

Nanofibras de carbono e H₂ a partir de decomposição do metano utilizando Fe: Efeito do método de preparação de catalisador

Juliana A. da Silva^{1*}, Adriana M. da Silva², José D. Ardisson³, João B. O. dos Santos¹

¹Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Cachoeira Paulista, SP, Brasil

³Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG, Brasil

e-mail: julianaalves@estudante.ufscar.br

Resumo-Abstract

RESUMO – O efeito do método de preparação dos catalisadores de ferro foi avaliado na produção de nanofibras de carbono e H₂ a partir da decomposição catalítica do CH₄. Os métodos de preparo dos catalisadores foram impregnação, coprecipitação e fusão. Os testes catalíticos foram realizados sob fluxo de CH₄ a 800 °C e os catalisadores foram caracterizados por espectrometria de Mössbauer, DRX, área BET, TPR-H₂, Raman e MEV. Os catalisadores preparados pelo método de fusão e impregnação apresentaram majoritariamente espécies de α-Fe₂O₃ com tamanho de cristalito de 25 nm. A amostra preparada pelo método de fusão foi ativo e estável por 3 horas, atingindo 50 vol.% de H₂ e 2,7 gramas de carbono por grama de catalisador. Entretanto, o material preparado pelo método de impregnação teve parte da fase ativa inacessível (28 vol.% de H₂) e não foi capaz de gerar nanofibras. O catalisador preparado pelo método de coprecipitação apresentou partículas amorfas e/ou nanopartículas de espécies Fe³⁺ gerados pela substituição isomórfica, que foram ativas (máximo de 50 vol.% de H₂) e instáveis, capazes de produzir nanofibras de carbono. O carbono produzido apresentou baixa quantidade de defeitos.

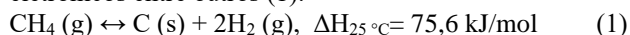
Palavras-chave: decomposição do metano, nanofibra de carbono, produção de H₂, catalisadores de ferro

ABSTRACT - The effect of the method of preparation of iron catalysts was evaluated on the production of carbon nanofibers and H₂ from the catalytic decomposition of CH₄. The catalyst preparation methods were impregnation, co-precipitation and fusion. The catalytic tests were carried out under CH₄ flow at 800 °C and the catalysts were characterized by Mössbauer spectrometry, DRX, BET area, TPR-H₂, Raman and MEV. The catalysts prepared by the fusion and impregnation method showed mostly α-Fe₂O₃ species with a crystallite size of 25 nm. The sample prepared by the fusion method was active and stable for 3 hours, reaching 50 vol.% of H₂ and 2.7 grams of carbon per gram of catalyst. However, the material prepared by the impregnation method had part of the active phase inaccessible (28 vol.% H₂) and was not able to generate nanofibers. The catalyst prepared by the co-precipitation method presented amorphous particles and/or nanoparticles of Fe³⁺ species generated by isomorphic substitution, which were active (maximum of 50 vol.% of H₂) and unstable, capable of producing carbon nanofibers. The carbon produced had a low number of defects.

Keywords: methane decomposition, carbon nanofiber, H₂ production, iron catalysts

Introdução

A produção atual de H₂ é majoritariamente conduzida pela reforma a vapor do metano (CH₄), entretanto, apesar dessa rota ser eficaz na geração de H₂, gera-se quantidades significativas de CO₂ e CO. Como alternativa, tem-se a decomposição catalítica do metano (DCM) que produz H₂ livre de gases de efeito estufa (CO₂ e CO) e partículas de carbono, conforme a Reação 1. Para que a DCM seja competitiva frente aos demais processos, é necessário que o carbono produzido tenha valor comercial considerável. Entre as possíveis estruturas de carbono formadas durante esse processo estão: nanofibras e nanotubos de carbono, grafite e grafeno. Tais nanomateriais possuem ampla aplicabilidade, por exemplo, em compósitos, plásticos, eletrônicos entre outros (1).



O interesse em DCM tem crescido gradualmente nos últimos anos e os estudos são essencialmente empíricos relacionados principalmente aos catalisadores de Ni, Fe e Co. Para se atingir conversões elevadas de CH₄ é utilizado grandes cargas desses metais no catalisador (> 30% em peso de metal) em altas temperaturas (1). Catalisadores de Ni e Co são estáveis a 650 °C, porém são mais caros e desativam com o aumento da temperatura. Já os catalisadores de Fe têm como vantagem menor custo e maior estabilidade em mais elevadas (> 800 °C) o que favorece o aumento da conversão.

A escolha do método de síntese desses catalisadores tem um grande impacto na geração de H₂ e na configuração do carbono formado, e isso já foi observado tanto para o Ni como para o Fe (2). Por exemplo, Zhou *et al.*, (3) prepararam catalisadores de ferro por diferentes métodos de síntese (impregnação e fusão) com diversos suportes

(Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, entre outros). Os autores constataram que o método de síntese fusão resultou em maior atividade e estabilidade e que o suporte Al₂O₃ expôs mais a fase ativa metálica do ferro (Fe⁰).

A fase de ferro ativo na DCM pode ser α -Fe, γ -Fe e Fe₃C, sendo α -Fe e γ -Fe considerado mais ativo que Fe₃C na DCM (4). Entretanto, poucos estudos foram direcionados a relacionar essas espécies de ferro com o método de preparo do catalisador na produção de carbono e H₂. Logo esse trabalho tem como objetivo avaliar o efeito do método de síntese (impregnação, fusão e coprecipitação) na atividade catalítica da reação DCM.

Experimental

Catalisadores

Os catalisadores de Fe-Al foram sintetizados por três métodos diferentes, incluindo impregnação, fusão e coprecipitação. O método de impregnação consistiu na adição de uma solução aquosa de nitrato de ferro a uma quantidade de nitrato de alumínio. Essa mistura foi mantida sob agitação durante 30 minutos e o excesso de água foi eliminado em um evaporador rotativo a 90 °C. O método de fusão consistiu na mistura sob agitação magnética vigorosa dos nitratos de alumínio e ferro em solução aquosa, seguida por secagem a 90 °C ainda sob agitação. Os catalisadores coprecipitados foram sintetizados a partir de uma solução aquosa contendo os nitratos de ferro e alumínio e trietilamina como agente precipitante. Os nitratos foram mantidos a 30 °C sob agitação, enquanto a trietilamina (1 M) foi adicionada gota a gota até pH=8, após a precipitação foi realizada a filtração. Todas as amostras preparadas foram secas a 90 °C por 6 h e calcinadas a 800 °C por 4 h. Os catalisadores foram denominados de acordo com a concentração de ferro (40 mol %) e o método de síntese.

Técnicas de caracterização

As estruturas cristalinas dos materiais foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Bruker D8 Advance Series 2 com ânodo de Cu ($\lambda = 0,154$ nm) e um monocromador de grafite secundário. O tamanho de cristalito foi calculado a partir da equação de Scherrer utilizando o pico de difração mais intenso.

Os testes de redução programada de temperatura (TPR-H₂) foram realizados usando um AutoChem Analyzer II 2920 equipado com um TCD. Os perfis de TPR-H₂ foram adquiridos usando 40 mg de catalisador calcinado, sob uma mistura de hidrogênio-argônio (10% H₂) com uma taxa de fluxo de 30 mL/min da temperatura ambiente a 900 °C usando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os experimentos de fisissorção de N₂ foram analisados em um aparelho Micromeritics ASAP 2020. A adsorção e dessorção de N₂ foram determinadas a -196 °C. Antes das

medições de fisissorção de N₂, as amostras foram submetidas a vácuo a 200 °C por 2 h. A área de superfície da amostra foi calculada pelas equações de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

A microestrutura das amostras foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV FEG XL30). A quantificação dos elementos químicos foi realizada a partir de EDS.

Os espectros Raman foram medidos em um espectrômetro de UV Horiba Jobin-Yvon LabRAM HR800 equipado com um detector CCD. O carbono acumulado foi caracterizado na faixa de 100-3500 cm⁻¹, com tempos de exposição típicos de 5 s, utilizando a linha verde do laser de argônio a 532 nm.

Os espectros de Mössbauer foram obtidos através de um espectrômetro Mössbauer convencional, usando aceleração constante, fonte de ⁵⁷Co em matriz de Rh mantida a temperatura ambiente e geometria de transmissão. As medidas foram feitas sem aplicação de campo magnético externo a temperatura ambiente.

Reação catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo contendo o catalisador previamente calcinado a 800 °C. Nos testes catalíticos foram aquecidos 150 mg de catalisador da temperatura ambiente a 800 °C durante 4 h sob fluxo CH₄ diluído (40 vol.%) em argônio com velocidade espacial de 20 L/(h.g). Após a reação, o reator foi resfriado à temperatura ambiente sob atmosfera inerte. A porcentagem de concentração de H₂ (y_{H2}) produzida durante a reação foi obtida a partir cromatografia gasosa previamente calibrado com concentrações conhecidas de H₂ e CH₄. O cálculo da conversão (X_{CH4}) foi feito a partir de $X_{CH4} = (y_{H2} / (200 - y_{H2} - 2 * y_{inerte}))$, sendo y_{inerte} a porcentagem de concentração do inerte na saída do reator.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores calcinados

A Tabela 1 apresenta a composição média dos catalisadores preparados por diferentes métodos após a calcinação. Observa-se que as porcentagens experimentais obtidas (Tabela 1) foram próximos as porcentagens nominais.

Tabela 1. Porcentagem molar média dos elementos determinados por EDS, área BET e consumo de H₂ dos catalisadores calcinados.

	40FeCop	40FeFus	40FeImp
Fe (mol %)	47	45	54
Al (mol %)	53	55	46
Área BET (m ² /g)	86	12	29
Consumo de H ₂ (mol de H ₂ /g)	0.35	0.18	0.26

A Figura 1 apresenta o DRX das amostras calcinadas a 800 °C. Os catalisadores são compostos majoritariamente pelas fases Fe₂O₃ e alumina. Os materiais 40FeFus e 40FeImp tem elevada cristalinidade e a presença diferentes fases contendo alumínio, sendo Al₂O₃ romboédrica (PDF 75-0782) para 40Fe-Fus e Al₂O₃ cúbica (PDF 04-0880) para 40Fe-Imp. A baixa cristalinidade da amostra 40Fe-Cop dificultou a identificação das espécies devido a possível presença de nanopartículas ou partículas amorfas. É possível que um deslocamento dos picos característicos do Fe₂O₃ para ângulos menores tenha ocorrido na amostra 40Fe-Cop, o que indicaria uma solução sólida contendo Fe-Al-O.

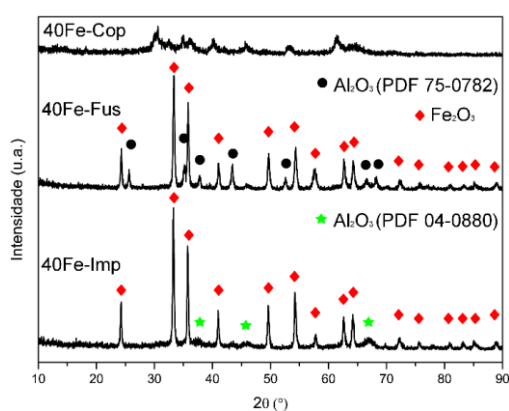


Figura 1. Difratograma de raios-X das amostras calcinadas.

O tamanho do cristalito do composto Fe₂O₃ foi 25 nm para 40Fe-Fus e 24 nm para 40Fe-Imp, não foi calculado para 40Fe-Cop em razão das características amorfas do material.

A identificação das estruturas de ferro é dificultada pela técnica de DRX, portanto, para compreender melhor as espécies de Fe no catalisador foram empregadas a espectrometria Mössbauer. Os espectros e os parâmetros hiperfinos medidos a temperatura ambiente das amostras calcinadas são mostrados na Figura 2 e listados na Tabela 2, respectivamente. Em termos gerais os espectros das amostras foram ajustados com conjuntos dubletos e sextetos, mostrando a existência de óxidos de ferro com uma faixa larga de distribuição de tamanho de partículas e também substituição isomófica de Fe³⁺ por Al³⁺, na estrutura dos óxidos. Os dubletos foram associados a óxidos de ferro, como hematita com comportamento superparamagnético a temperatura ambiente e/ou a substituição isomófica de Fe³⁺ por Al³⁺, na estrutura dos óxidos. Por outro lado, os sextetos indicam a presença de uma fração de hematita (α -Fe₂O₃) com ordenamento magnético típico de material com maior tamanho de partícula e maghemita (γ -Fe₂O₃). No caso do sexteto da

hematita, o campo hiperfinos observado é menor que o do padrão, 51.2 Tesla, que pode ser um indício de uma provável substituição isomófica de Fe³⁺ por Al³⁺.

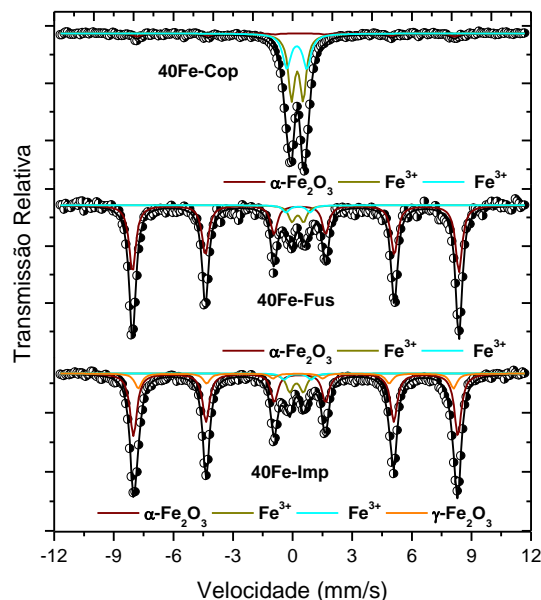


Figura 2. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores calcinados.

Tabela 2. Parâmetros hiperfinos dos catalisadores.

Amostra	Fase	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	Δ/ϵ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	BHF (T) \pm (0,5 T)	Área Relati va \pm (1 %)
40Fe-Cop	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	49,5	8
	Fe ³⁺	0,33	0,58	-	50
	Fe ³⁺	0,31	1,00	-	42
40Fe-Fus	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	50,9	87
	Fe ³⁺	0,29	0,68	-	9
	Fe ³⁺	0,37	1,37	-	4
40Fe-Imp	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	50,6	78
	γ -Fe ₂ O ₃	0,37	-0,09	49,2	16
	Fe ³⁺	0,33	0,58	-	9
	Fe ³⁺	0,31	1,0	-	3

A redutibilidade dos materiais foi avaliada pela TPR-H₂ apresentados no Figura 3. Na etapa I, os picos centrados

entre 350 e 520 são referentes a transição de $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. Em seguida há picos largos centrados entre 530 e 800 que são referentes a $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ na etapa II. E por fim, na última etapa a transformação de $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ metálico. A presença outros de picos na fase III pode caracterizar também a presença de redução de espécies de elevada interação Fe-Al-O, como por exemplo hercinita, FeAl_2O_4 . A participação de espécies de elevada interação como FeAl_2O_4 pode desfavorecer a reação DCM pois a energia de ativação utilizando CH_4 do FeAl_2O_4 é maior do que FeO , entretanto, essa estrutura pode contribuir a minimizar o efeito da sinterização (5).

O consumo de H_2 foi calculado e apresentados na Tabela 1. Nota-se que o quanto maior a área superficial BET, maior o consumo de H_2 , seguindo a sequência $40\text{Fe-Cop} > 40\text{Fe-Fus} > 40\text{Fe-Imp}$.

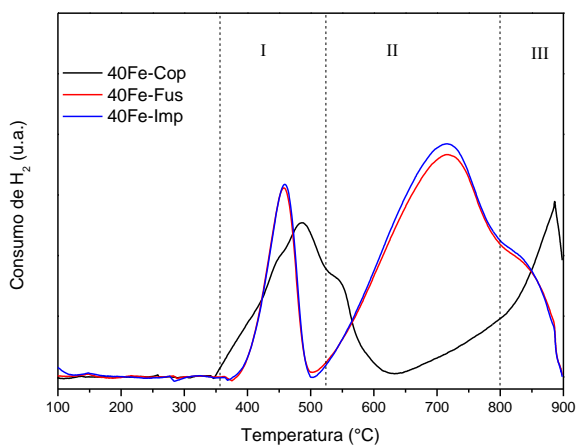


Figura 3. TPR- H_2 dos catalisadores calcinados.

Atividade Catalítica

Os resultados catalíticos dos catalisadores a base de ferro em função do tempo a $800\text{ }^\circ\text{C}$ estão representados na Figura 4. Através da Figura 4 é observado uma forte influência dos métodos de síntese do catalisador na atividade e estabilidade do material. Os catalisadores 40Fe-Fus e 40Fe-Cop atingiram uma conversão de CH_4 de 90% e de 50% de H_2 na primeira hora de reação, seguido de um período breve de estabilidade. A queda de atividade desses catalisadores acontece partir de 2 h de reação, sendo o catalisador 40Fe-Cop o mais estável em 4 h. O catalisador 40Fe-Imp apresentou uma conversão máxima de CH_4 de 30% e de concentração de H_2 de 28% após 2 h de reação e em seguida um decréscimo na conversão. A desativação do catalisador é motivada pelo acúmulo de carbono na superfície do metal e pela sinterização das partículas metálicas. A elevada conversão alcançada inicialmente por 40Fe-Fus e 40Fe-Cop indica que a fase de ferro metálico de estavam ativas e acessíveis ao gás CH_4 , ao contrário do catalisador 40Fe-Imp que tem a fase ativa inacessível em função da inserção das espécies ativas dentro dos poros do

suporte. Durante a etapa de reação não foi detectado outro gás além de CH_4 e H_2 .

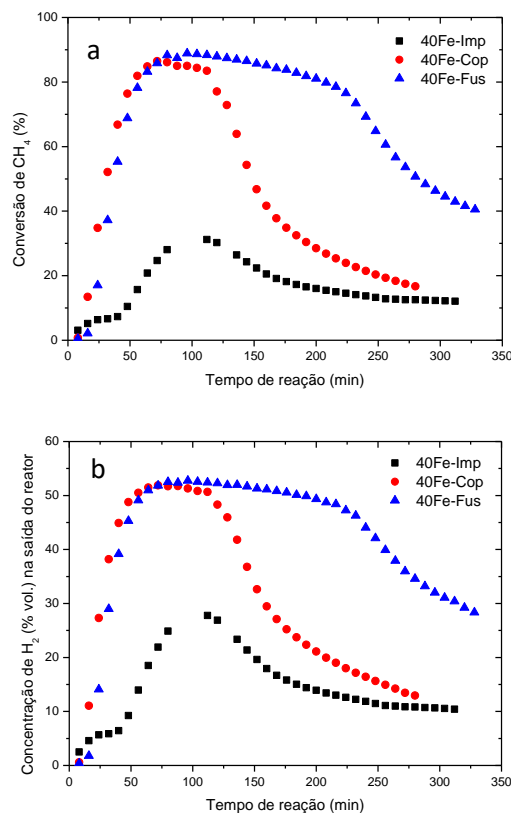
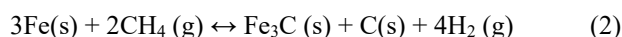


Figura 4. Conversão de CH_4 (a) e porcentagem volumétrica de H_2 no gás de saída do reator (b) dos catalisadores em função do tempo a $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Caracterização após reação catalítica

A estrutura cristalina dos catalisadores após a reação está representada na Figura 5. Os catalisadores contêm a fase do suporte alumina, grafite, Fe_3C e a fase metálica de ferro ($\alpha\text{-Fe}$ e/ou $\gamma\text{-Fe}$). Para avaliar melhor os componentes de ferro existentes após a reação, foi também aplicado a técnica de Mössbauer. A fase ativa de ferro foi totalmente reduzida a ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$ e $\gamma\text{-Fe}$) e carvão de ferro, sendo o $\alpha\text{-Fe}$ e $\gamma\text{-Fe}$ resultantes das transições observadas no TPR- H_2 e o Fe_3C resultante da reação entre o ferro metálico e o carbono formado na decomposição do metano (Reação 2).



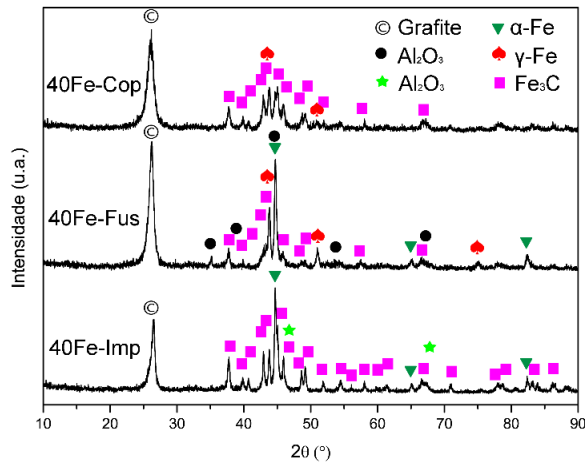


Figura 5. Difratoograma de raios-X das amostras após reação DCM.

De acordo com a literatura, as diferentes formas alótropas do ferro metálico, α -Fe e γ -Fe, surgem de acordo com o tamanho de cristalito e interação metal-suporte (6).

Os espectros e parâmetros hiperfinos das amostras após a decomposição do metano são mostrados na Figura 6 e Tabela 3. Os espectros foram ajustados com um conjunto de dois sextetos associados às fases magnéticas de Fe_xC_y ($x=2, 3$ e $y= 5$ e 7) e Fe^0 (α -Fe). Além dos sextetos as amostras 40Fe-Cop e 40Fe-Fus apresentaram um singlete que foi associado a solução sólida γ -Fe(C).

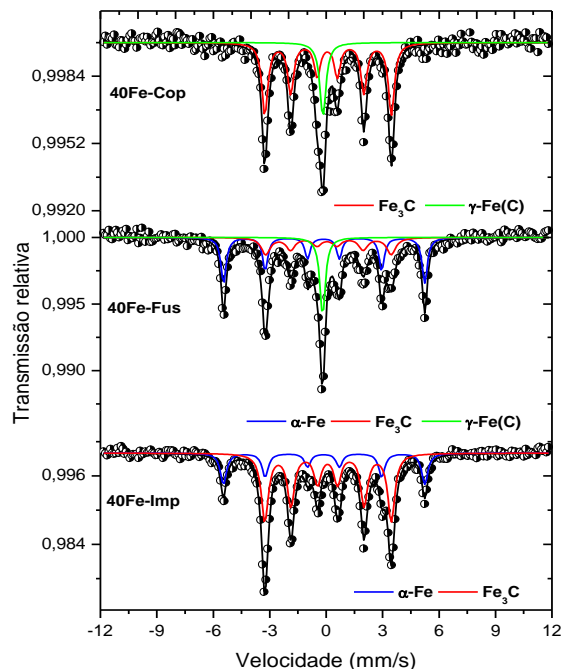


Figura 6. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente dos catalisadores após DCM.

Tabela 3. Parâmetros hiperfinos dos catalisadores após DCM.

Amostra	Fase	δ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	Δ/ϵ (mm/s) \pm (0,05 mm/s)	BHF (T) \pm (0,5 T)	Área Relativa \pm (1 %)
40Fe-Cop	Fe_xC_y ($x=2,3$ e $y= 5$ e 7)	0,18	0,04	20,8	80
	γ -Fe(C)	-0,09	-	-	20
40Fe-Fus	Fe_xC_y ($x=2,3$ e $y= 5$ e 7)	0,17	0,06	20,6	42
	γ -Fe(C)	-0,09	-	-	18
	α -Fe	0,0	0,0	33,1	40
40Fe-Imp	Fe_xC_y ($x=2,3$ e $y= 5$ e 7)	0,18	0,02	20,8	74
	α -Fe	0,0	0,0	33,1	26

Correlacionando a fase ativa com os testes catalíticos é possível estabelecer relações entre a atividade catalítica com as espécies α -Fe, γ -Fe e Fe_3C . O catalisador mais ativo foi o que teve ao final maiores quantidades de α -Fe, γ -Fe, enquanto a presença significativa de Fe_3C prejudicou a estabilidade e atividade do catalisador.

A Figura 7 mostra as imagens de MEV das amostras após a reação DCM. Conforme indicado nas imagens, os materiais 40Fe-Fus e 40Fe-Cop foram capazes de gerar nanofibras de carbono extensas e em quantidades significativas, enquanto que no catalisador 40Fe-Imp foi visualizado apenas filamentos de carbonos curtos e partículas metálicas recobertas por uma fina camada de carbono.

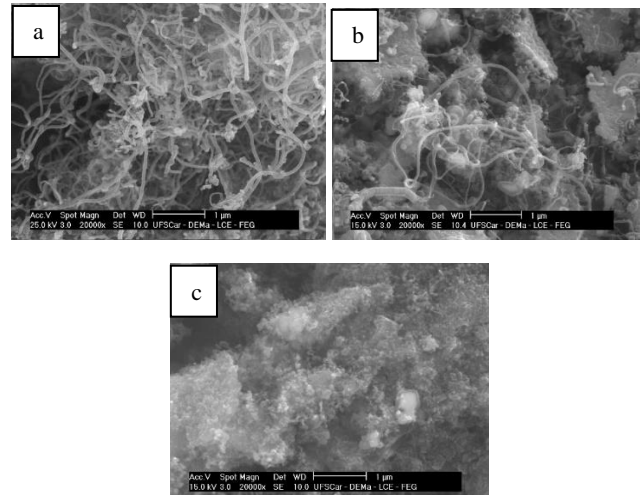


Figura 7. Micrografias de MEV das amostras (a) 40Fe-Fus, (b) 40Fe-Cop e (c) 40Fe-Imp após DCM.

O índice I_D/I_G obtido a partir dos espectros de Raman é comumente utilizado em materiais carbonáceos para verificar a quantidade de defeitos na estrutura do carbono. Os valores de I_D/I_G foram próximos a zero (Tabela 4), o que indica carbono com alto grau de grafitação, ou seja, quantidade de defeitos desprezível.

Tabela 4. Parâmetro I_D/I_G obtido a partir dos espectros de Raman e quantidade produzida de carbono dos catalisadores

Catalisador	I_D/I_G	Quantidade de carbono produzida (g-C/g-catalisador)
40Fe-Fus	0,27	2,7
40Fe-Cop	0,4	2,1
40Fe-Imp	0,37	1,7

Ainda na Tabela 4 estão apresentados a produção de carbono que variou de 2,7 a 1,7 gramas de carbono por grama de catalisador. Este resultado está de acordo com estudos anteriores (7) que sugeriram que uma das condições para o crescimento do carbono é prevenir a formação de carbono desordenado.

Conclusões

A amostra preparada pelo método de fusão apresentou partículas e cristalitos grandes de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ suportados em Al_2O_3 romboédrica que foram ativos e estáveis durante a reação de decomposição, formando nanofibras de carbono extensas com baixa concentração de defeitos na estrutura do carbono. O catalisador 40Fe-Cop preparado pelo método de coprecipitação apresentou partículas amorfas e/ou nanopartículas de espécies Fe^{3+} gerados pela substituição isomórfica, no qual apesar de gerar nanofibras de carbono, foi pouco estável durante a reação. A amostra sintetizada pelo método de impregnação, 40Fe-Imp, foi composta por partículas grandes assim como 40Fe-Fus, porém grande parte da fase ativa estava inacessível durante a reação devido a inserção do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nos poros da Al_2O_3 cúbica, e por isso não foi capaz de formar quantidades significativas de carbono. A compreensão do efeito do método de síntese do catalisador na produção das nanofibras contribui para a concepção futura de catalisadores mais ativos e estáveis.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, CNPq (Processo 141308/2018-4) e FAPESP (2018/01258-5).

Referências

1. J.X. Qian, T.W. Chen, L.R. Enakonda, J.M. Liu D Bin, Basset, L. Zhou. Methane decomposition to pure hydrogen and carbon nano materials: State-of-the-art and future perspectives. *Int J Hydrogen Energy*. **2020**, 45, 15721–43.
2. Y. Echevoyen, I. Suelves, M.J. Lázaro, M.L. Sanjuán, R. Moliner. Thermo catalytic decomposition of methane over Ni–Mg and Ni–Cu–Mg catalysts Effect of catalyst preparation method. *Appl Catal A Gen*. **2007**, 333, 229–37.
3. L. Zhou, L.R. Enakonda, M. Harb, Y. Saih, A. Aguilar-Tapia, S. Ould-chikh, et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials. *Appl Catal B, Environ*. **2017**, 208, 44–59.
4. Z. He, J.L. Maurice, A. Gohier, C.S. Lee, D. Pribat, C.S. Cojocar. Iron catalysts for the growth of carbon nanofibers: Fe, Fe_3C or both? *Chem Mater*. **2011**, 23, 5379–87.
5. M. Keller, A. Matsumura, A. Sharma. Spray-dried $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as a carbon carrier for COx-free hydrogen production via methane cracking in a fluidized bed process. *Chem Eng J*. **2020**, 398, 125612.
6. S. Takenaka, M. Serizawa, K. Otsuka. Formation of filamentous carbons over supported Fe catalysts through methane decomposition. *J Catal*. **2004**, 222, 520–31.
7. A.R. Harutyunyan, E. Mora, T. Tokune, K. Bolton, A. Rosén, A. Jiang, et al. Hidden features of the catalyst nanoparticles favorable for single-walled carbon nanotube growth. *Appl Phys Lett*. **2007**, 90, 163120.