma a seco do metano já que trabalhos anteriores mostraram que sua adição promove um acréscimo na taxa de conversão do metano e dióxido de carbono, mas com uma considerável deposição de coque (VALENTINI *et al*, 2003).

### 2.1 Objetivo geral

Estudar o efeito da adição do vanádio nas propriedades catalíticas do catalisador NiSi na reação de reforma a seco do metano.

### 2.2 Objetivos específicos

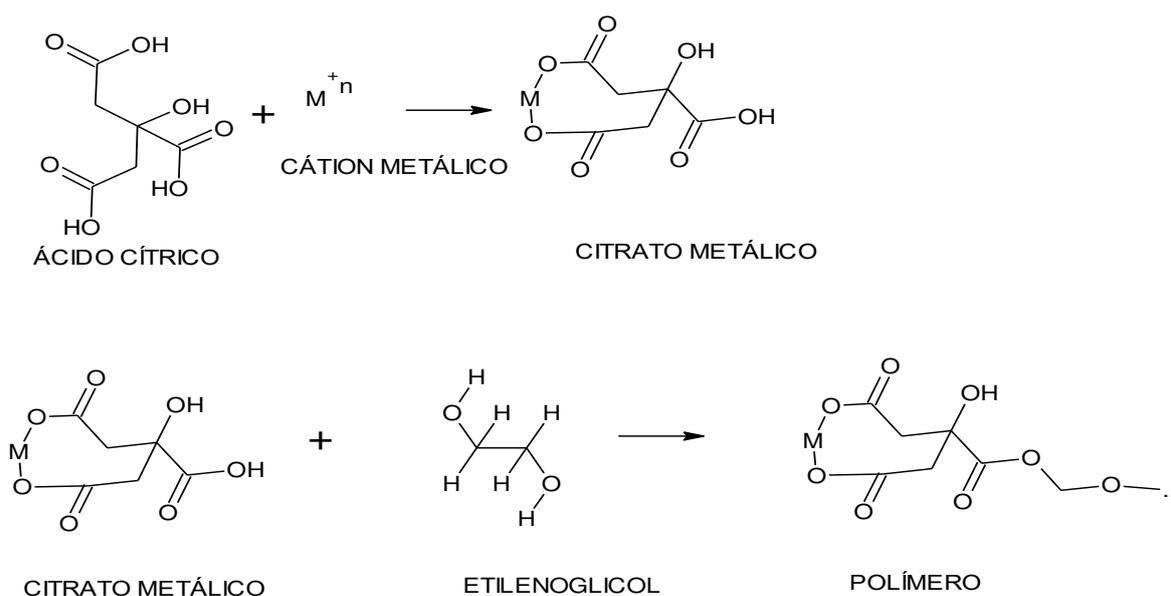
- Sintetizar os catalisadores NiSi e NiVSi através do método dos precursores poliméricos.
- Caracterizar os catalisadores NiSi e NiVSi através de diferentes técnicas (espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente, isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, difração de raios-X e redução a temperatura programada).
- Realizar testes catalíticos variando a temperatura (600°C, 700°C e 800°C) e composição da mistura reacional na razão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  (1:2; 1:1; 2:1).
- Caracterizar as amostras do pós-teste pelas técnicas de oxidação a temperatura programada, análise termogravimétrica e espectroscopia Raman.
- Verificar o teor de carbono produzido bem como sua forma alotrópica majoritária após os testes catalíticos.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Método de síntese

A síntese dos catalisadores contendo os metais de níquel e vanádio dispersos em sílica foram realizadas pelo método dos precursores poliméricos (método de Pechini) (CARREÑO *et al.*, 2002). Este método consiste na formação de complexos entre os cátions metálicos e ácidos carboxílicos (ácido cítrico), em solução aquosa seguido da sua polimerização através da reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol). Esta complexação possibilita a obtenção de partículas nanométricas e com baixo grau de aglomeração do metal no suporte. A Figura 13 mostra as reações envolvidas no método de Pechini.

Figura 12 - Reações envolvidas na síntese dos catalisadores através do método de Pechini.



Fonte: Silva Júnior (2014).

#### 3.2 Preparo do catalisador

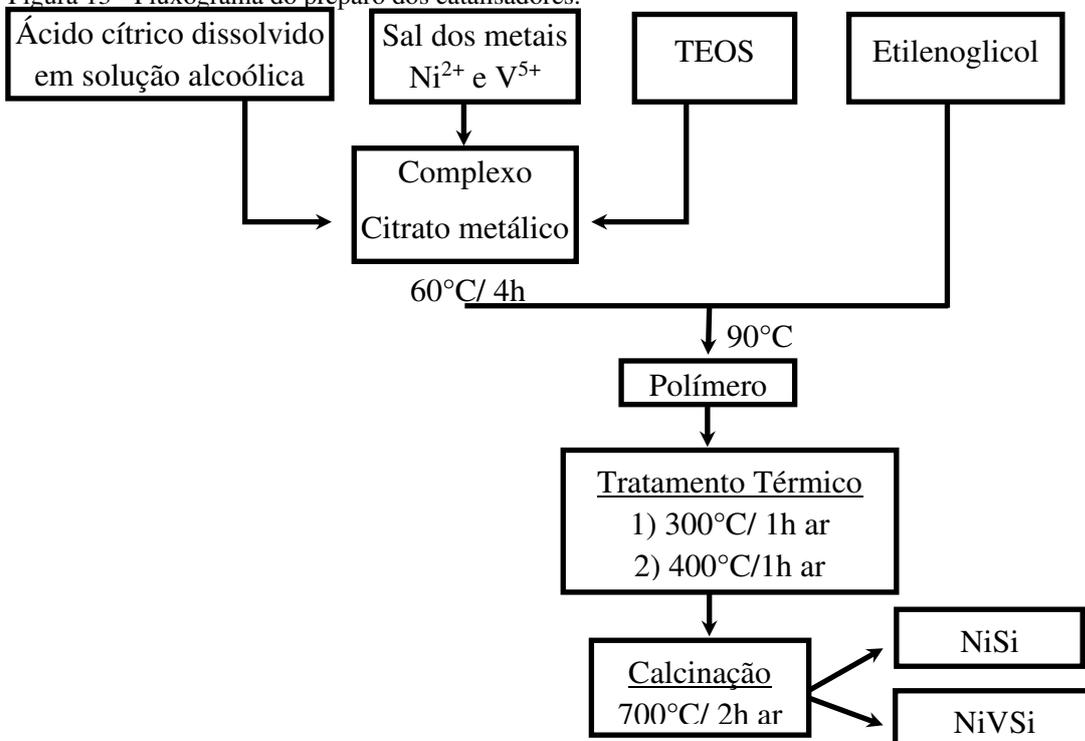
Os reagentes nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  - 97 % VETEC), monovanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$  - 99 % MERCK) e tetraetilortosilicato (TEOS) ( $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$  - 99 % SIGMA ALDRICH) foram utilizados como precursores dos metais. O ácido cítrico (AC) ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - 99,5 % VETEC) e etilenoglicol (EG) ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  - 99,5 % VETEC) como

agente complexante e polimerizante, respectivamente. Foi empregada razão molar AC/metálico e EG/ metal de 3:1, sendo o teor de metal total igual à soma de níquel, vanádio e silício. O teor mássico dos metais Ni e V dispersos em sílica nos catalisadores NiSi e NiVSi, respectivamente, foram de 10 %.

O preparo do catalisador NiVSi iniciou-se com a dissolução do AC (32,11 g) em solução alcoólica (50 % v/v de água destilada) sob agitação. Em seguida, adicionaram-se os sais de Ni (1,48 g) e V (0,69 g), que após a completa dissolução foi acrescida de TEOS (8,32 g), e o sistema mantido a temperatura de 60 °C por 4h.

Após a etapa de complexação, adicionou-se o EG (9,48 g) seguido de aquecimento a 90 °C até que a solução atingisse a consistência de gel. A amostra foi submetida a tratamento térmico, para eliminar a matéria orgânica presente, sob fluxo de ar por uma hora, inicialmente a 300 °C seguido de aquecimento a 400 °C. O pó obtido foi macerado e logo em seguida calcinado com intuito de obter os metais na forma de óxido a temperatura de 700 °C por 2 h sob fluxo de ar.

Figura 13 - Fluxograma do preparo dos catalisadores.



Fonte: A própria autora.

### **3.3 Caracterização do catalisador**

#### ***3.3.1 Espectroscopia de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)***

O princípio da análise de ICP-OES consiste na excitação dos átomos da amostra por uma energia externa na forma de plasma levando os átomos da amostra a um estado de energia mais alto, estado excitado. Após alguns nanossegundos, os átomos excitados voltam para o estado fundamental, liberando energia na forma de radiação visível ou ultravioleta (SKOOG, et al.,2011).

A técnica de ICP-OES foi realizada no equipamento Optima 4300 DV ICP-OES da companhia Perkin Elmer, USA com plasma acoplado indutivamente.

#### ***3.3.2. Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>***

Esta análise consiste na adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> nos poros da superfície do catalisador. A quantidade adsorvida é determinada pela variação de pressão interna do sistema quando o equilíbrio é atingido. A isoterma é representada graficamente por volume adsorvido (cm<sup>3</sup>/g) em função da pressão relativa ( $p/p_0$ ), onde  $p_0$  é a pressão de saturação de N<sub>2</sub> à temperatura de ensaio (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Nas isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> utilizou-se o equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) Micromeritics Instrument Corporation, usando 60 mg da amostra. Os dados foram tratados pelo programa Autosorb1 versão 1.54. Os valores de área superficial foram obtidos a partir da aplicação do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume médio dos poros pelo modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

#### ***3.3.3 Difração de raios X (DRX)***

A técnica DRX é utilizada para determinar exatamente as posições atômicas e, portanto, os comprimentos e ângulos de ligações dos átomos no interior da célula unitária. Este fenômeno consiste na incidência de feixes paralelos e monocromáticos de raios X, que são ondas eletromagnéticas que possuem a mesma grandeza dos espaçamentos dos átomos na rede cristalina, sobre a amostra interagindo com os seus átomos originando a difração.

A equação de Bragg (Equação 13) descreve a direção dos feixes difratados e baseia-se na ideia que os feixes difratados se faz por reflexão geométrica nos planos cristalinos e que estas reflexões nos planos paralelos devem ocorrer de forma construtiva para que possam ser observados (CULLITY, 1978). Assim, a condição para existência de reflexão é:

$$n\lambda = 2 d (hkl) \text{ sen } \theta \quad (13)$$

Onde:

n = número inteiro de comprimento de onda;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X incidentes;

$\theta$  = ângulo de Bragg;

d = distância interplanar;

hkl = índices de Miller;

As amostras foram analisadas no difratômetro modelo X'Pert Pro MPD da marca Panalytical com operação de 40KV x 30mA e tubo de cobre (Cu,  $\lambda=1,540562 \text{ \AA}$ ) em uma faixa de  $2\theta$  de 10 a 100°. As fases dos padrões de difração foram identificadas no programa X'Pert HighScore Plus e as amostras foram refinadas pelo método de Rietveld com a utilização do programa DBWS Tools 2.4.

### ***3.3.4 Redução à temperatura programada (TPR)***

Esta técnica consiste na passagem de um gás redutor pela amostra com o aumento da temperatura e é utilizada para reduzir o óxido metálico para um estado de oxidação inferior. Esta técnica permite identificar os picos de redução do catalisador fornecendo informações sobre a interação do metal com o suporte, indicar a formação de ligas em catalisadores bimetálicos e parâmetros cinéticos (SCHMAL, 2011). A reação entre o óxido metálico e o hidrogênio está exemplificada na Equação 14.

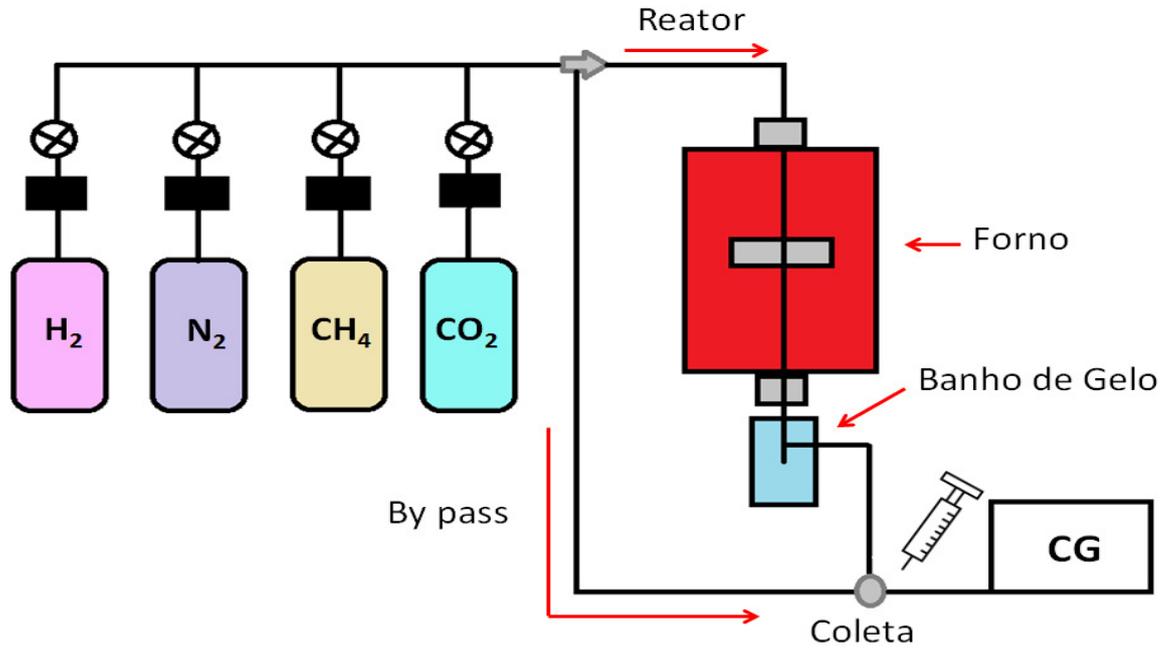


A análise de TPR foi realizada em um equipamento desenvolvido no próprio laboratório, onde aproximadamente 30 mg da amostra foi colocado no leito catalítico dentro de um reator de quartzo. Inicialmente, realizou-se um pré-tratamento sob fluxo de N<sub>2</sub> a 300°C com taxa de aquecimento de 10°C/ min por um período de 30 min para a retirada de umidade da amostra. Após a diminuição da temperatura para 60°C, abriu o fluxo da mistura gasosa redutora (8 %<sub>v/v</sub> de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>) a uma taxa de 30 ml/min e aqueceu a amostra até 950°C com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 3.4 Teste catalítico

O sistema reacional consta de conexões em aço inoxidável que fazem a interligação dos cilindros de gases, que possuem válvulas de segurança e agulha, ao reator. As temperaturas do forno e do leito catalítico são verificadas através de controladores de temperatura que recebem o sinal dos termopares posicionados na parte interna dos mesmos. O fluxo dos gases é medido através de bolhômetro. O leito catalítico é montado no interior de um reator de quartzo com a colocação de lã de rocha, onde ficará o catalisador. No final da conexão do reator é colocado um banho de gelo para condensar o vapor d'água formado por reações paralelas a reação de reforma a seco do metano. O teste microcatalítico está representado na Figura 15.

Figura 14 - Esquema do sistema reacional utilizado na reação de reforma do metano.



Fonte: A própria autora.

Inicialmente, o catalisador (50 mg) foi ativado a 650 °C por 1 h sob fluxo de H<sub>2</sub> a uma taxa de 10 °C/min. A mistura reacional composta de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> (padrão interno) foi introduzida no reator após a ativação totalizando 35 mL/min mantendo fixo o volume do CO<sub>2</sub> em 10 mL. Os catalisadores foram analisados em diferentes razões entre o CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub> (0,5; 1,0 e 2,0) e temperaturas reacionais (600 °C, 700 °C e 800 °C) conforme exposto na Tabela 1. A conversão dos reagentes foi analisada pelo equipamento de cromatografia gasosa Simple Chrom, equipado com um condutor de condutividade térmica (DCT), duas colunas empacotadas, Porapak-Q e Peneira Molecular-5M, e argônio como gás de arraste.

Tabela 1 - Condições experimentais utilizadas nos testes catalíticos para os catalisadores NiSi e NiVSi.

Teste	Nomenclatura	Nomenclatura	Variáveis	
	NiSi	NiVSi	Temperatura (°C)	Razão CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub>
1	NS605	NV605	600	0,5
2	NS601	NV601	600	1
3	NS602	NV602	600	2
4	NS705	NV705	700	0,5
5	NS701	NV701	700	1
6	NS702	NV702	700	2
7	NS805	NV805	800	0,5
8	NS801	NV801	800	1
9	NS802	NV802	800	2

Fonte: A própria autora.

### 3.5 Caracterização do pós-teste

#### 3.5.1 Oxidação a temperatura programada (TPO)

Esta técnica é utilizada para oxidar o metal aumentando seu estado de oxidação ou para combustão de carbono e particulados presentes no catalisador. Sua principal aplicação é na caracterização do coque depositado sobre a superfície do catalisador durante as reações químicas, permitindo identificar a presença das diferentes formas alotrópicas do carbono formado pelas suas faixas estreitas de queima (SCHMAL, 2011).

As análises de TPO foram executadas em um equipamento desenvolvido no próprio laboratório, onde aproximadamente 10 mg da amostra foi colocado no leito catalítico dentro de um tubo de quartzo, sob fluxo de ar de 20 mL/min e taxa de aquecimento de 8°C/min, da temperatura ambiente até 770°C.

#### 3.5.2 Análise termogravimétrica (TG)

Os métodos gravimétricos fornecem informações sobre a perda ou ganho de massa da amostra com o aumento de temperatura e permite investigar as propriedades dos sólidos durante este aquecimento, tais como a mudança de fase e decomposição bem como para

construção do diagrama de fases. Na análise de TG a variação massa da amostra é monitorada em função do aumento da temperatura e/ou tempo quando a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura, possibilitando identificar a decomposição térmica da amostra.

As análises foram realizadas no equipamento DTG-60 Shimadzu a taxa de aquecimento 10°C/min sob fluxo de ar de 30 mL/min com 5-10 mg da amostra.

### ***3.5.3 Espectroscopia Raman***

Esta técnica consiste no espalhamento inelástico de uma luz monocromática ao incidir com a amostra. É possível obter informações sobre as propriedades químicas a partir desta diferença de energia. As vibrações observáveis no Raman são aquelas que mudam as polarizabilidades das moléculas, que em geral ocasiona na mudança de forma. É bastante utilizada a investigação de catalisadores na forma de óxidos fornecendo informações sobre a sua cristalinidade e coordenação dos sítios do óxido do metal e em materiais carbonosos fornecendo informações sobre o tipo de ligações e sobre o grau de desordem da rede cristalina (NIEMANTSVERDIET, 2007).

Na análise de espectroscopia Raman foi utilizado um equipamento da marca Bruker com laser de comprimento de onda de 663 nm e tempo de exposição de 10 s com uma potência de 100 mW e frequência no intervalo de 200 a 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

### ***3.5.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

A análise de microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um aparelho de fonte FEG, marca FEI e modelo INSPECT F50. As amostras foram preparadas adicionando-se etanol anidro na amostra colocando-a no ultrassom. A partir desta solução, uma pequena fração foi gotejada sobre uma placa de silício.

## **3.6 Purificação dos nanotubos de carbono**

A purificação dos nanotubos de carbono foi realizada por meio de um tratamento químico com o intuito de remover o suporte sílica e as partículas de metal. Inicialmente, o catalisador contendo coque (100mg) foi submetido a um tratamento com uma solução de 50mL

de ácido fluorídrico 5,5 mol/L por um período de 24 h seguido de três lavagens consecutivas com água destilada onde a sua separação é realizada por centrifugação a 2000 rpm.

O segundo processo de extração foi realizado com o uso dos ácidos fluorídrico e clorídrico. Primeiramente, o coque foi imerso em uma solução de 50mL de ácido fluorídrico 5,5 mol/L sob agitação constante em uma mesa agitadora por 4h. Decorrido este tempo a amostra foi centrifugada (2000 rpm) e o precipitado foi lavado por três vezes com água destilada. Em seguida, adicionou-se 50 mL de uma solução de HCl 2,4 mol/L, a qual permaneceu sob agitação em uma mesa agitadora por um período de 2h. Posteriormente, a amostra foi submetida as mesmas etapas de lavagens e separação.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do catalisador

#### 4.1.1 Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Os teores do metal, expressos em porcentagem em massa, presentes nos catalisadores obtidos pela técnica de ICP-OES estão exibidos na Tabela 2.

Tabela 2- Composição química dos catalisadores obtidos pela técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

<b>Amostra</b>	<b>Ni (%) m/m</b>	<b>V (%) m/m</b>
NiSi	9,24	-
NiVSi	9,76	11,02

Fonte: A própria autora.

Observa-se que os valores de teor de metal exibidos na Tabela 2 foram bem próximos aos valores nominais (10% em massa para Ni e V) indicando que na síntese dos catalisadores não houve perda significativa de massa.

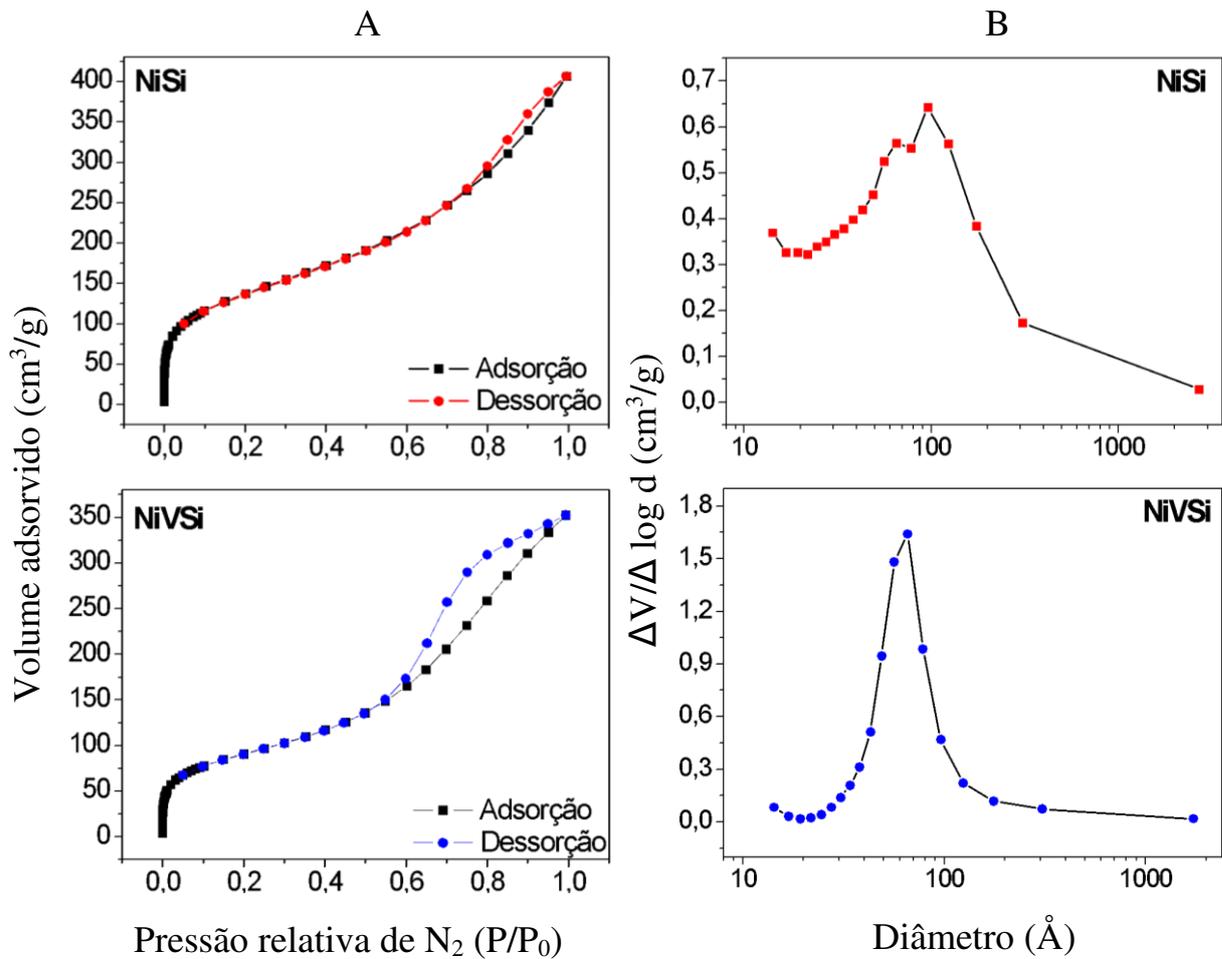
#### 4.1.2 Isoterma de adsorção/dessorção de $N_2$

Os perfis de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição do diâmetro de poros dos catalisadores estão apresentados na Figura 16 A e 16 B, respectivamente. As isotermas, para ambos os catalisadores, apresentaram perfis característicos de amostras mesoporosas, na qual ocorre o fenômeno de condensação capilar (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987). Em baixas pressões observa-se, uma inflexão dos perfis indicando a presença de microporos.

A presença de microporos pode dificultar a difusão dos reagentes até os sítios ativos localizados no interior dos poros do catalisador, e deste modo influenciar negativamente o desempenho catalítico (SALES, 2012). A curva de distribuição de poros (Figura 16 B), construída a partir do ramo de dessorção da isoterma, aponta para a presença majoritária de mesoporos para ambos os catalisadores. Porém, com perfil mais definido para o catalisador NiVSi.

Por outro lado, as curvas de distribuição de diâmetro de poros apontam para a presença de microporos, a qual é mais evidente para a amostra NiSi, concordando com o perfil das isotermas de adsorção.

Figura 15 - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (A) e distribuição do diâmetro de poros (B) para os catalisadores NiSi e NiVSi.



Fonte: A própria autora.

A Tabela 3 mostra os parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores NiSi e NiVSi.

Tabela 3 – Resultado dos parâmetros avaliados pelo ensaio de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

Amostra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)
NiSi	367	0,63
NiVSi	250	0,54

a: volume total de poros a P/P<sub>0</sub>= 0,99

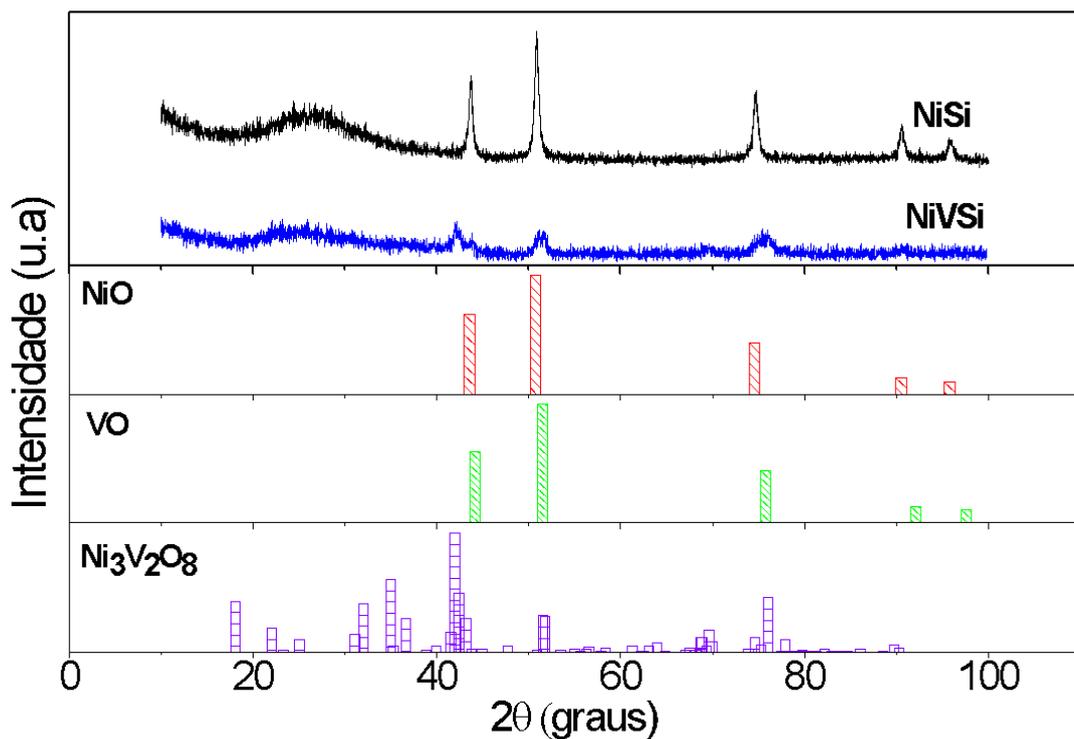
Fonte: A própria autora.

Os resultados exibidos na Tabela 3 mostram que ambos os catalisadores apresentam valores expressivos de área superficial e volume total de poros. Entretanto, verifica-se que a adição do vanádio propiciou decréscimo de 32% da área superficial, em relação à amostra NiSi; tal mudança deve-se ao aumento do teor de metal de transição, o que ocasiona a obstrução dos poros do suporte, sendo confirmado pela diminuição do volume total de poros, assim como a mudança do perfil da curva de distribuição de poros (Figura 16 B).

#### 4.1.3 Difração de raios X

A Figura 17 mostra os padrões de difração dos catalisadores após a calcinação a 700 °C por 2 h sob fluxo de ar.

Figura 16 - Padrão de difração de raios X dos catalisadores NiSi e NiVSi.



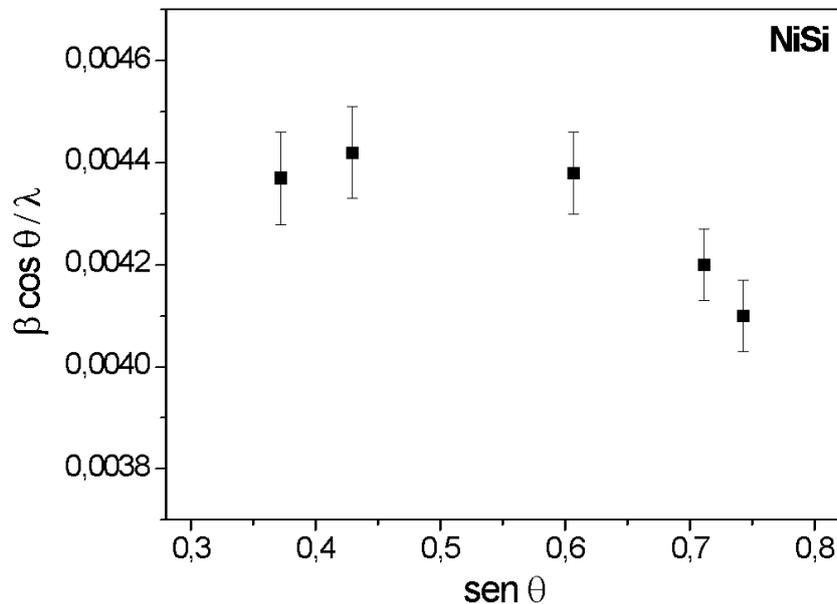
Fonte: A própria autora.

Observa-se que os padrões de difração apresentaram um background de intensidade elevada na faixa de  $2\theta$  entre 20° a 40°, que pode ser atribuído a sílica amorfa que atua como suporte nos catalisadores. O difratograma para o catalisador NiSi apresentou picos bastante intensos e estreitos, característicos de amostras com partículas grandes e com elevado grau de cristalinidade, referentes a presença da fase óxido de níquel.

O catalisador NiVSi, diferentemente do NiSi, apresentou um padrão de difração com picos de menor intensidade, mesmo assim sugere-se a formação das fases de óxido de níquel (NiO, JCPDS 01-073-1519), óxido de vanádio (II) (VO, JCPDS 01-078-0643) e triníquel bis(vanadato) (Ni<sub>3</sub>(VO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, JCPDS 01-074-1484) durante a etapa de calcinação. No entanto, não pode desconsiderar-se a presença de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>4</sub> podendo as mesmas estar na forma amorfa. Desta forma, pode-se inferir que o catalisador NiVSi trata-se de uma amostra heterogênea com relação às fases formadas, fato que está relacionado com a rota de síntese empregada (método dos precursores poliméricos) que propicia uma elevada dispersão dos cátions sobre o suporte (CARREÑO *et al.*, 2002).

Após a identificação das fases nas amostras, realizou-se o refinamento por meio do método de Rietveld do catalisador NiSi, e em seguida utilizou-se a equação de Scherrer, com a correção dos efeitos instrumentais pela amostra padrão de LaB<sub>6</sub>, para obter o valor do tamanho médio do cristalito. A homogeneidade da partícula foi analisada através do gráfico de Williamson-Hall mostrado na Figura 18.

Figura 17 - Gráfico de Williamson-Hall para o catalisador NiSi.



Fonte: A própria autora.

Os dados referentes ao progresso e concordância do refinamento, que são o  $R_{WP}$  (porcentagem do erro obtido) e  $S$  (razão do erro previsto pelo erro esperado), foram de 17,46 e 0,89 %, respectivamente, valores aquém do que é recomendado, que é de < 20 % para  $R_{WP}$  e <

1,3 para o S indicando que houve concordância nos parâmetros refinados e oferecem assim uma boa confiabilidade ao refinamento (SILVA, 2011).

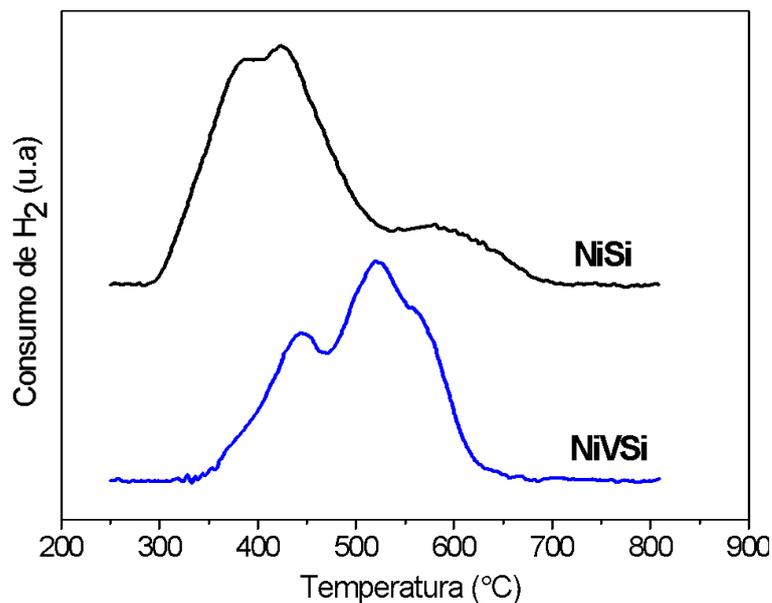
O tamanho médio do cristalito de NiO foi de 24,13 nm sendo assim interessante para produção de nanotubos de carbono de boa qualidade, visto que o diâmetro da partícula está relacionado com o diâmetro do nanotubo de carbono (ÓRFÃO,1987). Ressalta-se que o catalisador NiVSi pode ser ainda mais atraente para a geração de nanotubos de carbono, já que a difração de raios X aponta para material predominantemente amorfo, desta forma possuindo partículas pequenas.

Nota-se que o perfil do gráfico de Williamson-Hall para o catalisador NiSi não foi linear, indicando que não há uma boa homogeneidade no tamanho de partícula da fase NiO. Por isso, não foi calculado os valores de microdeformação ( $\epsilon$ ) e tamanho da partícula (D), já que eles não apresentariam resultados confiáveis (SILVA, 2011).

#### 4.1.4 Redução a temperatura programada (TPR)

A Figura 3 mostra as bandas de consumo de hidrogênio para os catalisadores NiSi e NiVSi à medida que a temperatura aumenta.

Figura 18 - Perfil de TPR dos catalisadores.



Fonte: A própria autora.

O perfil de TPR do catalisador NiSi mostrou três bandas de consumo de H<sub>2</sub> (380°C, 425°C e 580°C) que se referem a redução do NiO (Ni<sup>+2</sup> para Ni<sup>0</sup>) já que somente este componente da mistura está sujeito a redução na faixa de temperatura estudada. A primeira banda de consumo de H<sub>2</sub> é devido a redução do NiO que apresenta maior exposição superficial, isto porque o óxido de silício não está propenso ao fenômeno de forte interação metal-suporte (SMSI) com o óxido de níquel (POMPEO *et al.*, 2005). Logo, as partículas de óxido de níquel possuem propriedades semelhantes ao óxido de níquel puro, apresentando assim redução abaixo de 400°C. As demais bandas de consumo de H<sub>2</sub> podem ser atribuídas a redução do NiO que se encontra no interior dos poros do suporte ou a partículas parcialmente recobertas pelo óxido de silício (POMPEO *et al.*, 2005).

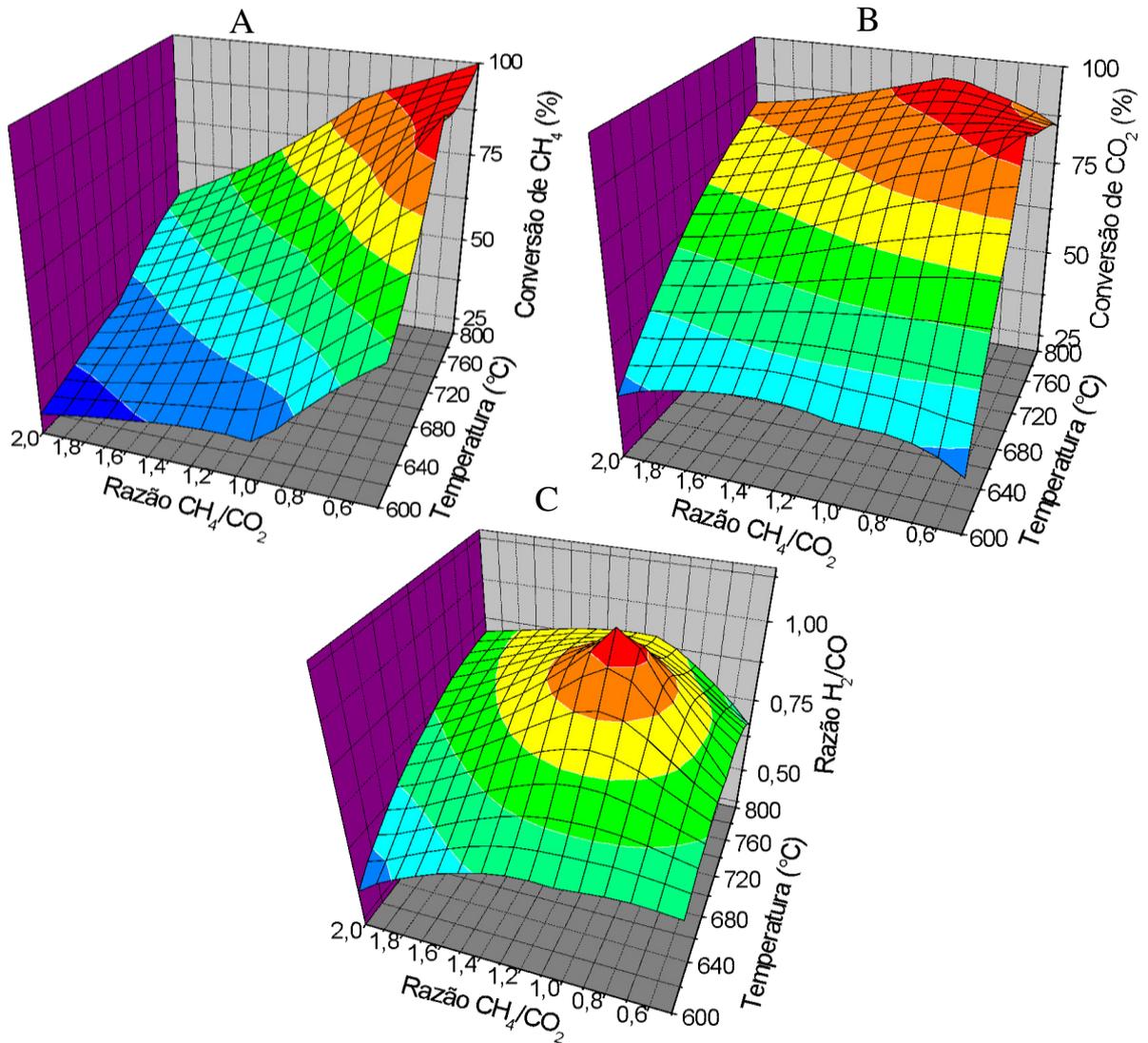
O perfil de TPR para o catalisador NiVSi exibiu bandas de consumo de H<sub>2</sub> nas temperaturas de 380°C, 440°C, 520°C e 560°C. A primeira banda de consumo de H<sub>2</sub> é referente à redução do NiO com fraca interação com o suporte, porém observa-se que houve um decréscimo significativo na sua intensidade quando comparado ao catalisador NiSi. Isto é um forte indicativo de que o óxido de vanádio influenciou nas propriedades deste catalisador, possivelmente dificultando o processo de sinterização que pode ocorrer durante o tratamento térmico. Se a sinterização for significativa, a probabilidade de ocorrer a formação de partículas de NiO expostas na superfície externa é grande. Este fato foi observado previamente nos padrões de difração, onde na presença de vanádio foram obtidos picos de difração de baixa intensidade, típico de material em início de cristalização ou de partículas muito pequenas.

O evento observado na temperatura de 440°C pode ser atribuído a redução do NiO no interior dos poros do suporte, como mostrado para o catalisador NiSi. A banda mais intensa de consumo de H<sub>2</sub> em 520 °C pode estar relacionada à redução da fase Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> cuja presença foi sugerida pelo difratograma da Figura 17. Em tal processo de consumo de H<sub>2</sub>, está associado a redução do Ni<sup>+2</sup> para Ni<sup>0</sup> e também com a redução do V<sup>+5</sup> para V<sup>+3</sup>, tanto da fase Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> assim como de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, a qual não foi sugerida por difração de raio-X. Similarmente a amostra NiSi, o catalisador NiVSi apresenta consumo de H<sub>2</sub> com máximo próximo de 560 °C, o qual pode estar relacionado ao NiO parcialmente recoberto.

## 4.2 Testes catalíticos

Com o intuito de conhecer como a adição do vanádio influencia nas propriedades catalíticas, realizou-se no total uma série de 9 testes catalíticos (Tabela 1) para cada catalisador, variando a temperatura reacional e a razão da mistura reacional. A partir do resultado de cada teste realizado obteve-se um valor médio, excluindo os primeiros 70 minutos de reação, de conversão do  $\text{CH}_4$ , do  $\text{CO}_2$  e razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ . Ou seja, assumiram-se os valores de estado estacionário. A Figura 20 exibe os gráficos de conversão de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtida em função do tempo reacional para o catalisador NiSi.

Figura 19 - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão catalítica do metano (A) e do dióxido de carbono (B) e da razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (C) para o catalisador NiSi.



Fonte: A própria autora.

Neste ponto deve ser destacado, novamente, que a carga de CO<sub>2</sub> foi mantida constante enquanto a de CH<sub>4</sub> foi variada, obtendo-se assim as diferentes razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Portanto, nos testes com composição CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 2 a carga de CH<sub>4</sub> é de 4 vezes maior da composição CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 0,5. Isso significa que a conversão de 100% na razão 0,5 equivale a conversão de 25% de CH<sub>4</sub> na razão 2,0.

A endotermicidade do processo é evidenciada nas Figuras 20 A e 20 B, as quais mostram que o aumento da temperatura reacional promove acréscimo na capacidade de conversão catalítica do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

A reação de decomposição do metano (Equação 7) é termodinamicamente favorável a todas as temperaturas estudadas ( $\Delta G^{\circ}_{600^{\circ}\text{C}} = -6,8 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{700^{\circ}\text{C}} = -17,82 \text{ KJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G^{\circ}_{800^{\circ}\text{C}} = -28,84 \text{ KJ mol}^{-1}$ ) propiciando uma maior conversão de CH<sub>4</sub> com o aumento da temperatura.

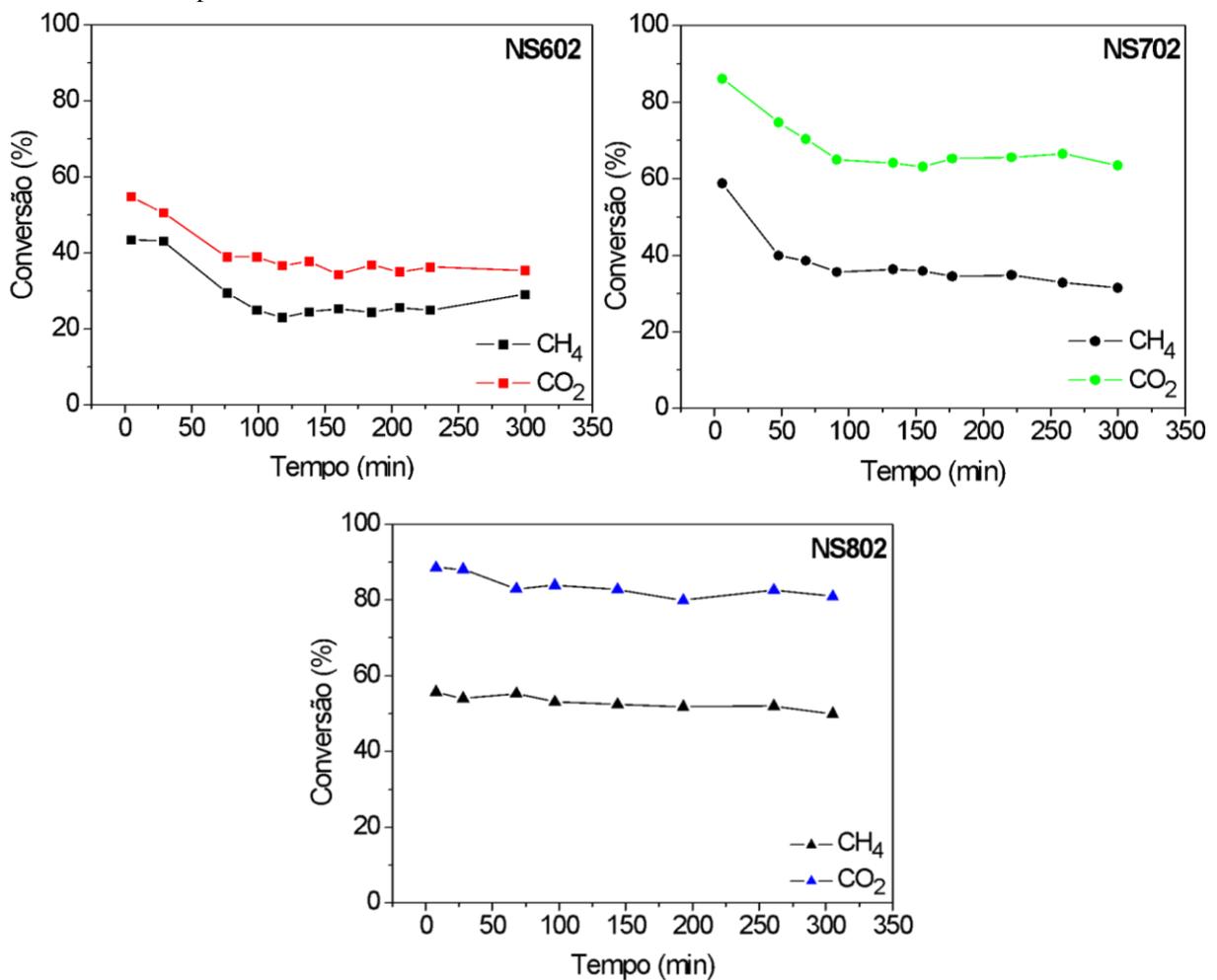
A conversão de CO<sub>2</sub>, também aumenta com a temperatura, já que a reação representada pela Equação 8 torna-se termodinamicamente favorável com o aumento da temperatura ( $\Delta G^{\circ}_{600^{\circ}\text{C}} = 17,99 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta G^{\circ}_{700^{\circ}\text{C}} = 0,54 \text{ KJ/mol}$  e  $\Delta G^{\circ}_{800^{\circ}\text{C}} = -16,92 \text{ KJ/mol}$ ). A conversão de CO<sub>2</sub> próximo de 35% na temperatura de 600°C, a qual pode ser considerada elevada em tal temperatura; visto que o valor de  $\Delta G^{\circ}$  para a reação 8 a 600°C é elevado. Termodinamicamente as reações paralelas 9 e 11 ( $\Delta G^{\circ} = -2,29 \text{ KJ/mol}$  e  $\Delta G^{\circ} = 9,23 \text{ KJ/mol}$ , respectivamente), as quais consomem CO<sub>2</sub>, são mais favoráveis que a reação 8 a 600°C. Portanto, estes valores sugerem que a conversão de CO<sub>2</sub> a 600°C se processa principalmente pelas reações 9 e 11.

Observa-se que na condição reacional de 700 °C e razão de 0,5 para CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> ocorrem as maiores conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>. A conversão alta de CH<sub>4</sub> é previsível por ter menor quantidade de CH<sub>4</sub> em relação ao CO<sub>2</sub>, entretanto nota-se que mesmo em maior quantidade o CO<sub>2</sub> também apresenta alta conversão, tal fato pode ser justificado pela ocorrência das reações representadas nas Equações 8, 9 e 11, apesar de não serem termodinamicamente favoráveis a esta temperatura ( $\Delta G_{700^{\circ}\text{C}} = 0,54 \text{ KJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_{700^{\circ}\text{C}} = 6,3 \text{ KJ mol}^{-1}$  e  $\Delta G_{700^{\circ}\text{C}} = 8,9 \text{ KJ mol}^{-1}$ , respectivamente).

Os dados das conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em função da razão de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, mantendo fixo a temperatura, mostraram que com o aumento desta razão a conversão do CH<sub>4</sub> diminui mais significativamente que a do CO<sub>2</sub>, enquanto que esta última, a 600 °C, não apresenta alteração. Tal comportamento poderia sugerir a competição pelos sítios ativos, por parte do CO<sub>2</sub>

e  $\text{CH}_4$ . O acréscimo da pressão parcial de  $\text{CH}_4$  decresce a fração de sítios ocupados pelo  $\text{CO}_2$ . Isto indica que a composição reacional afeta diretamente na conversão destes gases já que possivelmente as reações de consumo de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  ocorram em menor quantidade. No entanto, neste ponto é interessante observar os perfis das conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em função do tempo reacional para o catalisador NiSi na razão 2,0 de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  nas temperaturas estudadas (Figura 21).

Figura 20 - Conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em função do tempo reacional para o catalisador NiSi na razão 2,0 de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C.



Fonte: A própria autora.

O declínio da conversão de  $\text{CH}_4$  é mais acentuado nas temperaturas de 600 °C e 700 °C obtendo uma taxa de desativação de 44 % e 39 %, respectivamente. Enquanto que a conversão de  $\text{CO}_2$  tem uma taxa de desativação de 31 % e 25 %, respectivamente. As elevadas taxas de desativação para esta temperatura estão relacionadas com a deposição de coque na superfície do catalisador proveniente principalmente da reação de decomposição do metano

(Equação 7) que é favorecida pela estequiometria da reação principal e tendo como consequência a diminuição dos sítios ativos durante a reação.

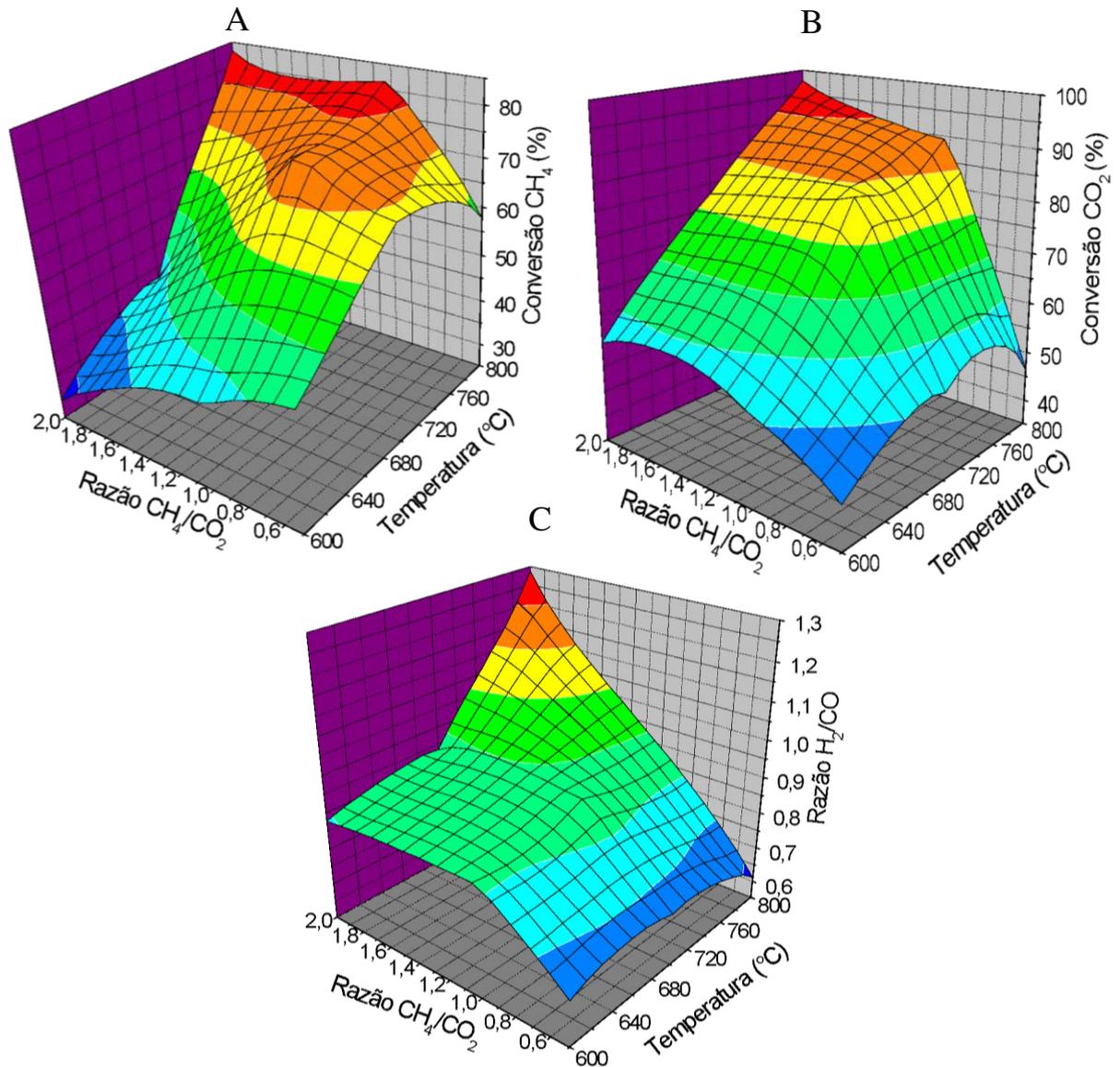
Observa-se que para a temperatura de 800 °C a taxa de desativação do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> não é muito pronunciada, 1 % e 6 % respectivamente, visto que o aumento na temperatura favorece a reação de Boudouard (Equação 8) e diminui a deposição de coque pelo desfavorecimento termodinâmico das reações paralelas que produzem coque (Equação 9 e 10). Portanto, a variação não significativa da conversão do CO<sub>2</sub> a 600°C, devido a variação da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> mostra que em tal temperatura a conversão do CO<sub>2</sub> é dependente da conversão do CH<sub>4</sub>. A ocorrência das reações 9 e 10 aumentam a taxa de desativação catalítica.

O gráfico de superfície da razão H<sub>2</sub>/CO (Figura 20 C) evidencia a existência de um ponto máximo, na temperatura de 700 °C e razão 1,0 de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, cujo valor encontra-se acima da unidade. A existência de um ponto máximo tem relação com os valores de  $\Delta G^\circ$  das reações envolvidas no processo. Como citado anteriormente, a reação 7 é favorecida termodinamicamente ( $\Delta G^\circ = -17,82$  KJ/mol), ao passo que as reações que produzem CO e/ou consomem H<sub>2</sub> (reações 8, 9 e 11), de modo a afetar a razão H<sub>2</sub>/CO não são ( $\Delta G^\circ_{700^\circ\text{C}}$  de 0,54, 6,3 e 8,9 KJ/mol, respectivamente). Portanto, na temperatura de 700°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1,0, temos as condições reacionais adequadas para obter elevada razão H<sub>2</sub>/CO, para o catalisador NiSi a pressão atmosférica.

É interessante destacar, na Figura 20 C, que o mínimo obtido para a razão H<sub>2</sub>/CO é observado a 600°C, mesmo para a maior razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Evidenciando, portanto, que a conversão de CO<sub>2</sub> é dependente da conversão do CH<sub>4</sub>, e está se processa significativamente através da reação 9 ( $\Delta G^\circ_{600^\circ\text{C}} = -2,29$  KJ/mol); consumindo H<sub>2</sub> com deposição de coque.

A Figura 22 mostra os gráficos de conversão de CH<sub>4</sub> (A) e CO<sub>2</sub> (B), e razão H<sub>2</sub>/CO (C), em função do tempo reacional para o catalisador NiVSi.

Figura 21 - Efeito da temperatura e da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  sobre a conversão catalítica do metano (A) e do dióxido de carbono (B) e na razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (C) para o catalisador NiVSi.



Fonte: A própria autora.

Para composições reacionais cuja razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  está acima da unidade observa-se que o catalisador NiVSi, segue o caráter endotérmico da reação, ou seja, acréscimo na taxa de conversão de  $\text{CH}_4$  e do  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura reacional. No entanto, diferentemente do catalisador NiSi, os máximos de conversão de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$  foram observados na razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,0.

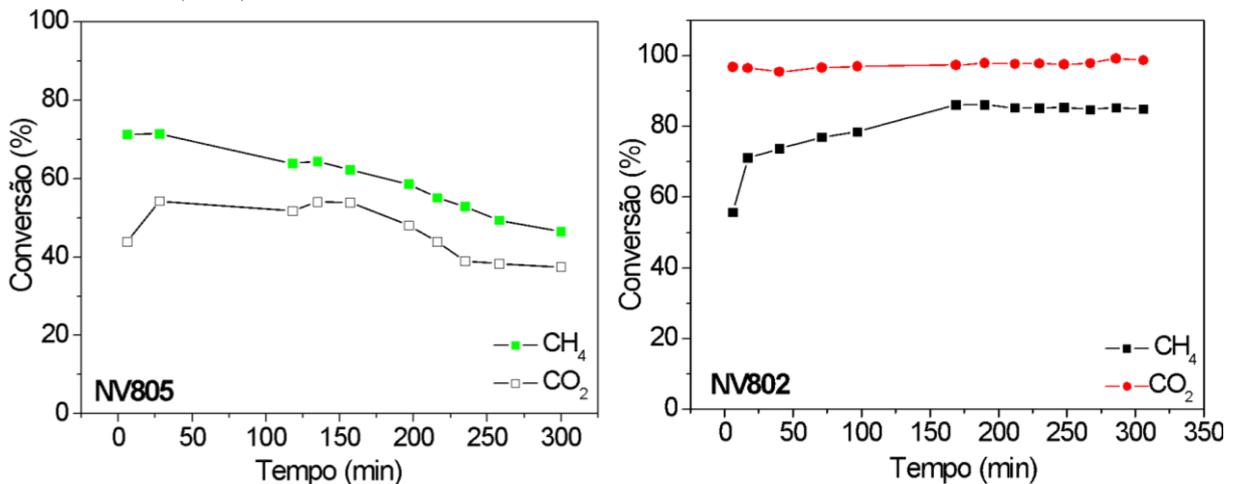
A taxa de conversão do  $\text{CH}_4$ , assim como do  $\text{CO}_2$  passa por um máximo na temperatura de 700°C, quando a pressão parcial do  $\text{CH}_4$  é baixa ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2=0,5$ )

Este comportamento diferenciado, menor conversão na temperatura de 800 °C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 0,5, é decorrente da elevada taxa de desativação; chegando a conversões inferiores a obtida em 700 °C ( $R=0,5$ ). Esta particularidade apresentada pelo catalisador NiVSi sugere a realização de estudo de suas propriedades quando em elevada temperatura e inferior pressão parcial de  $\text{CH}_4$ . Portanto, as propriedades catalíticas influenciam tanto na conversão do  $\text{CH}_4$  e do  $\text{CO}_2$  quanto na seletividade reacional, visto que a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtida para o catalisador NiVSi difere da obtida com a amostra NiSi.

O decréscimo na taxa de conversão de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{CO}_2$  na temperatura de 800°C ao diminuir a razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  de 2 para 0,5, por exemplo, é de 30 % e 53 %, respectivamente. A justificativa para este fato é que tenha ocorrido uma diminuição dos sítios ativos do catalisador pela deposição de coque proveniente das reações que produzem carbono (Equação 7, 9 e 10) que são beneficiadas pela estequiometria da reação principal, embora que as reações das Equações 9 e 10 não sejam termodinamicamente favoráveis. As reações 9 e 10 consomem  $\text{H}_2$  que acarreta na razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  abaixo da unidade.

No gráfico bidimensional de conversão de  $\text{CH}_4$  em função do tempo reacional para o catalisador NiVSi na temperatura de 800 °C e razão 2,0 de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  observou-se um aumento na taxa de conversão, 35 %, nas primeiras horas de reação e depois permanecendo estáveis até o final do teste catalítico, enquanto que a conversão de  $\text{CO}_2$  não sofreu alterações, conforme mostra a Figura 23. Enquanto que na razão 0,5 de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , a desativação é acentuada.

Figura 22- Conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  em função do tempo reacional para o catalisador NiVSi na temperatura de 800°C e razão 0,5 e 2,0 entre  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .



Fonte: A própria autora.

O aumento na conversão de CH<sub>4</sub> no início da reação pode estar relacionado com a deposição de coque. A deposição de coque ocorre em todas as temperaturas reacionais testadas, porém, a 800 °C pode haver condições energéticas propícias para que o coque depositado sobre o sítio ativo passe a crescer nas fronteiras de grão ou interface metal/suporte, liberando-os para o contato com os reagentes, aumentando a conversão do metano, nos primeiros minutos de reação.

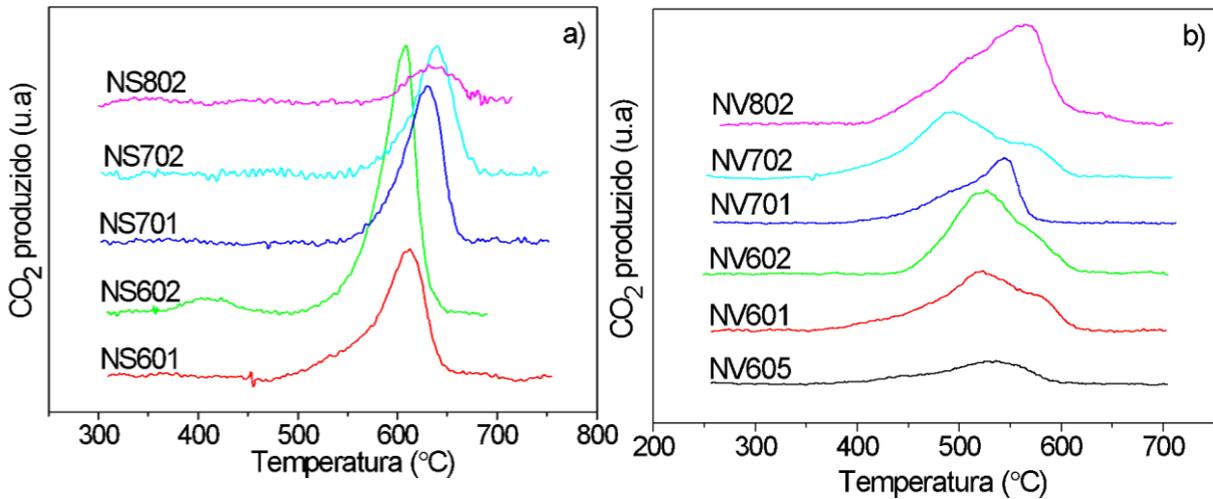
O catalisador NiVSi apresentou conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> superiores as observadas pela amostra NiSi em todas as temperaturas e razões 1,0 e 2,0 de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, com exceção da temperatura de 800 °C e razão 1,0 de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> na qual os catalisadores apresentaram conversões próximas. Isto sugere que este catalisador deve possuir maior dispersão metálica, possuindo desta forma maior número de sítios ativos disponíveis, mesmo que a sua área superficial específica seja menor do que o catalisador NiSi. No entanto, na razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 0,5 observou-se superior conversão para o catalisador NiSi sugerindo que o CO<sub>2</sub> apresente interação diferenciada com este catalisador. Ou seja, a adição de vanádio modificou as propriedades do catalisador, de modo que a taxa de conversão de CO<sub>2</sub> diminui com o decréscimo da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>. Este fato sugere que a competitividade pelos sítios ativos entre o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> é menos acentuada na amostra contendo vanádio.

### **4.3 Caracterização do pós-teste**

#### ***4.3.1 Oxidação a temperatura programada (TPO)***

A Figura 24 apresenta o resultado das análises de TPO das amostras do pós-teste dos catalisadores de NiSi e NiVSi, que apresentaram deposição de coque acima do limite de detecção do equipamento.

Figura 23 - Oxidação a temperatura programada do pós-teste do catalisador (a) NiSi e (b) NiVSi.



Fonte: A própria autora.

Os perfis de TPO para os catalisadores NiSi e NiVSi mostram bandas de produção de CO<sub>2</sub>, de intensidades distintas, nas faixas de temperatura de 500 a 700 °C e de 400 a 600 °C, respectivamente.

As amostras NiSi apresentam apenas uma banda de produção de CO<sub>2</sub>, enquanto que as amostras NiVSi destacam duas bandas de combustão. Tal resultado pode sugerir a presença de carbono residual (coque) de diferentes características. No entanto, a queima do coque para o catalisador NiVSi ocorre em temperaturas inferiores, quando comparado ao NiSi, provavelmente devido ao efeito matriz ocasionado pela presença de óxido de vanádio (parcialmente reduzido), que ao ser oxidado desencadeia o processo de oxidação do coque em sua vizinhança. Portanto, não é seguro comparar os perfis de TPO com os obtidos para o pós-teste do catalisador NiSi (KITIYANAN *et al.*, 2000).

Os perfis de TPO do catalisador NiSi, o qual também está sujeito ao efeito matriz menos pronunciado, mostram que na condição reacional de 600 °C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 2,0 (NS602) ocorre um evento térmico (emissão de CO<sub>2</sub>) na faixa de temperatura de 350°C a 450°C que pode ser devido a queima de coque com alto teor de defeitos (carbono amorfo) ou coque que contém oxigênio em sua estrutura (SALES,2012). A segunda banda na faixa de temperatura de 500°C a 700 °C corresponde a queima de nanotubos de carbono de parede múltipla (KITIYANAN *et al.*, 2000). Quando o teste catalítico é realizado em temperaturas superiores (700°C e 800°C), o catalisador NiSi apresenta um máximo na evolução de CO<sub>2</sub> em temperatura mais elevada. Este deslocamento pode estar associado à deposição de coque (nanotubos de carbono) com menor grau de defeito ou com superior densidade.

A presença de duas bandas de evolução de CO<sub>2</sub> observadas para o catalisador contendo vanádio (NiVSi), pode ser decorrente do efeito matriz, ou seja, a primeira banda está relacionada ao carbono mais próximo do óxido de vanádio, o qual sofreria combustão primeiro. Enquanto que a segunda banda pode ser devida ao coque mais distante do sítio de óxido de vanádio.

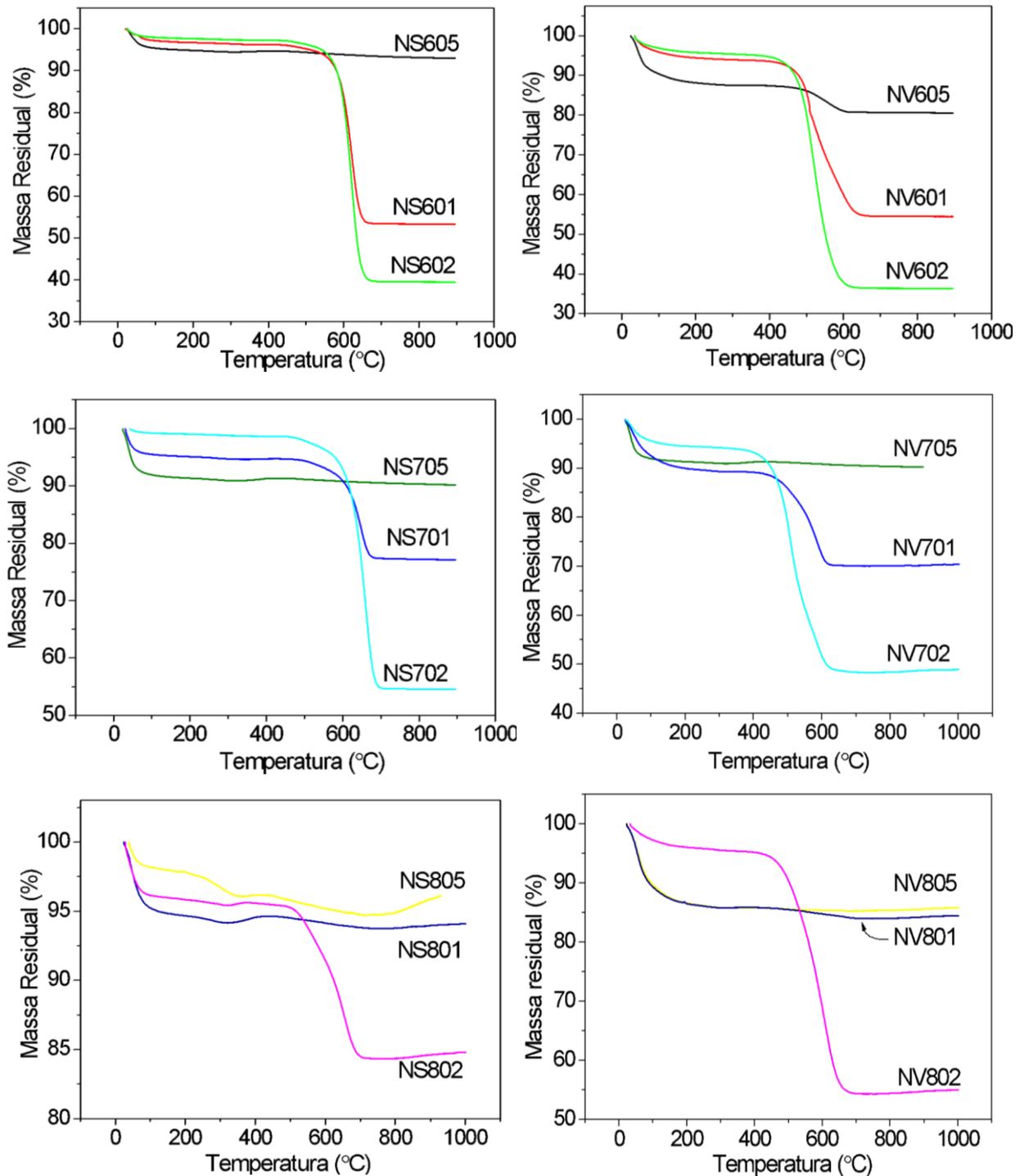
Por outro lado, se o coque depositado apresentar apenas uma característica, ou amorfo ou nanotubos, espera-se que uma vez desencadeado o processo de combustão, este se processe em um único evento. Portanto, sugere-se que na faixa de temperatura de 400°C a 500°C, ocorra a oxidação de coque amorfo ou de nanotubos de carbono de parede múltipla com elevado grau de defeitos; enquanto que a banda em temperaturas acima de 500 °C é atribuída a queima de nanotubos de carbono de parede múltipla, porém com o menor grau de defeitos. Deste modo, a análise através de diferentes técnicas é útil na caracterização das amostras do pós-teste.

#### ***4.3.2 Análise termogravimétrica (TG)***

Adicionalmente aos dados obtidos através de oxidação a temperatura programada (TPO), as amostras catalíticas obtidas após testes de desempenho reacional de seis horas foram submetidas a termogravimetria (TG), sob atmosfera de ar sintético.

A análise térmica foi realizada para as 18 amostras, com o intuito de determinar o teor de material depositado durante o teste catalítico sobre a superfície do catalisador. Os resultados estão expostos na Figura 25.

Figura 24 - Análise de TG/DTG para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.



Fonte: A própria autora.

A análise das curvas de perda de massa evidencia o efeito da composição assim como da temperatura reacional sobre a deposição de coque na superfície do catalisador. Observa-se, com o auxílio da Tabela 4, a qual expressa os valores correspondentes aos eventos de elevada temperatura, que o aumento da temperatura reacional propicia decréscimo do teor

de coque. Enquanto que o acréscimo da pressão parcial do metano, aumento da razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , promove acréscimo do teor de coque depositado. Tais desempenhos são idênticos para ambos os catalisadores.

Tabela 4 - Perda de massa para as amostras para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.

Amostra	Perda de massa (%)	Amostra	Perda de massa (%)
NS605	1,5	NV605	7,0
NS601	43,0	NV601	34,0
NS602	58,0	NV602	58,0
NS705	1,0	NV705	2,0
NS701	17,5	NV701	19,0
NS702	48,0	NV702	46,0
NS805	1,3	NV805	0,98
NS801	0,98	NV801	2,0
NS802	11,7	NV802	42,0

Fonte: A própria autora.

O superior teor de coque produzido em temperaturas inferiores sugere que a reação de decomposição do metano (Equação 7) é a principal fonte de deposição de coque; visto que a Equação 8 não é favorecida termodinamicamente a  $600^\circ\text{C}$ . No entanto, considerando a razoável conversão de  $\text{CO}_2$  na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  para ambos os catalisadores (Figura 20 e 22), assim como a baixa razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , percebe-se que as Equações 9, 10 e 11 se processam em alguma extensão, principalmente as Equações 9 e 10, as quais são favoráveis termodinamicamente a  $600^\circ\text{C}$ , com  $\Delta G^\circ$  iguais a  $-2,29 \text{ KJ/Mol}$  e  $-10,44 \text{ KJ/Mol}$ , respectivamente. Desde modo temos que, em menor temperatura ( $600^\circ\text{C}$ ), o coque depositado é proveniente tanto do metano quanto do dióxido de carbono.

É interessante observar que o teste catalítico conduzido a  $600^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 0,5 propiciou superior deposição de coque no catalisador contendo óxido de vanádio (NV605), se comparado ao NS605. Esta observação pode estar associada ao efeito do óxido de vanádio sobre as Equações 9 e 10, favorecendo a deposição de coque, através de melhor interação com o dióxido de carbono.

O catalisador NiVSi apresentou superior deposição de coque na condição reacional de  $800^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,0. Em tal condição o  $\text{CH}_4$  deve ser o principal contribuinte

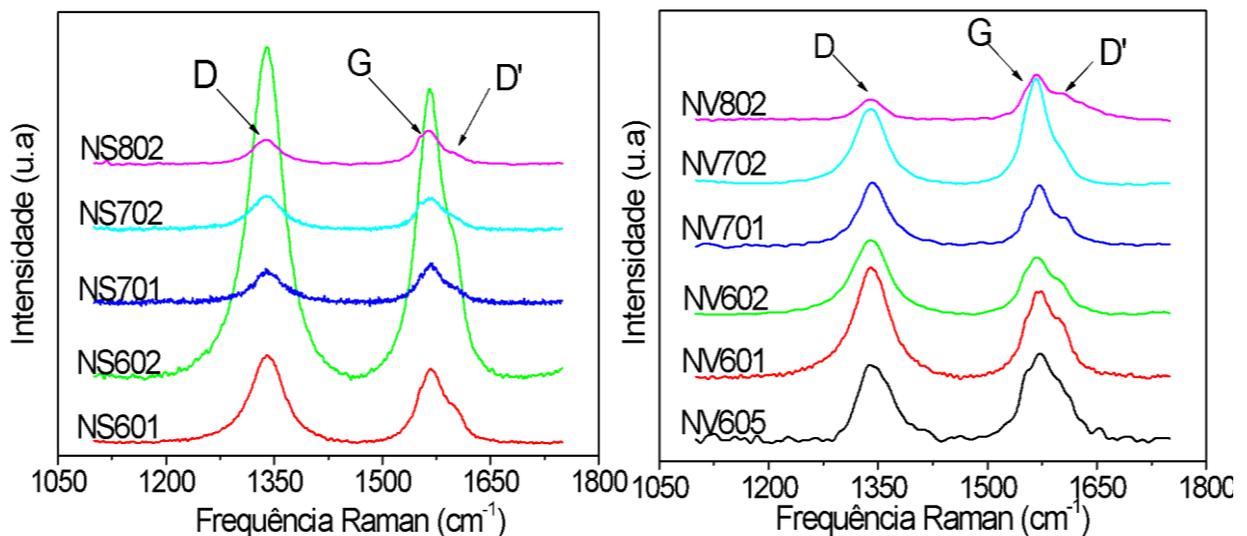
para a formação de coque, visto que as Equações 9 e 10 não são favoráveis termodinamicamente a 800°C.

Verifica-se que a adição do vanádio ao catalisador NiSi concedeu, no geral, a manutenção na formação de coque na superfície do catalisador. Deve-se destacar os resultados obtidos com as amostras NV801 e NV802, as quais apresentaram elevadas taxas de conversão de CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, ambas possuindo razão H<sub>2</sub>/CO com valores interessantes, 0,85 e 1,2, respectivamente (Figura 22). Considerando que o objetivo seja produzir baixo teor de coque, a condição NV801 apresenta bons resultados. Porém, se o objetivo é gerar gás de síntese, elevada conversão de reagentes com produção de nanotubos de carbono a condição NV802 é muito propícia. No entanto, para verificar a influência das condições reacionais na estrutura dos nanotubos de carbono, as amostras foram analisadas através da técnica de espectroscopia Raman.

#### 4.3.3 Espectroscopia Raman

As amostras do pós-teste catalítico de ambos os catalisadores NiSi e NiVSi, foram submetidas a análise através de espectroscopia Raman, cujo resultado está exposto na Figura 26.

Figura 25- Espectroscopia Raman para as amostras dos catalisadores NiSi e NiVSi após os testes catalíticos nas diferentes condições reacionais.



Fonte: A própria autora.

Os testes catalíticos conduzidos na razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 0,5 para o catalisador NiSi nas três temperaturas, não apresentaram bandas de espalhamento Raman na faixa observada. Do mesmo modo não foram observadas bandas para o catalisador NiVSi quando o teste foi conduzido na razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 0,5, nas temperaturas de 700°C e 800°C, no entanto pode-se observar essas bandas na temperatura de 600°C. Na temperatura de 800°C e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 1,0 ambos os catalisadores apresentaram bandas de espalhamento.

Estes resultados corroboram com o observado através de TPO e TG, visto que as mesmas indicaram baixo teor de coque (Figura 24 e Tabela 4).

A Figura 26 indica que a mudança de composição do catalisador, adição de óxido de vanádio, não afetou qualitativamente o coque depositado. Tal afirmação é fundamentada pela presença das bandas em  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1565\text{ cm}^{-1}$ , para todas as amostras.

Em  $1340\text{ cm}^{-1}$  tem-se a banda D a qual é característica de carbono amorfo ou nanotubos de carbono defeituosos ou impuros. A banda G,  $1565\text{ cm}^{-1}$ , é proveniente do modo de vibração tangencial de grafite ou MWNTs, enquanto que a  $1600\text{ cm}^{-1}$  têm-se a banda relacionada ao defeito em carbono  $\text{sp}^2$  (grafite e MWNTs) denominada D' (DRESSELHAUS *et al.*, 2005) (GUPTA *et al.*, 2006). Não foram observadas bandas no espectro Raman na região de baixa frequência, o que indica que a amostra consiste de nanotubos com diâmetro elevado ou ausência de nanotubos de parede simples (DRESSELHAUS *et al.*, 2005) (LEE *et al.*, 1999).

A qualidade dos nanotubos de carbono pode ser determinada pela razão das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ) (ALMEIDA *et al.*, 2005) (SHANOV; YUN; SCHULZ, 2006). Desta forma quanto menor a razão  $I_D/I_G$  melhor será a qualidade dos nanotubos. A Tabela 5 apresenta os valores das razões  $I_D/I_G$  para as diferentes condições reacionais.

Tabela 5 - Razão  $I_D/I_G$  dos espectros de Raman das amostras do pós-teste.

Amostra	$I_D/I_G$
NS601	1,38
NS602	1,14
NS701	0,94
NS702	1,06
NS802	0,76
NV605	0,87
NV601	1,28
NV602	1,31
NV701	1,04
NV702	0,71
NV802	0,45

Fonte: A própria autora.

Considerando os menores valores obtidos para a razão  $I_D/I_G$ , a Tabela 5 indica que os nanotubos de carbono obtidos na condição reacional de 800°C e razão  $CH_4/CO_2$  igual a 2,0 apresentam melhor qualidade para ambos os catalisadores. No entanto, a razão  $I_D/I_G$  para o pós-teste do catalisador NiVSi é menor do que o obtido para o NiSi, sugerindo que a adição de vanádio propiciou uma melhor qualidade ao nanotubos de carbono.

A Tabela 5 evidencia o que foi observado Figura 26, de que a temperatura reacional e a razão  $CH_4/CO_2$  influenciaram na qualidade dos nanotubos de carbono. Ao variar a temperatura reacional de 600°C para 800°C, na mesma razão  $CH_4/CO_2$ , a qualidade do nanotubos de carbono aumenta. Porém, o efeito da variação da razão  $CH_4/CO_2$  sobre a razão  $I_D/I_G$  aparenta ser dependente da temperatura reacional e da composição do catalisador.

Considerando que a adição de óxido de vanádio modificou o desempenho catalítico (Figura 22) é razoável aceitar que o coque depositado apresente características um pouco distintas, ou seja, se o coque for proveniente apenas do  $CH_4$  seria esperado que à medida que a razão  $CH_4/CO_2$  fosse acrescida, para a mesma temperatura, a razão  $I_D/I_G$  apresentasse um decréscimo. Tal previsão é fundamentada na possibilidade de a reação com  $CO_2$  promover a oxidação do coque, conseqüentemente originar defeitos estruturais.

A Figura 22 mostra que o NiVSi, na temperatura de 600°C, o acréscimo da razão  $CH_4/CO_2$  promoveu aumento da conversão do  $CO_2$ , diferentemente da amostra NiSi (Figura 20)

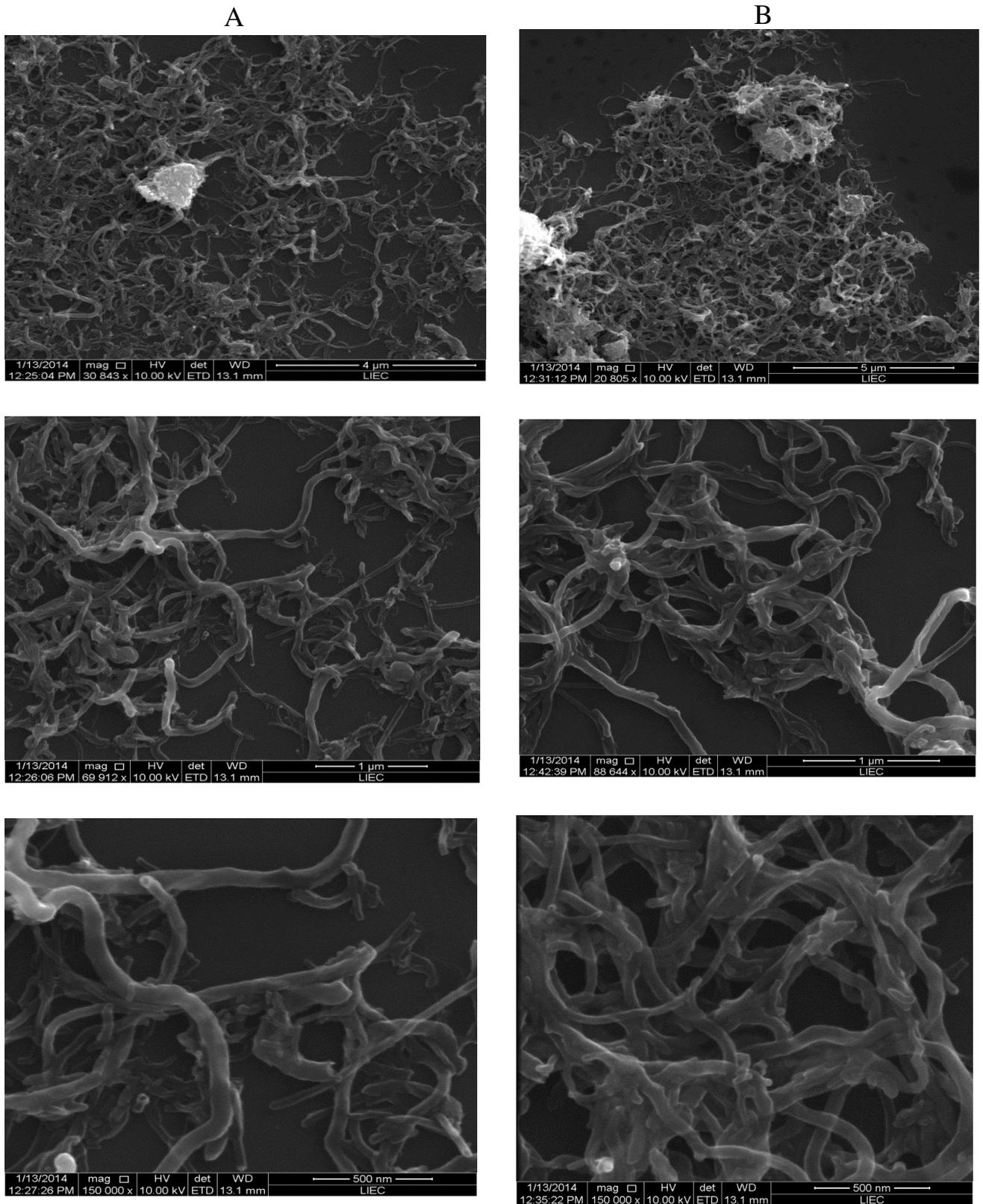
na qual a conversão foi constante. Este acréscimo na conversão de  $\text{CO}_2$ , a qual é certamente resultado da mudança de propriedade do material devido a adição de óxido de vanádio pode promover ou originar número maior de defeitos na estrutura do coque (ou nanotubo) depositado.

Os dados referentes ao coque depositado, obtidos até este ponto (TPO, TG e Raman), sugerem que a condição reacional mais adequada para a geração de nanotubos de carbono e a  $800^\circ\text{C}$  e razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,0 para NiVSi.

#### ***4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)***

As amostras obtidas, após teste catalítico conduzido a  $600^\circ\text{C}$  e  $800^\circ\text{C}$  com razão  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  igual a 2,0, foram submetidas ao MEV-FEG. Estas por sua vez foram escolhidas devido as diferenças observadas com relação ao perfil de TPO (Figura 24) e da relação da razão  $I_D/I_G$  (Tabela 5). Assim como pelo fato de ambas apresentarem elevado teor de coque (Tabela 4), mesmo para o teste a elevada temperatura  $800^\circ\text{C}$ .

Figura 26- Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) dos catalisadores NiSi (A) e NiVSi (B) em distintas ampliações.



Fonte: A própria autora.

As micrografias estão apresentadas na Figura 27. Observa-se, para ambas amostras, a presença de elevada quantidade de nanotubos de carbono. No entanto, os nanotubos de carbono se apresentam de forma desordenada em termos de diâmetro (95nm até 34nm), e seu crescimento se processou de forma randômica e ramificada.

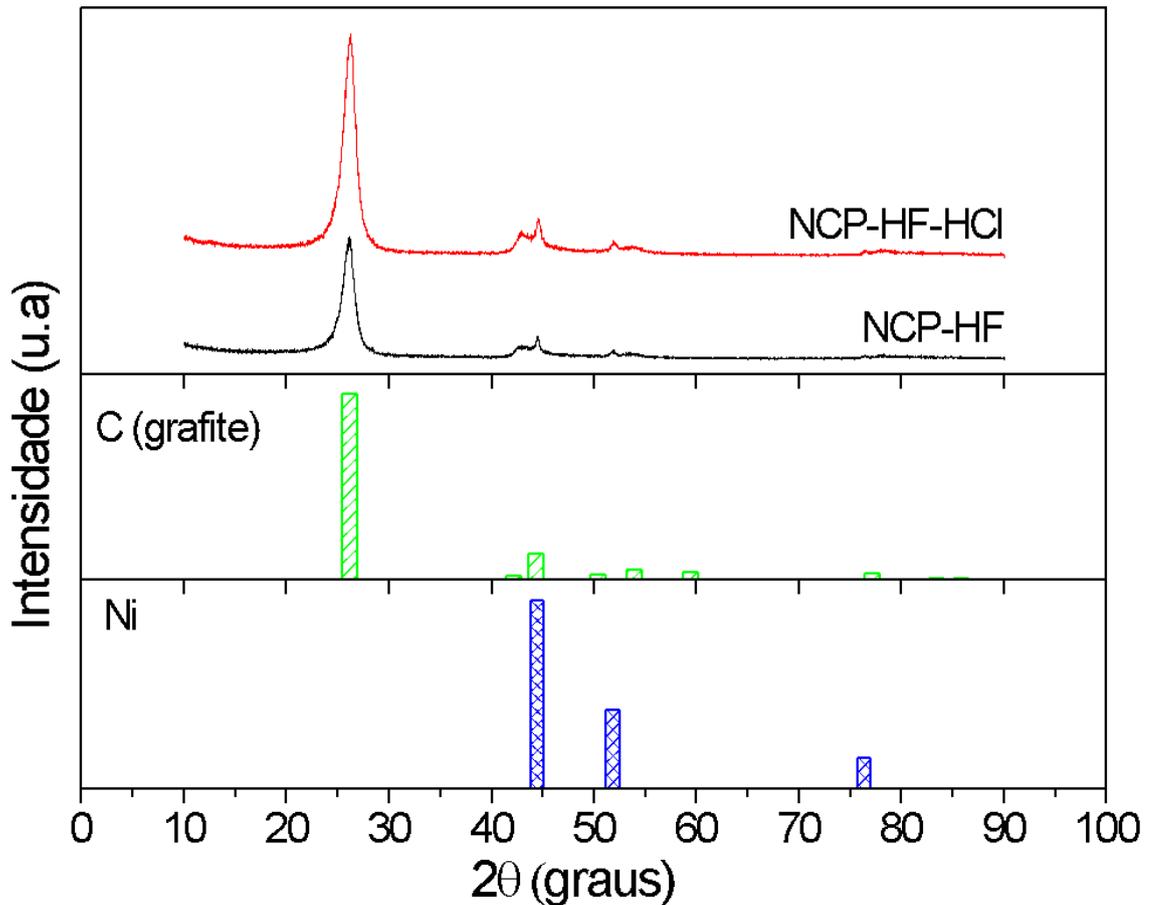
A amplitude obtida pela técnica MEV-FEG, apesar de elevada, não nos permite diferenciar, em termos qualitativos, os nanotubos dessas amostras. Embora, os dados obtidos por espectroscopia Raman tenham indicado elevada diferença entre as razões  $I_D/I_G$  para estas amostras de nanotubos de carbono (Tabela 5). Por outro lado, esta técnica confirma a presença de nanotubos de carbono em elevada quantidade, como observado por TPO e TG.

## **4.4 Purificação dos nanotubos de carbono**

### ***4.4.1. Difração de raios X (DRX)***

A Figura 28 mostra os padrões de difração do coque após a purificação com o ácido fluorídrico (NCP-HF) e com ácido clorídrico (NCP-HF-HCl).

Figura 27 - Difratoogramas do coque após a purificação com ácido fluorídrico (NCP-HF) e com ácido clorídrico (NCP-HF-HCl).



Fonte: A própria autora.

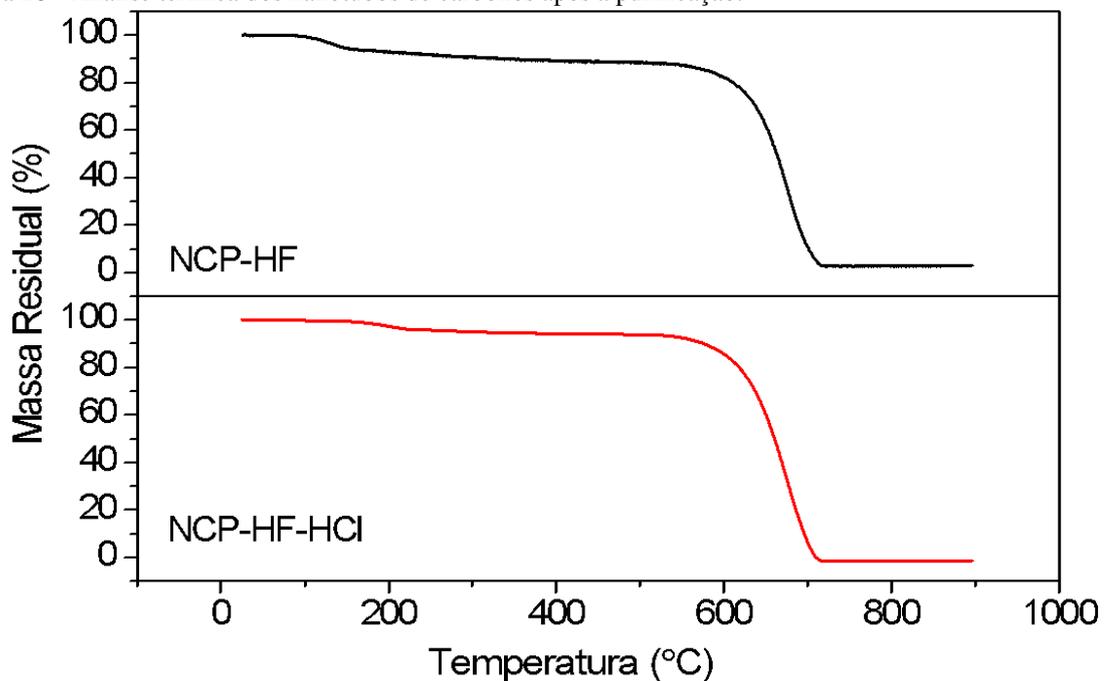
Observa-se que o padrão de difração obtido para ambas amostras após os testes de purificação foram semelhantes o que indica que a adição de ácido clorídrico no segundo processo de extração não influenciou na formação de fases. Os picos exibidos apresentam-se bem definidos, característicos de amostras com uma boa cristalinidade e com elevado teor de organização, que vem a corroborar com as técnicas de TPO, TG e Raman a quais evidenciam a presença de nanotubos de carbono. No entanto, a sua identificação foi realizada de modo indireto pela presença da fase de carbono na forma alotrópica grafite (C, JCPDS 01-0751621), isto porque os bancos de dados utilizado no programa X'pert HighScore Plus não apresenta esta fase. Nota-se, também, a presença da fase metálica de níquel (Ni, JCPDS 01-087-0712) evidenciando a sua participação como sítio ativo na reação de reforma do metano já que o carbono filamentosos pode crescer a partir da difusão de  $C\alpha$  através do metal. A existência de níquel mesmo após a purificação pode ser relacionada a presença de partículas deste metal

encapsulado ou no interior dos nanotubos de carbono. Com o intuito de verificar quão eficiente foi a etapa de purificação realizou-se a análise térmica das amostras.

#### 4.4.2 Análise térmica (TG)

O coque após a etapa de purificação foi submetido a análise termogravimétrica, Figura 29.

Figura 28 - Análise térmica dos nanotubos de carbonos após a purificação.



Fonte: A própria autora.

A Figura 29 mostra a perda de massa na temperatura de 100°C que é decorrente da eliminação de água. Na temperatura de 200°C a 600°C observa-se uma leve inclinação da curva de podendo ser da oxidação das pontas soltas dos nanotubos de carbono. A cerca de 600°C observa-se a perda de massa provavelmente devido a oxidação dos nanotubos de carbono de parede múltipla conforme sugere o TPO e TG. As perdas de massa de ambos os testes de purificação foram bastante eficientes já que o resíduo gerado foi mínimo isso deve-se ao tempo exposto ao ácido no primeiro teste e a provável adição de ácido clorídrico no segundo teste. Em termos financeiros visando um processo de grande escala para a geração de nanotubos a partir da reação de reforma a seco do metano é mais viável a utilização do segundo teste de

purificação já que diminui o tempo de contato do nanotubo de carbono com o ácido diminuindo assim os defeitos produzidos por tal contato. No entanto, vale ressaltar que a confirmação da viabilidade do segundo teste de purificação só pode ser realizada com o apoio de técnicas adicionais como a espectroscopia Raman e a microscopia eletrônica de transmissão (MET). Estas técnicas podem oferecer informações relativas à qualidade dos nanotubos de carbono, e deste modo confirmar o resultado sugerido pela análise térmica.

## 5 CONCLUSÃO

Os catalisadores NiSi e NiVSi apresentaram teor de metal próximo ao valor nominal (10%), indicando que não houve perda significativa de massa durante a síntese. Em ambos os catalisadores, verificou-se a presença de microporos, mesoporos e macroporos, porém observou-se a predominância de mesoporos. A fase cristalina encontrada para o catalisador NiSi foi a NiO e para o NiVSi foram NiO, VO e Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, não podendo descartar a existência das fases V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e VO<sub>4</sub>. O TPR do NiSi mostrou bandas de consumo de H<sub>2</sub> referente a redução da fase NiO e para o NiVSi as bandas de redução estão relacionadas com as fases NiO, Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> e V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Observou-se que a adição de vanádio ao catalisador NiSi influenciou nas suas propriedades visto que dificultou o processo de sinterização das partículas de NiO.

Os testes catalíticos sugerem que o catalisador NiVSi apresentou maiores conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> em todas as temperaturas e razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1,0 e 2,0, com exceção da condição de 800°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1,0, na qual os catalisadores apresentaram conversões próximas. No entanto, na razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual 0,5 observou-se superior conversão para o catalisador NiSi sugerindo que o CO<sub>2</sub> tenha uma maior interação com sítios ativos deste catalisador.

Constatou-se a presença de carbono amorfo e nanotubos de carbono através dos perfis de TPO de ambos os catalisadores. Na razão 0,5 de CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> observou-se pouca deposição de coque e na razão 2,0 notou-se o oposto.

A condição propícia para a geração de gás de síntese é a observada para o catalisador NiVSi a 800°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 1,0 já que a razão H<sub>2</sub>/CO foi de 0,85 e deposição de coque foi de apenas 2%. No entanto, a condição de 800°C e razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 2,0 para o mesmo catalisador (NiVSi), apresenta elevada deposição de nanotubos de carbono. Sendo que a razão H<sub>2</sub>/CO foi de 1,2, com alta deposição de coque (42%).

## REFERÊNCIAS

- AL-FATESH, A. S. A.; FAKEEHA, A. H.; ABASAEED, A. E.; Effects of selected promoters on Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst performance in methane dry reforming. **Chinese Journal of Catalysis**. v.32, n.10, p. 1604-1609. 2011.
- AL-FATISH, A.S.A.; IBRAHIM, A. A.; A.H. FAKEEHA, A. H.; SOLIMAN, M. A.; SIDDIQUI, M. R. H.; ABASAEED, A. E. Coke formation during CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over alumina-supported nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 364, p. 150-155. 2009.
- ALMEIDA, R. M. **Obtenção de nanotubos de carbono a partir da reação de decomposição química catalítica do metano sobre catalisadores de Ni e Co**. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- ALMEIDA, R. M.; VALENTINI, A.; GONÇALVES, N. S.; NODA, L. K. Nanotubos de carbono a partir da decomposição do metano sobre níquel suportado em sílica. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13., CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: Sociedade Brasileira de Catálise, 2005. p. 295-299.
- AMORIM, R. G. **Estudo da influência dos defeitos estruturais nas propriedades de nanotubos de carbono**. 2009. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- ASAMI, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K.; KOYAMA, Y.; SAKURAMA, A.; KOMETANI, N.; YONEZAWA, Y. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over ceria-supported metal catalysts. **Catalysis Today**. v.84 p. 27-31. 2003.
- ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H<sub>2</sub>. **Applied Catalysis A: General**. v. 176, p. 159-176. 1999.
- BAIRD, T.; FRYER, J. R.; GRANT, B.; Carbon formation on iron and nickel foils by hydrocarbon pyrolysis - reactions at 700 °C. **Carbon**. v.12, p. 591-602. 1974.
- BAKER, R. T. K.; BARBER, M. A.; HARRIS, P. S.; FEATES, F. S.; WAITE, R. J. Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene. **Journal of Catalysis**. v.26, n.10, p. 51-62. 1972.
- CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; LISBOA-FILHO, P. N.; LONGO, E.; ARAÚJO, G. C. L.; BARISON, A.; FERREIRA, A. G.; VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D. Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 935-942. 2002.

CHOI, J. -S.; MOON, K. -I.; KIM, Y. G.; LEE, J. S.; KIM, C. -H.; TRIMM, D. L. Stable carbon dioxide reforming of methane over modified Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Letters**. v.52, p. 43-47. 1998.

CULLITY, B. D.; Elements of X-Ray Diffraction, 2. ed, **Addison-Wesley**, 1978.

DEMIRBAS, A. Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. **Energy Conversion and Management**. v. 49, p 2106-2116. 2008.

DUNN, J.P.; KOPPULA P.R.; STENGER, H. G.; WACHS, I.E., Oxidation of sulfur dioxide to sulfur trioxide over supported vanadia catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.19, p. 103-117. 1998.

DUNN, J.P.; STENGER, H. G.; WACHS, I.E., Oxidation of sulfur dioxide over supported vanadia catalysts: molecular structure – reactivity relationships and reaction Kinetics. **Catalysis Today**. v.51, p. 301-318. 1999.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P.; Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications. **Springer Series in Topics in Applied Physics**, v. 80, p. 448. 2001.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A.; Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, 2005.

FATHI, M.; BJORGUM, E.; VIIG, T.; ROKSTAD, O. A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen. **Catalysis Today**. v.63 p. 489-497. 2000.

FIGUEIREDO, José Luís; RIBEIRO, Fernando Ramôa. **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GUPTA, A.; CHEN, G.; JOSHI, P.; TADIGADAPA, S.; EKLUND, P. C.; Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. **Nano Letters**, v. 6, n. 12, p. 2667-2673, 2006.

IJIMA, S.; Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

KIM, H. -W; KANG, K. -M; KWAK, H. -Y; KIM, J. H. Preparation of supported Ni catalysts on various metal oxides with core/shell structures and their tests for the steam reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**. v.168, p 775-783. 2011.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, N. 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.

KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E.; C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163, 1985.

LEE, C.; KIM, D.; LEE, T.; CHOI, Y. C.; PARK, Y.; KIM, W.; LEE, Y.; CHOI, W.; LEE, N.; KIM, J.; CHOI, Y. G.; KIM, J.; Synthesis of uniform distributed carbon nanotubes on a large area Si substrate by thermal chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 12, p. 1721-1723, 1999.

LORA, E. E.S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis**. 1 ed. Nacional: Interciência.2012.

MACHADO, T. E. **Decomposição catalítica do metano sobre o catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador**. 2007. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor do metano. **Química Nova**. v. 26, n. 2, p. 181-187. 2003.

MARS, P.; VAN KREVELLEN, D.W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**. v.3, p. 41-59. 1954

NIEMANTSVERDRIET; J. W. **Spectroscopy in catalysis** – An introduction. 3 ed. Alemanha: Wiley-VCH, 2007.

NOBBENHUIS, M.C.; BAIKER, A.; BARNICKEL, P.; WOKAUN, A. Titania-supported vanadium oxide catalysts for the selective oxidation of o-xylene to phthalic anhydride. Influence of vanadia content on activity and surface species. **Applied Catalysis A: General**. v. 85, p. 157-172. 1992.

OBELIN, A.; ENDO, M. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**. v.32, n.10, p. 335-349. 1976.

ÓRFÃO, J. J. M. **Deposição e Gaseificação de Carbono Catalítico em Superfícies Metálicas**. 1987. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto, 1987.

PEIXOTO, E. M.A. Vanádio. **Química Nova na Escola**. n. 24. 2006.

PEÑA, M.A.; GÓMEZ, J.P.; FIERRO, J.L.G. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. **Applied Catalysis A: General**. v. 144, p. 7-57. 1996.

POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; GONZÁLEZ, M.G.; MONTES, M. Characterization of Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/Li-SiO<sub>2</sub> catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, v. 107-108, p.856-862, 2005.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V.; FREITAS, L. S.; SANTOS, G. V. M.; SOUZA, M. M. V. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GLT e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**. v. 34, n. 10, p. 1704-1716. 2011.

RICHARDSON, J. T.; GARRAIT, M.; HUNG, J. –K. Carbon dioxide with Rh and Pt-Re catalyst dispersed on ceramic foam supports. **Applied Catalysis A: General**. v. 255, p. 69-82. 2003.

ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M.; Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59-61. 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R; BAK HANSEN, J-H. CO<sub>2</sub>-reforming of methane over transition metals. **Journal of Catalysis**. v. 144, p. 38-49. 1993.

RUI, W.; XUEBIN, L.; YANXIN, C.; WENZAO, L.; HENYOUNG; X.; Effect of metal-support interaction on coking resistance of Rh-based catalysts in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Reforming. **Chinese Journal of Catalysis**. v.28. n.10, p. 865-869. 2007.

SALES, B. M. C. **Consumo de dióxido de carbono na reforma do metano com síntese de nanotubos de carbono**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. 1 ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**. v.111 p. 103-110. 2006.

SHANOV, V.; YUN, Y. -H.; SCHULZ, M. J.; Synthesis and characterization of carbon nanotube materials: Review. **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy**, v. 41, n. 4, p. 377-390, 2006.

SILVA, E. B. da. **Recuperação de prata dos resíduos de indústria farmacêutica e estudo nanocristalino**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SILVA JÚNIOR, M. J. Transformação química do glicerol via catálise heterogênea em fase gás. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

SKOOG, D. A., WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8 ed. São Paulo: Thompson, 2011.

SOLYMOSI, F.; KUTSAN, GY.; ERDÖHELYI, A. Catalytic reaction of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over alumina-supported Pt metals. **Catalysis Letters**. v.11, p. 149-156. 1991.

SOUZA FILHO, A. G. de; FAGAN, S. B.; Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703. 2007.

STAGG, S. M.; RESASCO, D. E. Effects of promoters and supports on coke formation on Pt catalysts during CH<sub>4</sub> Reforming with CO<sub>2</sub>. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 111, p. 543-550. 1997.

TANG, S.-B.; QIU, F.-L.; LU, S.-J. Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**. v.24, p. 253-255. 1995.

VALENTINI, A.; CARREÑO, N. L. V.; PROBST, L. F. D.; LISBOA-FILHO, P. N.; SCHREINER, W. H.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Role of vanadium in Ni: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**. v. 255, p. 211-220. 2003.

VASCONCELOS, N. de. **Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói. 2006.

WACHS, I. E. Catalysis science of supported vanadium oxide catalysts. **Dalton Transactions**. v. 42, n.33, p. 117333-12042. 2013

WACHS, I. E; WECKHUYSEN, B. M. Structure and reactivity of surface vanadium oxide species on oxide supports. **Applied Catalysis A: General**. v. 157, p. 67-90. 1997.

WANG, T.; YANG, Y.; DING, M.; LIU, Q.; MA, L. Auto-thermal reforming of biomass raw fuel gas to syngas in a novel reformer: Promotion of hot-electron. **Applied Energy**. v. 112, p. 448-453. 2013.

WECKHUYSEN, B.M.; KELLER, D.E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**.v.87, p. 25-46. 2003.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**. v.48, p. 189-297. 1996.

WOOLCOCK, P. J.; BROWN, R. C.; A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. **Biomass and Bioenergy**. v. 52, p. 54-84. 2013.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): QUO VADIS? **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533-1539. 2013

ZHANG, J.; WANG, H.; DALAI, A. K.; Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**. v. 249, p. 300-310. 2007