

# GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PELA DECOMPOSIÇÃO CATALÍTICA DO METANO EM CATALISADORES DE Co/SiO<sub>2</sub> PROMOVIDOS POR Ni E Fe

*Elisa Jacinto Fernandes<sup>1</sup>  
Rosenir Rita de Cassia Moreira da Silva  
Hugo Alvarenga Oliveira  
Bianca Benício de Toledo  
Mariana Baptista Tavesde Moura  
Fabio Barboza Passos*

**Resumo:** A decomposição catalítica do metano se mostra uma alternativa promissora aos processos tradicionais de produção de hidrogênio puro, por não ser fonte emissora de CO<sub>x</sub>. A reação vem sendo conduzida em catalisadores metálicos e bimetálicos, tendo os metais de transição apresentado elevada atividade, promovendo a reação a temperaturas mais baixas. No entanto, problemas relativos a desativação e estabilidade catalítica ainda não estão solucionados. Neste trabalho, catalisadores monometálicos de Co, Ni e Fe e bimetálicos de Co-Ni e Co-Fe, todos suportados em SiO<sub>2</sub>, foram preparados por impregnação seca com concentração mássica total de metal de 20% e seus comportamentos catalíticos investigados na produção de hidrogênio em reator de quartzo de leito fixo a 500 °C. Os catalisadores foram caracterizados por Fisissorção-N<sub>2</sub>, DRX, XPS e TPR. Pela técnica de XPS observou-se, através do deslocamento da energia de ligação do Co 2p<sub>3/2</sub>, uma possível interação metálica entre Co e Fe. A presença de Ni como segundo metal diminuiu a temperatura de início da redução do catalisador, em relação ao monometálico de Co. Resultados reacionais utilizando catalisadores de Co, Co-Ni e Co-Fe mostram que o Ni como segundo metal aumentou a produção de H<sub>2</sub> nos primeiros 20 minutos de reação, enquanto o Fe como promotor diminuiu a produção de H<sub>2</sub> no mesmo intervalo de tempo.

**Palavras-chave:** geração de hidrogênio, catalisadores bimetálicos, decomposição catalítica.

**Abstract:** Methane Thermocatalytic Decomposition appears as a promising alternative to the traditional ways to produce pure hydrogen CO<sub>x</sub>-free. Transition metal catalyst showed high activity in the process, allowing the reaction to proceed at lower temperatures. Bimetallic catalysts can form metal interactions that may increase the reaction rate and selectivity, therefore being more efficient than some monometallic ones. Silica supported monometallic (Co, Ni, Fe) and bimetallic (Co-Ni and Co-Fe) catalysts with 20 wt. % metal loading were prepared by dry impregnation. In this paper, the behavior of the several catalysts for hydrogen production was investigated in a quartz fixed-bed reactor at 500 °C. The catalysts were characterized by N<sub>2</sub>-Physisorption, XRD, XPS and TPR. XPS analysis of Co and Co-Fe catalysts showed a binding energy shift of the Co 2p<sub>3/2</sub>, indicating an interaction between the metals. The presence of Ni as a second metal reduced the reduction temperature of the catalysts, in comparison with the monometallic Co. Reaction results using Co, Co-Ni and Co-Fe catalysts showed that Ni as a second metal increased the H<sub>2</sub> production during the first 20 minutes of reaction. On the other hand, the presence of Fe caused a decrease in H<sub>2</sub> during the same period of time.

**Keywords:** hydrogen generation, bimetallic catalysts, catalytic decomposition.

---

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense elisajfernandes@hotmail.com  
ENGEVISTA, V. 16, n. 1, p. 41-49, Março 2014

## 1. INTRODUÇÃO

A decomposição catalítica do metano ( $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ) se mostra um caminho atrativo para a produção de hidrogênio, como alternativa à rota mais usada atualmente, que é a reforma a vapor, por ser uma forma direta e moderadamente endotérmica de se produzir  $\text{H}_2$  de alta pureza, com reduzidas emissões  $\text{CO}_x$ . Por não haver contaminação por CO no  $\text{H}_2$  produzido, este pode ser aplicado diretamente em células a combustível (Frusteri et al., 2011; Takenaka et al., 2002).

A reação de decomposição catalítica do metano vem sendo muito estudada nas últimas décadas, testando-se diferentes catalisadores metálicos em diferentes suportes. No entanto, ainda não foi desenvolvido um sistema catalítico que viabilize este processo. Neste sentido, torna-se pertinente estudarsoluções para as questões ainda pendentes, como a vida útil e regeneração do catalisador e a separação do carbono formado em sua superfície. (Li et al., 2011; Frusteri et al., 2011).

Os metais de transição, principalmente Ni, Co e Fe, mostram elevada atividade na decomposição do metano, promovendo a reação a temperaturas mais baixas (Ahmed et al., 2009). Diversos suportes e promotores também têm sido empregados, buscando-se melhorar a atividade e estabilidade catalítica. Neste contexto, nos catalisadores bimetálicos, possíveis ligas metálicas e interações metal-suporte podem aumentar ainda mais a atividade da reação, especialmente em catalisadores a base de Ni, sendo mais eficientes do que alguns catalisadores monometálicos e mais resistentes aos diversos ciclos reação-regeneração (Ahmed et al., 2009).

Geralmente, catalisadores de Co e Ni promovem a reação de decomposição do metano a temperaturas entre 450 e 800 °C, enquanto catalisadores de Fe são ativos para esta reação somente acima de 700 °C. Apesar de sua alta atividade, catalisadores de Ni sofrem severa

desativação ao longo da reação em função da grande quantidade de carbono depositado na superfície do catalisador (Takenaka et al., 2011; Li et al., 2011).

De acordo com Avdeeva et al. (1996), o mecanismo da reação apresenta diferenças, sendo que em catalisadores de níquel há necessidade de um período de indução para o início da reação e em catalisadores de cobalto não. Esse comportamento está diretamente relacionado com o tipo de carbono formado na superfície do catalisador.

Segundo Suelves et al. (2006), Cu como promotor em catalisadores de Ni melhorou a sua atividade. Em nosso grupo, foi estudada a adição de Cu em catalisadores de cobalto, porém o promotor se mostrou desfavorável à reação (Esteves, 2012; Souza, 2012).

Neste trabalho foram investigados e comparados os comportamentos de catalisadores de cobalto, níquel e ferro, bem como a influência do níquel e do ferro como segundo metal em catalisadores de cobalto, todos suportados em sílica, para serem utilizados na decomposição do metano a 500 °C.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Preparação dos Catalisadores

Para a obtenção do suporte foi utilizada a sílica  $\text{SiO}_2$  (DAVICAT SP 550-10022). O material foi calcinado a 550 °C por 4 h, à taxa de 5 °C/min, em mufla. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação seca, utilizando-se como precursores dos metais os seguintes sais:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , fornecidos pela Sigma-Aldrich. Foram preparados catalisadores monometálicos de Co, Fe e Ni com teor metálico de 20 % e catalisadores bimetálicos com 15 % de Co e 5 % do promotor, Ni ou Fe. Após a impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 130 °C durante a noite (15 h) e calcinados em mufla a 400 °C por 2 h, a uma taxa de 5 °C/min.

## 2.2. Caracterização dos Catalisadores

As áreas específicas e os volumes de poros foram determinados por fisissorção de N<sub>2</sub>, através de um equipamento automático ASAP (Surface Area and Porosity Analyzer) 2020 da Micromeritics. Foram pesados 160 mg de amostra (referentes a 80 m<sup>2</sup> de suporte) em um balão de quartzo. Antes da análise, as amostras foram secas em estufa a 130 °C, a uma taxa de 10 °C/min, por 16 h e submetidas a um pré-tratamento sob vácuo e aquecimento até 250 °C, na seção de pré-tratamento de um equipamento ASAP 2010 da Micromeritics, até que a pressão estivesse menor do que 4 μm Hg.

As análises de DRX (Difração de Raios X) foram realizadas no equipamento Miniflex II da Rigaku, com radiação de CuK<sub>α</sub> (1,540 Å). As amostras foram colocadas na cavidade de uma lâmina de vidro, de forma que a superfície da amostra coincidissem com a superfície da lâmina. Os difratogramas compreenderam o intervalo entre 2θ = 10° e 80°, com passo de 0.05° e tempo de contagem de 1 segundoporpasso.

Os experimentos de TPR (Redução à Temperatura Programada) foram realizados em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer de modelo Prisma, em reator de quartzo contendo com lã de quartzo para evitar o carregamento da amostra pelos gases. A fim de se analisar 10 mg de fase ativa, pesou-se 50 mg de catalisador. As amostras foram secas na mesma unidade, a 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min por 1 h, sob vazão volumétrica de 30 mL/min de He. Após o pré-tratamento, as amostras foram aquecidas até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de 5% H<sub>2</sub>/Ar, e a redução foi determinada pelo consumo de H<sub>2</sub>.

As análises de XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X) foram realizadas num equipamento Thermo

Fisher Scientific - ESCALAB-250Xi, onde as amostras foram submetidas a vácuo e radiação monocromática de AlK<sub>α</sub>. As amostras foram preparadas em um porta amostras, com o auxílio de fita adesiva de cobre dupla face. Utilizou-se energia de passagem de 100 eV, ao passo de 1 eV, variação da energia de ligação de 0 eV a 1400 eV e 85 varreduras de 50 ms cada.

## 2.3. Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade multipropósito, acoplada a um espectrômetro de massas Pfeiffer de modelo Prisma, em reator de quartzo forrado com lã de quartzo. As amostras foram secas a 150 °C sob vazão volumétrica de He (30 mL/min) por 40 min. Após a secagem, as amostras foram reduzidas a 500 °C sob fluxo de H<sub>2</sub> (50 mL/min) por 2 h. Em seguida, iniciou-se a reação de decomposição a 500 °C sob fluxo de 20% CH<sub>4</sub>/He (50 mL/min) por 20 min.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Área específica (BET) e Volume de Poros

A Tabela 1 apresenta as áreas específicas e os volumes de poros do suporte e dos catalisadores preparados.

Tabela 1 - Área BET e Volume de poros do suporte e dos catalisadores preparados

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub> calc. 550 °C, 4h	343	1,24
20%Co/SiO <sub>2</sub>	169	0,73
15%Co-5%Ni/SiO <sub>2</sub>	235	0,82
20%Ni/SiO <sub>2</sub>	232	0,81
15%Co-5%Fe/SiO <sub>2</sub>	215	0,76
20%Fe/SiO <sub>2</sub>	229	0,77

Observa-se que a sílica apresenta uma alta área específica e após a impregnação com Co a sua área foi reduzida praticamente à metade. Os catalisadores monometálicos de Ni e Fe e

catalisadores bimetálicos Co-Ni e Co-Fe, apresentaram áreas específicas semelhantes entre si e maiores do que a do catalisador 20%Co/SiO<sub>2</sub>. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por Dutta et al.(2004) e Regenhardt et al. (2012).

### 3.2. Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 1 estão apresentados os espectros de DRX para o suporte e para os catalisadores preparados. As elevações observadas para todos os catalisadores na região entre  $2\theta = 20^\circ$  e  $30^\circ$  referem-se à estrutura amorfa da sílica. Para o catalisador monometálico de Co e catalisadores bimetálicos Co-Ni e Co-Fe, apenas os picos referentes ao Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram observados, sendo o de maior intensidade em  $2\theta = 36,8^\circ$ , estando de acordo com Silva et al.(2008). A não observação dos picos referentes aos óxidos de Ni e de Fe podem ser devido aos teores desses metais nos catalisadores bimetálicos (5%) e à baixa temperatura de calcinação (400 °C).

Segundo Regenhardt et al.(2012), o NiO deveria apresentar picos em  $2\theta = 37^\circ$ ,  $43^\circ$  e  $63^\circ$  para o catalisador 10%Ni/SiO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C.

No catalisador de Co-Fe/SiO<sub>2</sub>, a ausência de picos referentes ao Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pode ser explicada pela ligação Si-O-Fe-O-Si que só se quebra em altas temperaturas de calcinação (Raileanu et al., 2003).

Resultados apresentados por Tan et al. (2012) mostraram que apenas no catalisador de 10%Fe/SiO<sub>2</sub> calcinado a 600 °C foi possível identificar os picos referentes ao óxido de Fe, nos ângulos  $2\theta = 40^\circ$ ,  $50^\circ$  e  $60^\circ$ .

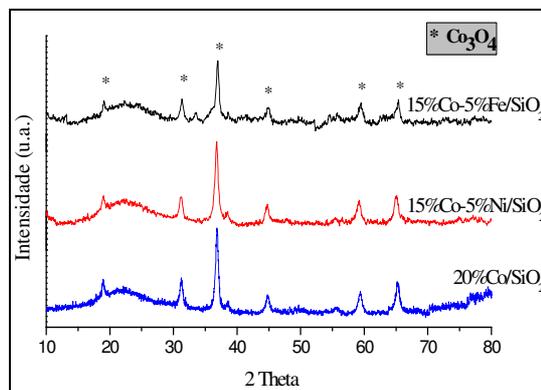


Figura 1 - Difratomogramas das amostras calcinadas.

O tamanho nanométrico das partículas das amostras oxidadas foi calculado através da Equação de Scherrer (Equação 1), que associa a largura à meia altura da linha de difração de maior intensidade com o diâmetro da partícula. Considerou-se que as partículas são esféricas e, desta forma, a constante K é igual a 1.

$$d = \frac{K\lambda}{\beta(2\theta)\cos\theta Kl} \quad (1)$$

Pela Tabela 2, observa-se que os tamanhos das partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são ligeiramente menores nos catalisadores bimetálicos do que as partículas de óxido do catalisador monometálico de Co.

Tabela 2 - Tamanho nanométrico das partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nas amostras oxidadas

Catalisador	d <sub>p</sub> (nm)
20%Co/SiO <sub>2</sub>	18,2
15%Co-5%Ni/SiO <sub>2</sub>	16,3
15%Co-5%Fe/SiO <sub>2</sub>	17,0

### 3.3. Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores e os seus graus de redução global estão apresentados na Figura 2. Para o catalisador Co/SiO<sub>2</sub>, o primeiro pico representa a redução de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO, enquanto o segundo refere-se a CoO indo a Co (Venezia et al., 2012). O pico de redução do catalisador Ni/SiO<sub>2</sub> é característico da redução de NiO bulk a

Ni (Venugopal et al., 2007; Baitao et al., 2013). Já para o catalisador Fe/SiO<sub>2</sub> foram observados 3 picos, o primeiro corresponde a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduzindo a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o segundo de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a FeO e o terceiro de FeO a Fe (Hayashi et al., 2002). Observa-se na Figura 2 que a presença do Ni como segundo metal no catalisador de Co diminuiu ligeiramente a temperatura de redução do catalisador, enquanto a presença do Fe dificultou a sua redução.

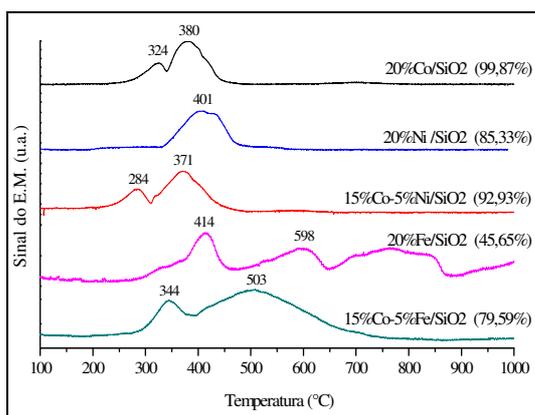
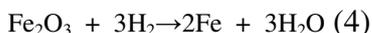


Figura 2 - Perfis de TPR dos catalisadores (grau de redução global)

Os graus de redução global dos catalisadores foram calculados a partir do consumo de H<sub>2</sub> medido no TPR, considerando redução direta dos óxidos de Co, Ni e Fe aos seus respectivos metais, de acordo com as Equações (2), (3) e (4), respectivamente.



### 3.4. EspectroscopiaFotoeletrônica de Raios X (XPS)

Os resultados de XPS estão apresentados na Figura 3 e Tabela 3. As energias de ligação correspondentes ao Co 2p<sub>3/2</sub> observadas, em torno de 779,5 eV, sugerem a presença do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na superfície dos catalisadores 20%Co/SiO<sub>2</sub> e 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub>. No

catalisador 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>, a adição de ferro provocou um pequeno deslocamento do pico referente ao Co 2p<sub>3/2</sub> para maior valor, na faixa de 780 eV, característica do Co<sup>2+</sup>, segundo Hilmen et al. (1999) e Herrera et al. (2001).

Quanto às energias de ligação observadas referentes ao Ni 2p, em torno de 854,5 eV, o resultado sugere a presença de NiO nos catalisadores 20%Ni/SiO<sub>2</sub> e 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub> (Peck e Langell, 2012).

Para os catalisadores contendo ferro, observou-se que as energias de ligação referentes ao Fe 2p, de 710 eV, sugerem a presença do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Oida et al., 2011).

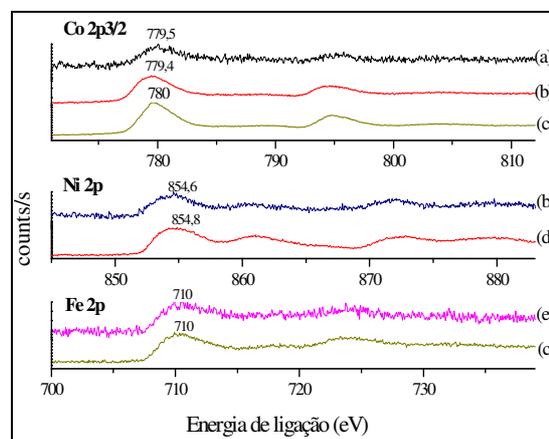


Figura 3 - Análise de XPS dos catalisadores: (a) 20%Co/SiO<sub>2</sub>; (b) 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub>; (c) 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>; (d) 20%Ni/SiO<sub>2</sub>; (e) 20%Fe/SiO<sub>2</sub>.

De acordo com a Tabela 3, observa-se pela razão Co/Si que o Co está bem distribuído na superfície do catalisador monometálico, uma vez que a razão atômica medida na superfície pelo XPS e a razão mássica calculada apresentaram valores próximos.

O contrário é observado nos catalisadores bimetálicos Co-Ni e Co-Fe, em que as razões atômicas de Co/Si medidas foram menores do que as nominais, tendo o efeito sido muito mais pronunciado para o catalisador Co-Fe.

A razão Co/Ni medida na superfície do catalisador bimetálico Co-Ni foi maior do que a sua razão mássica, indicando um enriquecimento preferencial de Co na

superfície deste catalisador.

Já para o catalisador bimetálico Co-Fe, houve uma diminuição da razão Co/Fe medida (0,74) em relação ao valor nominal (2,71), sugerindo um enriquecimento preferencial da superfície pelo Fe.

Tabela 3 - Razões atômicas medidas por XPS

Catalisador	Razões Atômicas				
	Co/Si	Co/Ni	Co/Fe	Ni/Si	Fe/Si
20%Co/SiO <sub>2</sub>	0,17 (0,25)	-	-	-	-
15%Co-5%Ni/SiO <sub>2</sub>	0,09 (0,19)	6,37 (3,16)	-	0,01 (0,06)	-
20%Ni/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	0,04 (0,25)	-
15%Co-5%Fe/SiO <sub>2</sub>	0,01 (0,19)	-	0,74 (2,71)	-	0,01 (0,07)
20%Fe/SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,03 (0,27)

( ) Valores entre parênteses referem-se às razões atômicas calculadas nominalmente.

### 3.5. Teste Catalítico

A Tabela 4 apresenta os resultados dos testes catalíticos para a decomposição do metano, utilizando-se os catalisadores 20%Co/SiO<sub>2</sub>, 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub> e 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>. Foram calculadas as quantidades de H<sub>2</sub> produzidas por quantidade total de metal (20%), a partir da quantidade de CH<sub>4</sub> consumida durante os primeiros 20 min de reação. Comparando-se os catalisadores bimetálicos Co-Ni e Co-Fe com o catalisador monometálico de Co, observa-se que a presença de Ni aumentou a produção de H<sub>2</sub> em mais de 30%, enquanto a presença do Fe fez diminuir a produção de H<sub>2</sub> em igual porcentagem.

A Figura 4 apresenta a evolução da produção de H<sub>2</sub> durante os primeiros 20 minutos de reação. Pela intensidade de sinal, é possível observar a diferença na quantidade de H<sub>2</sub> produzido utilizando os diferentes catalisadores, sendo bem maior para o catalisador 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub>,

que apresenta uma elevação gradativa de sinal. Observa-se o contrário para o catalisador 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>, que produziu a menor quantidade de H<sub>2</sub> e apresentou uma diminuição gradativa de intensidade, que pode ser devido à desativação catalítica. O catalisador 20%Co/SiO<sub>2</sub> manteve uma certa estabilidade ao longo da reação.

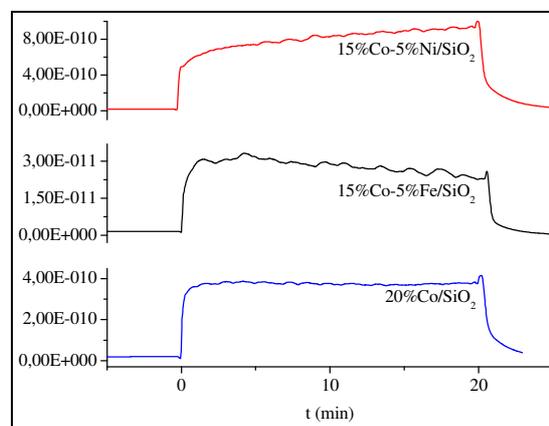


Figura 4 - Evolução da produção de H<sub>2</sub> durante a reação de decomposição do metano à temperatura constante de 500 °C.

Tabela 4 - Taxa de produção de H<sub>2</sub> a partir da decomposição do CH<sub>4</sub>

Catalisador	Produção de H <sub>2</sub> (µmol/mgMetal)	Taxa de produção de H <sub>2</sub> (µmol/mgMetal.min)
20%Co/SiO <sub>2</sub>	147,5	7,38
15%Co-5%Ni/SiO <sub>2</sub>	196,3	9,92
15%Co-5%Fe/SiO <sub>2</sub>	98,5	4,82

De acordo com os perfis de TPR dos catalisadores, apresentados anteriormente, verifica-se que os catalisadores contendo Fe são mais dificilmente redutíveis do que os demais. Isso poderia explicar a baixa atividade do catalisador 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>. Além disso, comparando-se os resultados de XPS, verifica-se um enriquecimento da superfície pelo Fe, que apresenta menor atividade.

Em contrapartida, os catalisadores de Co e Co-Ni são mais facilmente redutíveis e suas superfícies são ricas em Co, conforme verificado nas análises de TPR e XPS. Aparentemente, a interação entre Co e Ni aumentou a atividade do catalisador, mas são necessários mais experimentos de caracterização para que se entenda o mecanismo desta promoção.

#### 4. CONCLUSÕES

Por DRX foi possível identificar a presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos catalisadores calcinados 20%Co/SiO<sub>2</sub>, 15%Co-5%Ni/SiO<sub>2</sub> e 15%Co-5%Fe/SiO<sub>2</sub>. Resultados de XPS também indicaram a presença deste óxido na superfície dos catalisadores.

Por XPS, também foi possível identificar a presença de NiO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na superfície dos catalisadores bimetálicos, embora estes óxidos não tenham sido observados nas análises de DRX, devido aos teores utilizados e à baixa temperatura de calcinação dos catalisadores.

Na análise de TPR verificou-se que os catalisadores de Co e Ni são mais facilmente redutíveis do que os que contêm Fe.

Esses resultados, aliados aos testes catalíticos, indicam que a adição de Ni e Fe a catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> apresentou diferentes efeitos na reação de decomposição do metano. O catalisador bimetálico promovido por Ni foi mais ativo que o Co/SiO<sub>2</sub>. Por outro lado, a adição de Fe prejudicou a atividade de decomposição do metano em relação ao

Co/SiO<sub>2</sub>.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S.; AITANI, A.; RAHMAN, F.; AL-DAWOOD, A.; AL-MUHAISH, F. Appl. Catal. A: Gen. 359 (2009) 1-24.

AVDEEVA, L.; GONCHAROVA, O.; KOCHUBEY, D.; ZAIKOVSKII, V.; PLYASOVA, L.; NOVGORODOV, B.; SHAKHUTDINOV, S. Coprecipitated Ni-alumina and Ni-Cu-alumina catalysts of methane decomposition and carbon deposition. II. Evolution of the catalysts in reaction. Appl. Catal. A Gen, 141, (1996) 117-129.

BAITAO, L.; XIUJUAN, X.; SHUYI, Z. International Journal of Hydrogen Energy 38 (2013) 890 e 900.

DUTTA, P.; ELBASHIR, N.; MANIVANNAN, A.; SEEHRA, M.; ROBERTS, C. Catalysis Letters. Vol 98, No. 4 (2004).

ESPINÓS, J.; GONZÁLEZ-ELIPE, A.; CABALLERO, A.; GARCÍA, J.; MUNUERA, G. The State of Nickel in Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/TiO<sub>2</sub>-Calcined Catalysts. Journal of Catalysis 136, 415-422 (1992).

ESTEVEZ, N. Produção de Hidrogênio a partir da Decomposição de Metano com Catalisadores de Cobalto e Cobre suportados em Sílica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2012.

FRUSTERI, F.; ITALIANO, G.; ESPRO, C.; CANMILLA, C.; BONURA, G. H<sub>2</sub> production by methane decomposition: Catalytic and technological aspects. International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 16367-16374.

- HAYASHI, H.; CHEN, L.; TAGO, T.; KISHIDA, M.; WAKABAYASHI, K. Appl. Catal. A: Gen. 231 (2002) 81-89.
- HERRERA, J.; BALZANO, L.; BORGNA, A.; ALVAREZ, W.; RESASCO, D. Relationship between the Structure/Composition of Co-Mo Catalysts and Their Ability to Produce Single-Walled Carbon Nanotubes by CO Disproportionation. Journal of Catalysis 204 (2001) 129-145.
- HILMEN, A.; SCHANKE, D.; HANSEN, K.; HOLMEN, A. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. Applied Catalysis A: General 186 (1999) 169-188.
- LI, Y.; LI, D.; WANG, G. Methane decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon material on group 8-10 base metal catalysts: A review. Catalysis Today 162 (2011) 1-48.
- OIDA, S.; MCFEELY, F.; BOL, A. X-ray photoelectron spectroscopy study on Fe and Co catalysts during the first stages of ethanol chemical vapor deposition for single-walled carbon nanotube growth. Journal of applied physics 109, 064304 (2011).
- PECK, M.; LANGELL, M. Comparison of Nanoscaled and Bulk NiO Structural and Environmental Characteristics by XRD, XAFS, and XPS. American Chemical Society (2012).
- RAILEANU, M.; CRISAN, M.; PETRACHE, C.; CRISAN, D.; ZAHARESCU, M. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Nanocomposites obtained by different sol-gel routes. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Vol. 5, No. 3 (2003) p. 693-698.
- REGENHARDT, S.; MEYER, C.; GARETTO, T.; MARCHI, A. Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance. Appl. Catal. A: Gen. 449 (2012) 81-87.
- SILVA, R.; OLIVEIRA, B.; GUARINO, A.; PASSOS, F. Decomposição do Metano em catalisadores de cobalto suportados - o efeito das propriedades texturais na atividade catalítica para formação de carbono filamental. Engenharia. Vol. 10, No. 2 (2008) 91-99.
- SOUZA, R. Decomposição do Metano em Catalisadores Co-Ag/SiO<sub>2</sub>. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Fluminense, 2012.
- SUELVE, I.; LÁZARO, J.; MOLINER R.; ECHEGOYEN, M.; PALACIOS, M. Catal. Today, 116 (2006) 271-280.
- TAKENAKA, S.; KOBAYASHI, S.; OGIHARA, H.; OTSUKA, K. Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. Journal of Catalysis 217 (2003) 79-87.
- TAN, Z.; SU, S.; QIU, J.; KONG, F.; WANG, Z.; HAO, F.; XIANG, J. Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite and its effect on elemental mercury removal. Chemical Engineering Journal. 195-196. 218-225. 2012.
- VENEZIA, A.; LA PAROLA, V.; LIOTTA, L.; PANTALEOA, G.; LUALDIB, M.; BOUTONNET, M.; JÄRÅS, S. Catalysis Today 197 (2012) 18-23.
- VENUGOPAL, A.; KUMAR, S.; ASHOK, J.; PRASAD, D.; KUMARI, V.; PRASAD, K.; SUBRAHMANYAM,

M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni/SiO<sub>2</sub>.  
International Journal of Hydrogen Energy  
32 (2007) 1782 – 1788.