

MAYARA RAYANE DA SILVA SANTOS

UTILIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS DO TIPO METAL-SUPORTADO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PARA A PRODUÇÃO DE CARBONO VIA DECOMPOSIÇÃO DO METANO

MAYARA RAYANE DA SILVA SANTOS

UTILIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS DO TIPO METAL-SUPORTADO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PARA A PRODUÇÃO DE CARBONO VIA DECOMPOSIÇÃO DO METANO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciada em Química.

Orientadora: Professora Dra. Rusiene Monteiro Almeida.

Coorientadora: Dra. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta.

Maceió – AL

2023

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Antonia Izabel da Silva Meyer – CRB-4 – 1558

S237u Santos, Mayara Rayane da Silva.  
Utilização de substâncias húmicas na obtenção de materiais catalíticos do tipo metal-suportado, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a produção de carbono via decomposição do metano / Mayara Rayane da Silva Santos. – 2023.  
48 f. : il, tabs e grafs.

Orientadora: Rusiene Monteiro Almeida.

Coorientadora: Rayssa Jossanea Brasileiro Motta.

Monografia ((Trabalho de Conclusão de Curso em Química: Licenciatura) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 41-48.

1. Substâncias Húmicas. 2. Catalisadores. 3. Decomposição química catalítica. 4. Metano. I. Título.

CDU: 542.92



**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**  
**Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)**

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,  
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br) // Tel: (82) 3214-1384/1189



## **ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB**

1. Data da apresentação do TCC: 30/05/2023

2. Aluno / matrícula: Mayara Rayane Da Silva Santos / 17112100

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:

**Orientadora:** Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida

**Co-orientadora:** Dra Rayssa Jossanea Brasileiro Motta

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Profa. Dra. Rusiene Monteiro de Almeida (Presidente) Nota: 10,0

Prof. Dr Wander Gustavo Botero (1º avaliador) Nota: 10,0

Prof. Dr. Felipe Thiago Caldeira de Souza (2º avaliador) Nota: 10,0

5. Título do Trabalho: UTILIZAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS NA OBTENÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS DO TIPO METAL-SUPORTADO, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PARA A PRODUÇÃO DE CARBONO VIA DECOMPOSIÇÃO DO METANO

6. Local: On line (Virtual)

7. Apresentação: Horário início: 09:00 Horário final: 09:20

Arguição: Horário início: 09:20 Horário final: 10:10

8. Nota final: 10,00

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 20 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 50 minutos, tendo como resultado:

**APROVADO**

**APROVADO COM RESTRIÇÕES** – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

**NÃO APROVADO.**



**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**  
**Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)**

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,  
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.

[www.iqb.ufal.br](http://www.iqb.ufal.br) // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 30 de Maio de 2023

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA  
Data: 30/05/2023 10:48:38-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Presidente: \_\_\_\_\_



Documento assinado digitalmente  
**gov.br** WANDER GUSTAVO BOTERO  
Data: 30/05/2023 13:12:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

1º Avaliador: \_\_\_\_\_

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA  
Data: 30/05/2023 14:49:40-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


2º Avaliador: \_\_\_\_\_

Candidato: Mayara Rayome da Silva Santos

 <p><b>UFAL</b></p>	<p><b>UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL</b>  <b>INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - IQB</b>  <b>CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA LICENCIATURA</b></p>	 <p><b>IQB</b></p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------


Membros da Comissão Julgadora do Trabalho de Conclusão de Curso de Mayara Rayane da Silva Santos, apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 30 de maio de 2023.

Comissão julgadora,

Documento assinado digitalmente  
 **RUSIENE MONTEIRO DE ALMEIDA**  
 Data: 30/05/2023 10:48:39-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Prof<sup>a</sup> Dra. Rusiene Monteiro Almeida (Orientadora)**  
**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **RAYSSA JOSSANEIA BRASILEIRO MOTTA**  
 Data: 30/05/2023 11:15:20-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


---

**Dra. Rayssa Jossanea Brasileiro Motta (Coorientadora)**  
**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **WANDER GUSTAVO BOTERO**  
 Data: 30/05/2023 13:12:40-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr Wander Gustavo Botero (Examinador interno)**  
**Universidade Federal de Alagoas (UFAL)**

Documento assinado digitalmente  
 **FELIPE THIAGO CALDEIRA DE SOUZA**  
 Data: 30/05/2023 14:48:22-0300  
 Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr Felipe Thiago Caldeira de Souza (Examinador externo)**  
**Instituto Federal de Alagoas (IFAL)**

*Àquele que enche as lacunas do meu ser.  
Com irresistível Graça, te dedico tudo o que sou.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao meu melhor amigo, Deus, no qual posso contar a qualquer hora. Te agradeço por guiar-me com Tua poderosa mão até aqui e não ter me deixado desistir. Sou grata a Ti por ter me feito enxergar que posso vencer qualquer barreira que me impeça de voar. Por sempre ter estado comigo nos dias bons e nos ruins. Estou certa de que tudo vem de Ti e tudo é pata Ti. Tua é a glória.*

*Aos meus pais que sempre torceram e trabalharam para que eu pudesse realizar os meus sonhos. Em especial minha mãe, dona Tyta, que desde a minha infância me faz lembrar quem eu sou, assim, me mantendo segura de que posso fazer coisas que parecem impossíveis, sempre colocando Deus a frente de tudo.*

*Ao meu pai, por desde muito pequena, ter plantado em meu coração o amor pela Química, apesar de não ser formado na área. Obrigada por ter me acompanhado, em todos os sentidos, sempre que precisei na minha caminhada do IFAL e UFAL. Nunca conseguirei retribuir tudo que fizestes por mim.*

*Às minhas irmãs, Samara, Lara e Tainara, por sempre estarem me apoiando. Em especial a Samara que me deu forças quando duvidei de mim mesma e a Lara que me lembrou todos os dias de que eu precisava estudar e escrever meu ‘TTC’. Eu amo vocês demais, e isso é imensurável.*

*À minha avó, Dona Carminha, mulher forte e de fibra, por sempre ter mantido as orações constantes e ter acreditado em mim, desejando sempre o melhor para a minha vida.*

*À minha orientadora, prof<sup>a</sup> Dra. Rusiene Almeida pela oportunidade de ser bolsista em seu grupo de pesquisa e ter me aperfeiçoado para chegar até aqui com olhar crítico.*

*À minha coorientadora, Dra. Rayssa Motta, por ter me ensinado e me aperfeiçoado para chegar até aqui. Obrigada por ter lutado por mim e incentivado a não desistir, que como em dedicatória que escrevestes no livro que me destes: Não há impasse quando se está imbuído de desafio; Não se anda porque existe um caminho; Por andar é que se abre o caminho. Obrigada por plantar conhecimentos em mim e ter incentivado o meu caminhar. Eu sei de todo o seu esforço para comigo e eu levarei todos os teus ensinamentos por onde quer que eu vá.*

*Ao Alson Rodrigues, que sempre esteve comigo e Rayssa nos laboratórios, tornando os nossos dias melhores e mais alegres. Obrigada por todo esforço que fizestes em me ajudar. És um amigo de verdade.*



*Ao Dr. João César, por acreditar em mim mais que eu mesma. Obrigada por acompanhar-me nessa montanha russa. O seu apoio foi e é essencial. Um para o outro, sempre.*

*Ao grupo 7, meu grupo de laboratório e estudos, surgido no início da minha jornada na UFAL, que como ovelhas foram dispersadas, mas em minha memória sempre vai existir. Em especial ao Mick Jhordan, que torceu por mim e me prestigiou sempre que foi possível.*

*Aos professores do IQB, por todo conhecimento transmitido, nos quais levarei por toda minha vida.*

*A banca examinadora, Prof. Dr. Wander Botero e Felipe Thiago por terem contribuído e aceitado avaliar este trabalho.*

*Aos laboratórios TECNANO, LSCat, GCaR e GON, por todo apoio concedido nas análises de DRX, FTIR e TGA.*

*A todos, que mesmo não citando em nomes, contribuíram em minha jornada, meus mais singelos agradecimentos.*

*‘Em algum lugar, algo incrível está esperando para ser descoberto.’*

*Carl Sagan*

## RESUMO

Substâncias Húmicas (SH) são constituídas por 70% a 80% de matéria orgânica e uma das suas principais características é a alta complexação com íons metálicos. Assim, este trabalho propõe o uso de SH como agentes complexantes na produção de materiais catalíticos de óxido de níquel ancorado em alumina, concebidos de metal suportado. Inicialmente, foi sintetizada a alumina, suportes catalíticos, com diferentes proporções mássicas SH:Al (0,5, 1 e 2). Após estudos de caracterização destas aluminas, foram sintetizados via impregnação úmida os catalisadores de óxido de níquel ancorado em alumina em diferentes concentrações mássicas de Ni (5, 10 e 15%) na presença e na ausência das SH e calcinados a 700 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX), espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR), adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> líquido a 77K e redução à temperatura programada (TPR) e testados na reação de decomposição catalítica do metano a 500 °C durante 30 min. A performance catalítica foi avaliada a partir do rendimento em materiais carbonáceos determinados por TG. A utilização das SH no processo de síntese de alumina e catalisadores metal suportado foi efetivo e a inserção das SH na obtenção destes materiais proporcionou alteração da fase cristalina da alumina e óxido de Ni, além de promover aumento de 50% na área superficial dos catalisadores e porosidade. Os catalisadores sintetizados na presença das SH, dependendo das condições reacionais de decomposição do metano, apresentaram maior atividade catalítica que aqueles catalisadores sintetizados sem a presença das SH.

**Palavras-chave:** substâncias húmicas; catalisadores; alumina; decomposição catalítica do metano.

## ABSTRACT

Humic Substances (SH) consist of 70% to 80% of organic matter and one of their main characteristics is the high complexation with metallic ions. Thus, this work proposes the use of SH as complexing agents in the production of alumina catalytic supports and nickel catalysts anchored in alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conceptualized as supported metal. Initially, the catalytic supports were synthesized in mass ratios of 0.5, 1 and 2 of SH:Al, calcined at 700 °C and named XSH/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Y. Subsequently, catalysts were synthesized via wet impregnation in the presence and absence of SH and in for comparison purposes, with 5, 10 and 15% Ni (m/m), calcined at 700 °C and named XNi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (SH)Y. The obtained materials were characterized by thermogravimetry (TG), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform spectroscopy (FTIR), liquid  $\text{N}_2$  adsorption/desorption at 77K and temperature programmed reduction (TPR) and tested in the decomposition reaction catalysis of methane at 500 °C for 30 min. The catalytic performance was evaluated from the yield on carbonaceous materials. The use of SH in the alumina synthesis process and supported metal catalysts was effective. The insertion of SH in obtaining these materials provided alteration of the crystalline phase of alumina and Ni oxide, promoted an increase of 50% in the surface area of the catalysts and porosity. The catalysts synthesized in the presence of SH, depending on the reaction conditions of methane decomposition, showed a higher carbon yield than those catalysts synthesized without the presence of SH.

**Keywords:** humic substance, catalysts, alumina; catalytic decomposition of methane.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 . Curvas TGA e DTG das SH. ....	25
Figura 2 . Espectros FTIR das (a) SH sem tratamento (b) XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y não calcinadas e (c) XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y calcinadas. ....	27
Figura 3 . Difratoogramas de Raios X das SH dos materiais XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700. ....	28
Figura 4 . (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700. ....	29
Figura 5 . Difratoogramas de Raios X das amostras a) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e b)15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)500. ....	31
Figura 6 . (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700. ....	32
Figura 7 . Difratoogramas de Raios X das amostras a) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 e b)15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 500. ....	33
Figura 8 . Curvas TPR dos catalisadores: (a) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e (b) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700. ....	36
Figura 9 . Curvas TGA dos catalisadores: (a) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e (b) XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 950 °C, temperatura de reação = 500 °C). ....	37
Figura 10 . Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 950 °C, temperatura de reação = 500 °C). ....	38
Figura 11 . Curvas TGA dos catalisadores 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 após a decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 700 °C, temperatura de reação = 500 °C). ....	39
Figura 12 . Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e 15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 700 °C, temperatura de reação = 500 °C). ....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 . Propriedades texturais das amostras de XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700.....	30
Tabela 2 . Tamanhos de cristalitos dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 calculados usando a fórmula de Scherrer.....	31
Tabela 3 . Propriedades texturais dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700.....	32
Tabela 4 . Tamanhos de cristalitos dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 calculados usando a fórmula de Scherrer.....	34
Tabela 5 . Propriedades texturais dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 na ausência das SH. ....	34

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SH	Substâncias Húmicas
AH	Ácidos Húmicos
AF	Ácidos Fúlvicos
NTC	Nanotubos de Carbono
DCM	Decomposição Catalítica do Metano
TGA	<i>Thermo Gravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier)
DRX	Difração de Raios X
TPR	Temperatura Programada por Redução
JCPDS	<i>International Centre for Diffraction Data</i> (Centro Internacional de Dados de Difração)
XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y	Materiais de SH em alumina
XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)Y	Catalisadores de Ni suportado em alumina sintetizados com SH
XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y	Catalisadores de Ni suportado em alumina sintetizados sem SH
δ	Delta
γ	Gama
κ	Kappa
θ	Teta

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 .....	23
Equação 2 .....	24
Equação 3 .....	24
Equação 4 .....	24



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2 Objetivos Específicos .....	20
<b>3 METODOLOGIA</b> .....	<b>21</b>
3.1 Reagentes e Soluções .....	21
3.2 Síntese dos catalisadores .....	21
3.3 Caracterizações .....	22
3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	22
3.3.2 Difração de Raios X (DRX).....	22
3.3.3 Adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> líquido a 77 K .....	22
3.3.4 Temperatura de Redução Programada .....	22
3.3.5 Análise termogravimétrica.....	23
3.4 Testes catalíticos: Reação de decomposição do metano .....	23
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>24</b>
4.1 Caracterizações das amostras XSH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y .....	24
4.2 Caracterizações dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)Y .....	30
4.3 Caracterizações dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Y sem a presença das SH .....	33
4.4 Estudo da redutibilidade dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 .....	35
4.5 Atividade catalítica dos catalisadores XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700 e XNi/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700 .....	36
<b>5 CONCLUSÃO</b> .....	<b>40</b>
<b>6 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Substâncias húmicas (SH) são formadas pela transformação de biomoléculas, durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (SARGENTINI *et al.*, 2001). Devido a natureza heterogênea e complexa das SH, estas substâncias se apresentam como misturas heterogêneas de moléculas polidispersas com elevada massa molar (AIKEN *et al.*, 1985; SENESI *et al.*, 1994).

As substâncias húmicas compreendem uma mistura de espécies com variações em suas propriedades moleculares. Por esta razão, há o fracionamento das SH de acordo com suas propriedades para obter frações distintas com características similares. Geralmente as SH são fracionadas em função de sua solubilidade em 3 principais frações. Os ácidos húmicos (AH) definidos operacionalmente como a fração das SH solúvel em meio alcalino diluído a qual precipita pela acidificação do extrato alcalino. Os ácidos fúlvicos (AF) permanecem em solução quando o extrato alcalino é acidificado, enquanto a humina é a fração não extraída por ácido ou álcali diluído (STEVENSON, 1994; ROSA, 2001).

A natureza complexa das substâncias húmicas é derivada diretamente do grande número de diferentes grupos funcionais presentes na sua estrutura (CANELLAS *et al.*, 2005). Métodos espectroscópicos têm sido utilizados para caracterização das SH (COTTA, 2019; DOBBS *et al.*, 2019; LIMA, 2015) para análise dos grupamentos funcionais. Tais grupos funcionais, como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, fazem com que as SH assumam um comportamento polieletrólítico e atuem como agentes complexantes de vários íons metálicos (ROCHA e ROSA, 2003).

Uma vez que a ligação entre as SH e metais possa ser vista como de troca íons nos grupos funcionais, MCBride (1989) sugere que íons metálicos com maior eletronegatividade se ligam com intensidade, evidenciando ligação do tipo covalente (MOREIRA, 2004).

SANTOS (2017) avaliou complexos formados pela síntese de Ácidos Húmicos (AH) e Ácidos Fúlvicos (AF), com os íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ce}^{2+}$ , estudando a partir dos possíveis complexos formados, as características estruturais como o grau de humificação, grupos funcionais presentes nas estruturas, resistência à degradação térmica, e influência dos íons metálicos nas estruturas das SH, concluindo que as SH possuem realmente uma capacidade de interagir com os íons metálicos para formar complexos de diferentes estabilidades e características estruturais.

Botero (2010) estudou a interação das SH na complexação de íons potencialmente tóxicos. Na primeira parte do trabalho realizou-se a extração em fluxo contínuo de substâncias

húmicas de turfas, posterior da determinação da capacidade complexante das SH por micro e macronutrientes, e avaliou-se a competição dos sítios de complexação das SH pelos metais potencialmente tóxicos apresentando forte afinidade para  $Pb^{2+}$  e  $Al^{3+}$ , resultando em complexos estáveis.

Bezerra *et al.* (2009) determinou a capacidade das SH em complexar íons metálicos de  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , em amostras de águas superficiais de três importante rios maranhenses, com o objetivo de estabelecer através da complexação com os metais o quanto tais ambientes suportariam de concentração destes íons, confirmando que a forte interação entre a matéria orgânica das SH com os íons metálicos é satisfatória.

Agentes complexantes de íons são utilizados no preparo de catalisadores metal suportados, como: quitosana (FAJARDO *et al.*, 2005), ácido nitriloacético (NTA), ácido etileno diamina tetraacético (EDTA), (DALAMA *et al.*, 2005), e etilenoglicol (BRAGA *et al.*, 2015).

FAJARDO *et al.* (2005), sintetizou materiais de Ni/ $Al_2O_3$  utilizando a quitosana como agente complexante e solução de Al. Através da eliminação do agente complexante por tratamento térmico a 350, 550 e 700 °C, esferas porosas de  $Al_2O_3$  com elevada área superficial foram obtidas. As esferas de  $Al_2O_3$  impregnadas com Ni mostraram uma alta atividade catalítica e estabilidade para a reforma seca do metano a 650 °C. Portanto, a maior estabilidade catalítica apresentada pela amostra Ni/ $Al_2O_3$  calcinada a 700 °C foi atribuída a formação do aluminato de níquel.

DALAMA *et al.* (2005), investigaram a influência de agentes complexantes como NTA e EDTA na adsorção de íons níquel e molibdato em  $\gamma-Al_2O_3$ . Os resultados revelaram que a adição de ligantes quelantes à solução de adsorção inibiu a absorção de molibdênio no suporte de alumina. Por outro lado, a adsorção de Ni aumentou pela presença dos íons complexantes. Os agentes complexantes mudaram a natureza da carga nos íons metálicos e tiveram uma forte influência na natureza da interação entre os íons metálicos e a superfície de suporte.

BRAGA *et al.* (2015), sintetizaram o catalisador de NiMoAl na presença de etilenoglicol, proporcionando alto teor de metal e ausência de óxidos de Ni. No entanto, nenhuma grande mudança foi observada nas propriedades texturais dos catalisadores com a variação da composição com outros metais de transição. Assim, a adição do metal Ni, não afetou significativamente as propriedades texturais dos catalisadores.

Vale ressaltar que na literatura não são reportados o uso das SH como agentes complexantes de metais de transição para a síntese de catalisadores do tipo metal-suportados. E acredita-se que esta natureza complexante, as SH podem ser promissoras na síntese de catalisadores podendo proporcionar boa dispersão dos óxidos metálicos sobre o suporte

catalítico, minimizando efeitos de aglomeração, característica indesejável em materiais catalíticos, além de proporcionar materiais porosos e com elevados valores de área superficial proveniente da etapa de calcinação dos catalisadores que há degradação térmica da matéria orgânica das SH.

Portanto, este trabalho propõe o uso de SH na síntese de sistemas catalíticos metal suportados baseados em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para serem testados na reação de decomposição catalítica do metano (DCM) para produção de produto de valor agregado, como carbono ordenado.

Na reação de DCM obtém-se dois produtos de valores agregados: carbono e hidrogênio. O hidrogênio tem várias aplicações, dentre elas, a utilização como fonte de energia renovável (OTSUKA *et al.*, 2004; DRUMMOND, 2021). Já o carbono pode se depositar ordenadamente na superfície do catalisador, gerando os nanotubos de carbono (IJIMA, 1991).

Os sistemas catalíticos metal suportados, baseados em Ni, Fe e Co são usualmente utilizados na reação de DCM, devido aos seus orbitais 3d parcialmente preenchidos que facilitam a dissociação das moléculas do metano, promovendo maior atividade catalítica. Em particular, os catalisadores que contém Níquel (Ni), têm atraído a atenção da maioria dos pesquisadores devido a sua alta atividade catalítica e capacidade de produzir carbono em temperaturas moderadas (MACHADO, 2007).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Utilização de substâncias húmicas como agentes complexantes na síntese de catalisadores de Ni suportados em alumina.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar óxidos de alumina, com diferentes concentrações de SH como agentes complexantes;
- Sintetizar óxidos de Ni, com diferentes concentrações, suportados em alumina na presença e ausência de SH;
- Caracterizar as amostras por Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), Adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K, Temperatura de Redução Programada (TPR), Difração de Raios X (DRX) e Termogravimetria (TGA);
- Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores sintetizados na presença e ausência das SH na reação de decomposição catalítica do metano;
- Qualificar e quantificar os produtos formados após teste catalítico por análise termogravimétrica (TGA).

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Reagentes e Soluções

O Nitrato de alumínio nonahidratado P.A. ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) e nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foram obtidos na Sigma-Aldrich. As substâncias húmicas (SH), mistura de Ácidos Fúlvicos (AF) e Ácidos Húmicos (AH) foram extraídas de amostras de turfas coletadas de rios e lagoas do Estado de Alagoas, doadas pelo professor Dr. Wander Botero da Universidade Federal de Alagoas - UFAL.

#### 3.2 Síntese dos catalisadores

Inicialmente foi realizado o estudo do uso das SH na obtenção da alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguido da síntese de catalisadores de Ni/alumina com proporções mássicas de Ni: $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5, 10 e 15% com e sem SH.

*i) Síntese da alumina utilizando SH*

Foi preparada uma mistura sob agitação contendo  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e SH nas proporções mássicas de 0,5, 1 e 2 de SH:Al em 35, 70 e 140 mL de água deionizada. A mistura foi mantida em aquecimento a 150 °C até a formação de uma “pasta” seguido de calcinação ao ar a 700 °C/4h com taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. O material obtido foi denominado XSH/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Y, onde X representa a proporção mássica entre SH:Al e Y a temperatura de tratamento da amostra.

*ii) Síntese dos catalisadores de óxido de Ni ancorado em alumina com SH*

Foi preparada uma mistura sob agitação contendo  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e 1,5 g de SH, em 55 mL de água deionizada, com 5, 10 e 15% (m/m) de Ni em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esta mistura seguiu o mesmo procedimento descrito para síntese da aluminas, XSH: $\text{Al}_2\text{O}_3$ Y. Os catalisadores obtidos foram denominados de XNi/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (SH)Y, onde X é a porcentagem mássica teórica de Ni e Y a temperatura de tratamento da amostra. A nível comparativo, foi calcinado a 500 °C o catalisador de 15Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (SH)150.

*iii) Síntese dos catalisadores de óxido de Ni ancorado em alumina sem SH*

Os catalisadores de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram preparados seguindo a mesma metodologia utilizada

para os catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})\text{Y}$ , sem a presença de SH e foram denominados de  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{Y}$ , onde x é a porcentagem mássica teórica de Ni e Y a temperatura de tratamento da amostra.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos no FTIR Varian, modelo 660-IR (Santa Clara, Califórnia) equipado com um detector de triglicinesulfonato deuterado (DTGS), na faixa espectral de  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 64 varreduras, utilizando pastilhas de KBr prensadas.

#### 3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração de raios X foram realizadas num difratômetro de raios X Shimadzu (Kyoto, Japão) XRD - 7000, com tubo  $\text{Cu K}\alpha$  ( $1.5406 \text{ \AA}$ ), voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Foram feitas varreduras na faixa de  $2\theta$  entre  $3$  e  $90^\circ$ , com espaço de  $0,02^\circ$  e velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ . As fases cristalinas foram identificadas por comparação com os padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Para determinar o tamanho de cristalito médio, utilizou-se a equação de Scherrer (SCHERRER, 1918).

#### 3.3.3 Adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ líquido a 77 K

As análises de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a 77K foram conduzidas no equipamento NOVA 2200e da Quantachrome Instruments (Boynton Beach, Flórida, EUA). Foi utilizada 100 mg de amostra, secas a  $150^\circ\text{C}$  por 2 horas sob vácuo, seguido da obtenção das isotermas. Além disso, a área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume e diâmetro médio de poros foram calculados pelo modelo Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com base em dados de dessorção.

#### 3.3.4 Temperatura de Redução Programada

O equipamento utilizado para as análises de Temperatura de Redução Programada

(TPR) foi o CHEMBET-3000 da Quantachrome Instruments (Boynton Beach, Flórida, EUA). As amostras, 0,05 g, foram carregadas em um reator de quartzo e pré-tratadas por aquecimento sob uma atmosfera inerte ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  nitrogênio) a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h antes da execução da análise TPR e, logo após, foram resfriadas à temperatura ambiente em atmosfera de  $\text{N}_2$ . Em seguida, a amostra foi submetida a uma taxa constante de tratamento térmico ( $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $960 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em um fluxo de gás ( $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de uma mistura de hidrogênio/nitrogênio (5/95 de percentual volumétrico) como o gás redutor. Um detector de condutividade térmica (TCD) foi empregado para monitorar a quantidade de consumo de hidrogênio.

### 3.3.5 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas no equipamento TA Instruments (New Castle, EUA), modelo SDT650, sob atmosfera oxidante com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 3.4 Testes catalíticos: Reação de decomposição do metano

As reações de decomposição catalítica do metano foram realizadas num reator tubular vertical de quartzo, de leito fixo. Inicialmente 50 mg do catalisador foi reduzido em diferentes temperaturas sob fluxo de  $\text{H}_2$  por 60 min. Após a redução, foi iniciada a reação catalítica de decomposição do metano com a passagem de  $35 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  da mistura  $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 1/6$  (v/v) por 30 min, que corresponde a 28,021 mg de carbono em contato com o leito catalítico. Em seguida, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e os catalisadores foram submetidos a TGA, a fim de estimar o rendimento de materiais carbonáceos.

Para os cálculos de rendimento de material carbonáceo, determinados por TGA, foi considerado que todo o metano que passou pelo leito catalítico por 30 min, foi decomposto em carbono sólido,  $\text{C}(\text{s})$ , e gás hidrogênio,  $\text{H}_2(\text{g})$  (MOTTA *et al.*, 2022; AWADALLAH *et al.*, 2014).

De acordo com Motta *et al.* (2022), o rendimento em materiais carbonáceos foi calculado da seguinte forma:

$$\text{Rendimento em materiais carbonáceos (\%)} = \frac{X}{\text{MCReact (mg)}} \quad \text{Equação 1}$$



em que  $M_{CReact}$  é a massa total do carbono que passou pelo leito catalítico. Para obter  $M_{CReact}$ , considerou-se que o volume de metano utilizado durante a reação foi de 0,15 L ( $0,005 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4 \times 30 \text{ min}$ ), a pressão,  $P$ , igual a 0,9886923 atm,  $R$ , a constante dos gases, igual a  $0,082057459 \text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e a temperatura de reação,  $T$ , igual a 773,15 K (500 °C). Em seguida esses dados foram aplicados na equação ideal dos gases, para obtenção do número de mols de metano ( $n$ ), Equação 2, para logo após ser calculada a massa de metano ( $m_{\text{CH}_4}$ ) inserida na reação, Equação 3:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad \text{Equação 2}$$

$$m_{\text{CH}_4} = n \times MM_{\text{CH}_4} \quad \text{Equação 3}$$

onde  $MM_{\text{CH}_4}$  = massa molar do metano ( $16,0419 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Finalmente, encontra-se a  $M_{CReact}$  por intermédio da equação:

$$M_{CReact} = \frac{m_{\text{CH}_4} \times MM_C}{MM_{\text{CH}_4}} \quad \text{Equação 4}$$

em que  $MM_C$  = massa molar do carbono ( $12,0107 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

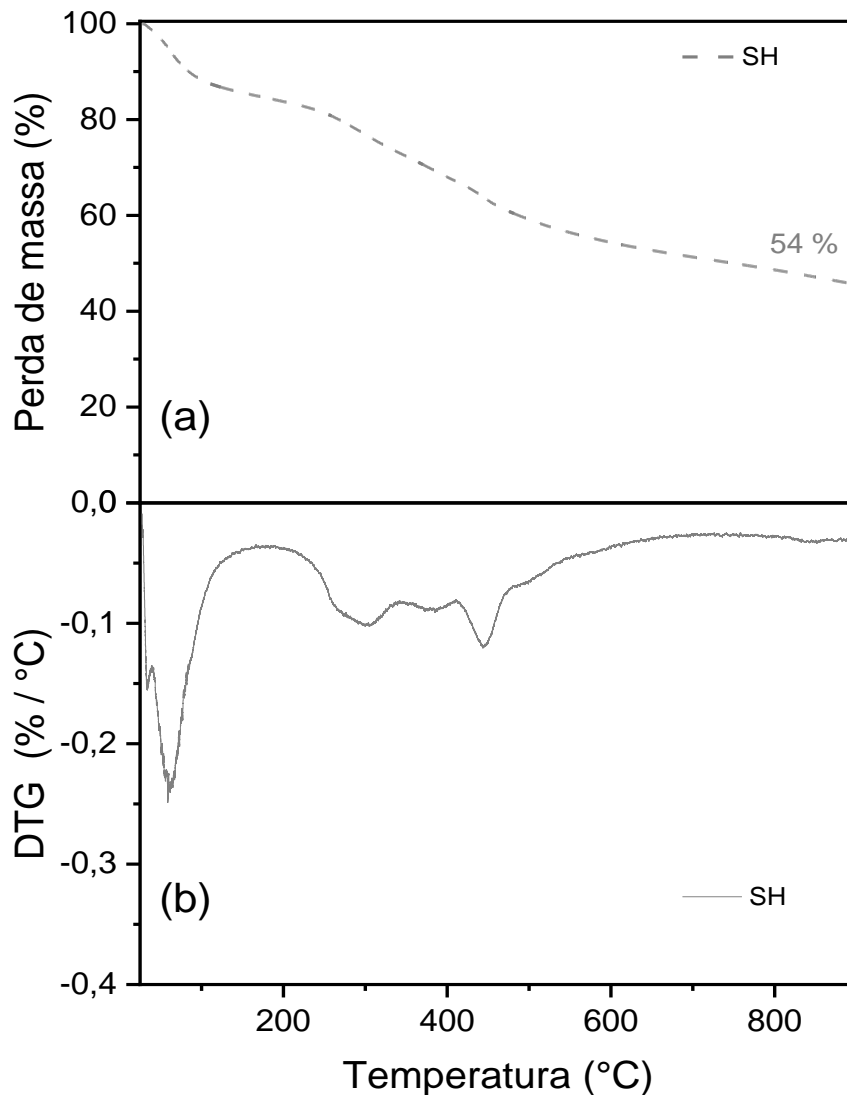
As caracterizações serão discutidas em duas etapas, iniciando com a discussão das amostras sintetizadas utilizando as SH para obtenção de alumina, seguida das amostras contendo Ni.

### 4.1 Caracterizações das amostras XSH/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Y

A fim de obter informações sobre a temperatura de degradação dos grupos carbonáceos das SH e os grupamentos funcionais presentes, foram realizadas as caracterizações de TGA e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das SH. Na Figura 1, encontra-se a curva TG e DTG das SH e são observadas três regiões de perda de massa características da decomposição de cadeias carbônicas presentes nas SH. A primeira perda de

massa ocorre no intervalo entre 30 e 105 °C devido à perda de água; a segunda entre 105 e 330 °C é associada degradação das cadeias alifáticas e o terceiro entre 350 e 600 °C é associada a degradação dos grupamentos aromáticos (MORAES *et al.*, 2011; DELL'ABATE *et al.*, 2002; TROMPOWSKY *et al.*, 2005). O resíduo de 46% observado é associado a sílica presente nas SH (NASSAR *et al.*, 2023; LIN e ZHOU, 2015).

**Figura 1.** Curvas (a) TGA e (b) DTG das SH.



Fonte: Autora, 2023.

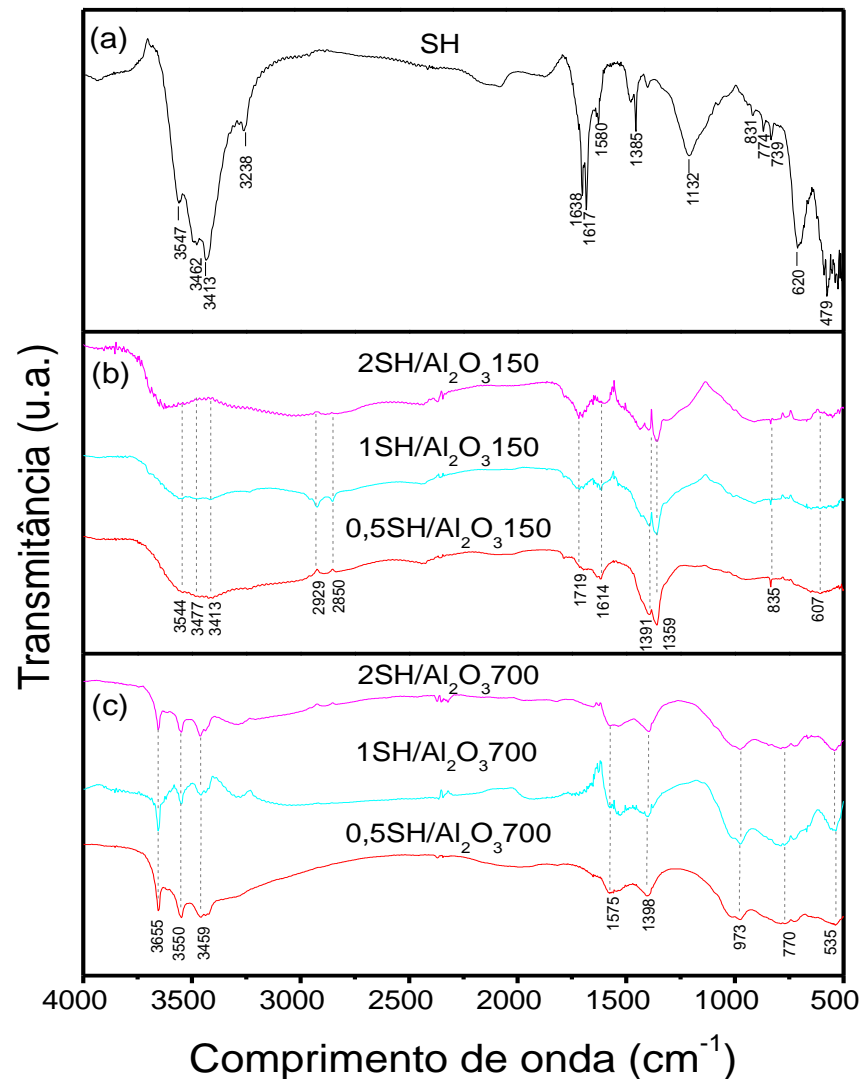
Os espectros de FTIR das SH e das amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y, são apresentados na Figura 2. Para as SH, Figura 2 (a), observou-se bandas entre 3547-3413 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento de O-H de água e em 3238 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento C-H de alcinos (COTTA, 2019; DOBBS *et al.*, 2009). Bandas de absorção em 1638 cm<sup>-1</sup>, 1617 cm<sup>-1</sup>, 1580 cm<sup>-1</sup> e 1385 cm<sup>-1</sup>,

típicos de bandas presentes em SH, correspondem, ao estiramento C=O de grupos COO<sup>-</sup>, amidas II e quinonas (DOBBS *et al.*, 2009), estiramento C-C anéis aromáticos (DOBBS *et al.*, 2009), estiramento C–O de fenólico, deformação O–H de carboxílico, deformação C–H de alifático e estiramento assimétrico C=O de carboxilatos (COTTA, 2019; LIMA e SILVA, 2017), respectivamente. Apresentaram também, bandas em 1132 cm<sup>-1</sup> e 831-739 cm<sup>-1</sup>, associadas ao estiramento C-O (LIMA, 2015) de álcoois ou fenóis, e estiramento Si-O e Si-H (SANTOS, 2017; LIMA, 2015).

Para as amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y tratadas a 150 °C, Figura 2 (b), apresentaram bandas entre 3544-3413 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento de O-H da água, e bandas em 1719 cm<sup>-1</sup>, 1614 cm<sup>-1</sup>, 1391-1359 cm<sup>-1</sup>, presentes nas SH, que podem ser correspondentes a complexação de seus grupamentos funcionais com o precursor de Al utilizado no preparo dos materiais. As bandas de absorção em 835 cm<sup>-1</sup> e 607 cm<sup>-1</sup> estão associadas a deformação de ligações de Si-O e ligação de Al-O (SELLI e BASARAN, 2022; GHULAM *et al.*, 2019).

Para as amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y calcinadas a 700 °C, Figura 2 (c), observou-se diminuição na intensidade das bandas de absorção em 1575 cm<sup>-1</sup> e 1398 cm<sup>-1</sup>, associados a estiramento assimétrico de C=O de grupos carboxilatos, fenólicos, carboxílicos e alifáticos, (COTTA, 2019; LIMA e SILVA, 2017), indicativo da complexação das SH com o Al. Bandas em 973 cm<sup>-1</sup>, 770 cm<sup>-1</sup> e 535 cm<sup>-1</sup>, podem ser referentes ao estiramento de ligações Al-O (NAMVAR *et al.*, 2022; GHULAM *et al.*, 2019) e deformação de Si-O (SELLI e BASARAN, 2022).

**Figura 2.** Espectros FTIR das (a) SH sem tratamento (b) XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y não calcinadas e (c) XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y calcinadas.

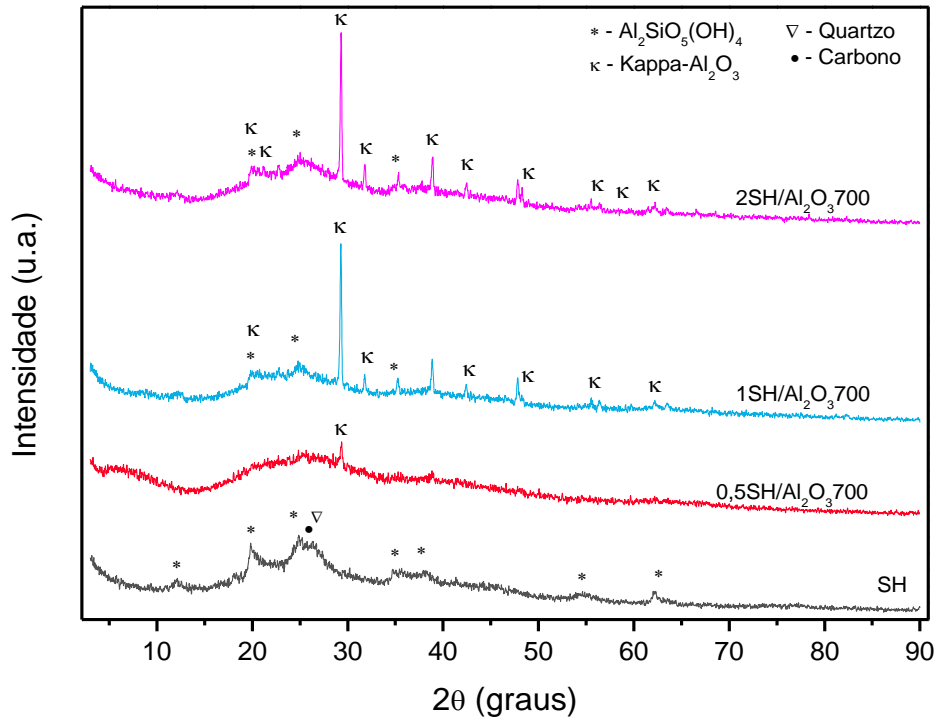


Fonte: Autora, 2023.

Os difratogramas das amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y são apresentados na Figura 3. Foram observados picos de difração em  $2\theta = 12,11^\circ$ ,  $20,07^\circ$ ,  $24,57^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $37,94^\circ$ ,  $54,55^\circ$  e  $62,59^\circ$  associados provavelmente a fase hexagonal da haloisita, hidróxido de silicato de alumínio, Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, (JCPDS, n° 029-1487) e picos de difração em  $2\theta = 26,6^\circ$  referentes a fase hexagonal do quartzo, SiO<sub>2</sub> (JCPDS, n° 46-1045), e possível carbono grafítico (AWADALLAH *et al.*, 2014). Dados que corroboram com o resíduo apresentado nas caracterizações de TGA destas amostras. A amostra 0,5SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou característica de material amorfo, no entanto, foi possível observar um pico de difração em  $2\theta = 29,32^\circ$  que pode ser atribuído a alumina, fase  $\bar{k}$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, n° 04-0878, n° 13-0373). Ao aumentar a proporção de SH nas amostras, 1SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 2SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi observada a formação de uma maior quantidade de picos

de difração, indicando aumento da cristalinidade dos materiais obtidos. Os picos de difração em  $2\theta = 19,71^\circ, 21,14^\circ, 29,40^\circ, 34,88^\circ, 37,28^\circ, 38,78^\circ, 42,82^\circ, 56,03^\circ$  e  $62,26^\circ$  foram atribuídos a alumina, fase  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS, n° 04-0878, n° 13-0373), em sua estrutura hexagonal. Entretanto, os picos de difração em  $2\theta = 29,26^\circ, 31,80^\circ$  e  $38,86^\circ$  podem ser característicos de outra fase da alumina, a  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS, n° 46-1131), em sua estrutura cristalina tetragonal.

**Figura 3.** Difratogramas de Raios X das SH dos materiais XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700.



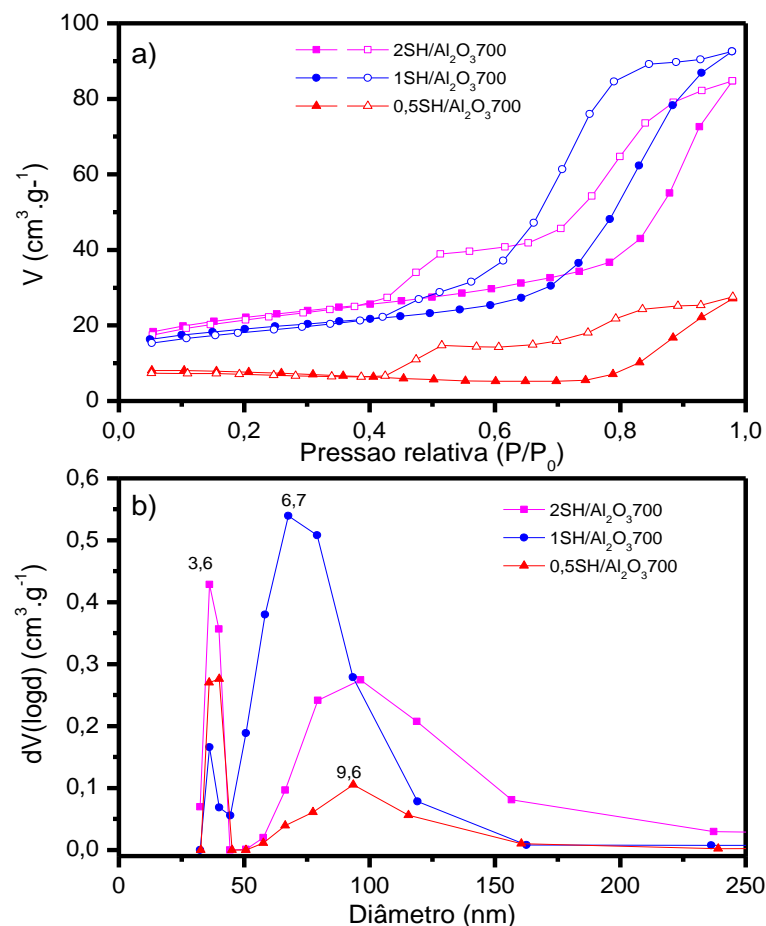
Fonte: Autora, 2023.

Na literatura (WANG *et al.*, 2006; SILVA *et al.*, 2016) ocorre uma sequência de transformações de fases da alumina durante a evaporação, quando seus hidratados são aquecidos em diferentes temperaturas. Devido os materiais XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y serem submetidos ao tratamento térmico a 700 °C, esperava-se a formação da fase gama-alumina, no entanto, a inserção das SH no processo de síntese promoveu maior cristalização, à medida que aumentou a concentração das SH. As aluminas metaestáveis como a kappa e a delta alumina podem ser obtidas a partir de hidroxidos de alumínio em temperaturas acima de 750 °C (MELLO e BRESSIANI, 2000).

A fim de obter informações texturais do material, foi realizada a análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K. As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> para as amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 são mostradas na Figura 4 (a). Os perfis das isotermas das amostras apresentaram características do tipo III, de acordo com a União Internacional de Química Pura

e Aplicada (IUPAC), característica da adsorção em multicamadas, e pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos (HOSTERT, 2013). O loop de histerese para amostras 2SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 e 1SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 são H3 em pressões relativas mais altas, observados em partículas tipo placas que dão origem a poros com forma de fenda (CALPA, 2011) e H4 para amostra 0,5SH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700, que de maneira similar é típico de poros estreitos tipo fenda (MAGALHÃES, 2011). A histerese definida pelo tipo H3 é típica para mesoporos, com poros de tamanho e formatos não uniformes (HOSTERT, 2013; ACEVEDO *et al.*, 2021). Na Figura 4 (b) são mostradas as distribuições de tamanho de poros para estas amostras. As distribuições de diâmetro de poros foram bimodais, com diâmetros variando entre 3,6 nm e 9,6 nm, típicos de materiais com mesoporos (SING *et al.*, 1985).

**Figura 4.** (a) Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700.



Fonte: Autora, 2023.

Os valores de área superficial, S<sub>BET</sub>, obtidas pelo método BET e volumes de poros pelo método BJH encontram-se na Tabela 1.

**Tabela 1.** Propriedades texturais das amostras de XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700.

Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
2SH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	75	0,130
1SH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	60	0,158
0,5SH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	20	0,053

Fonte: Autora, 2023.

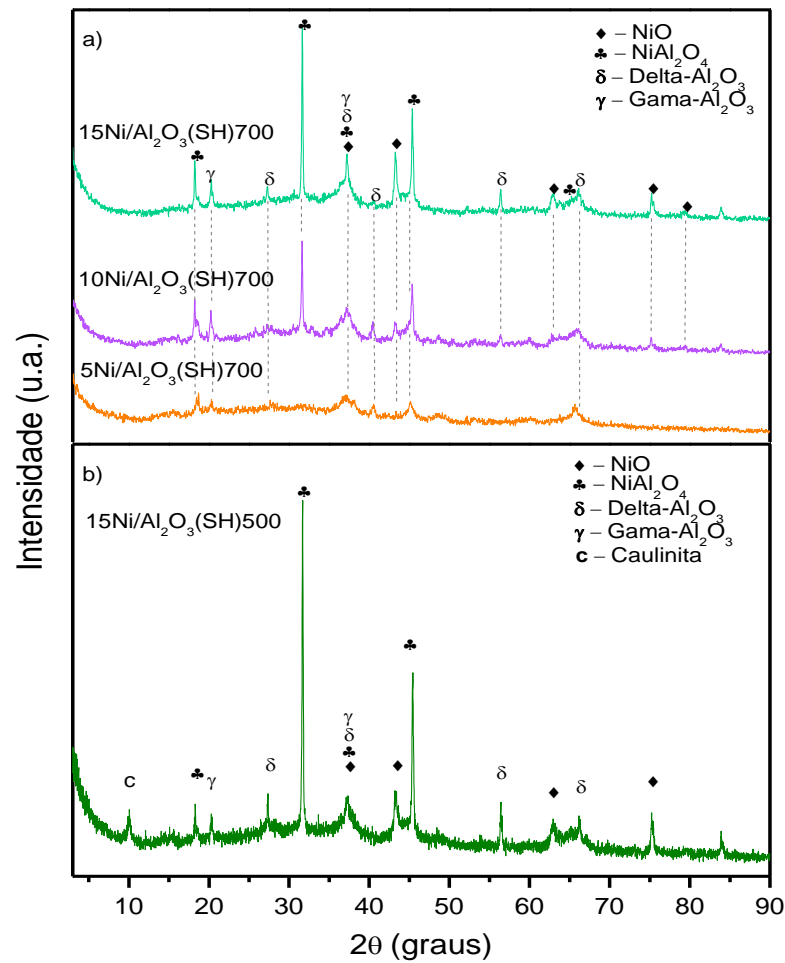
As amostras XSH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 sintetizadas com maior teor de SH obtiveram maiores valores de área superficial, pois a decomposição térmica das SH promove o aumento dos poros devido a eliminação da matéria orgânica (SANTOS *et al.*, 2015).

#### 4.2 Caracterizações dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)Y

Os difratogramas das amostras xNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 são apresentados na Figura 5 (a). Os picos de difração em  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $43,27^\circ$ ,  $62,85^\circ$ ,  $75,39^\circ$  e  $79,39^\circ$  foram atribuídos a estrutura cúbica do óxido de níquel, NiO (JCPDS, n° 01-071-1179). Os picos de difração em  $2\theta = 18,2^\circ$ ,  $31,40^\circ$ ,  $37,2^\circ$ ,  $45,39^\circ$ ,  $65,21^\circ$  foram atribuídos a fase cúbica do aluminato de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS, n° 10-0339, n° 01-78-1601). Os picos apresentados em  $2\theta = 20,2^\circ$  e  $37,2^\circ$  referentes a fase gama-alumina,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, n° 10-0425, n° 29-1486) em sua estrutura tetragonal, e  $2\theta = 27,18^\circ$ ,  $37,2^\circ$ ,  $40,44^\circ$ ,  $56,32^\circ$ ,  $62,8^\circ$  atribuídos a estrutura tetragonal da fase delta-alumina,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (JCPDS, n° 16-0394, n° 04-0877). Ocorreu sobreposições dos picos do aluminato de níquel com o óxido de níquel e as fases gama e delta da alumina em  $2\theta = 37,24^\circ$ .

Foi realizado o tratamento térmico da amostra 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)150 a 500 °C a fim de observar se o efeito da temperatura de calcinação alterava as propriedades do catalisador. O difratograma da amostra 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)500, Fig. 5 (b), apresentou picos similares aos da amostra calcinada a 700 °C, com a presença de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e as diferentes fases de óxido de Ni, como NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. A calcinação a 500 °C apresentou o pico a em  $2\theta = 10,06$  referente a caulinita de Al<sub>4</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>8</sub> (NEJI *et al.*, 2020).

**Figura 5.** Difratomogramas de Raios X das amostras a) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e b) 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)500.



Fonte: Autora, 2023.

Na Tabela 2, são mostrados os valores dos tamanhos do cristalito dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 calculados a partir da fórmula de Scherrer (DIAS *et al.*, 2019). Para o NiO, o tamanho médio de cristalito dos picos de difração mais intensos cresce de 14 para 42 nm à medida que aumenta o teor de Ni nos catalisadores xNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH).

**Tabela 2.** Tamanhos de cristalitos dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 calculados usando a fórmula de Scherrer.

Amostras	NiO(nm)
5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700	14,4
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700	37,7
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SH)700	41,9

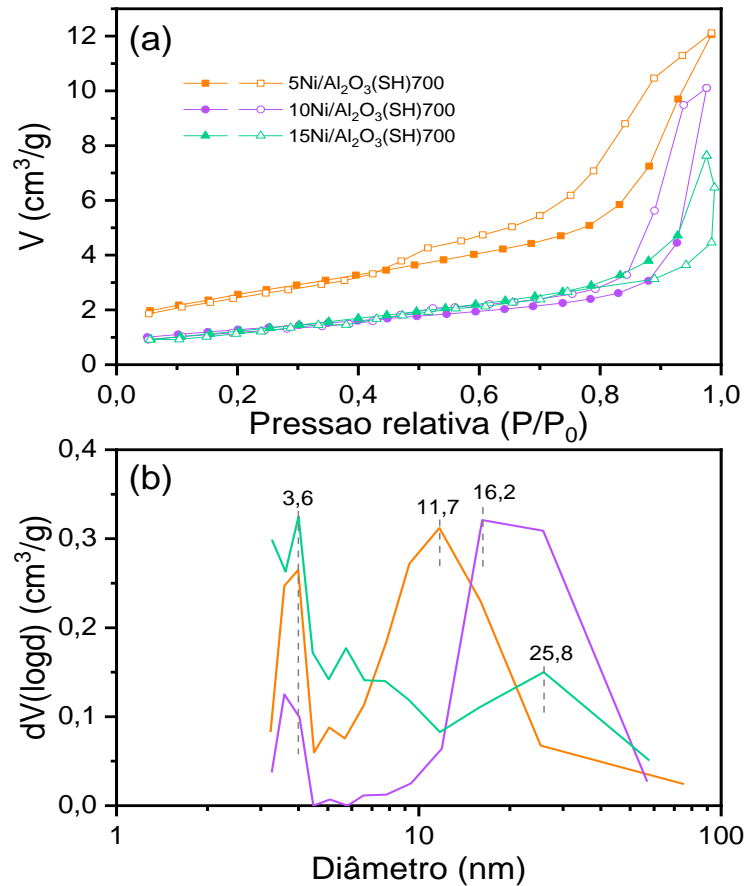
Fonte: Autora, 2023.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para as amostras XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700, Figura 6 (a), representam as isotermas do tipo III, com laços de histerese H3 (SING, 1985),



característico de placas que são origem a poros com forma de fenda (CALPA, 2011), típicos de mesoporos com formatos não uniformes (HOSTERT, 2013; ACEVEDO *et al.*, 2021). A inclusão do níquel nos catalisadores  $x\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})$  cria uma estrutura de mesoporos (AWADALLAH *et al.*, 2014) com valor de diâmetro médio de poros maior, Figura 6 (b).

**Figura 6.** (a) Isotermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a 77 K e (b) Distribuição de diâmetro de poros das amostras  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$ .



Fonte: Autora, 2023.

Os valores de área superficial,  $S_{\text{BET}}$ , obtidas pelo método BET e volumes de poros pelo método BJH encontram-se na Tabela 3.

**Tabela 3.** Propriedades texturais dos catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$ .

Amostras	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
5Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})$ 700	90	0,12
10Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})$ 700	45	0,15
15Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})$ 700	45	0,19

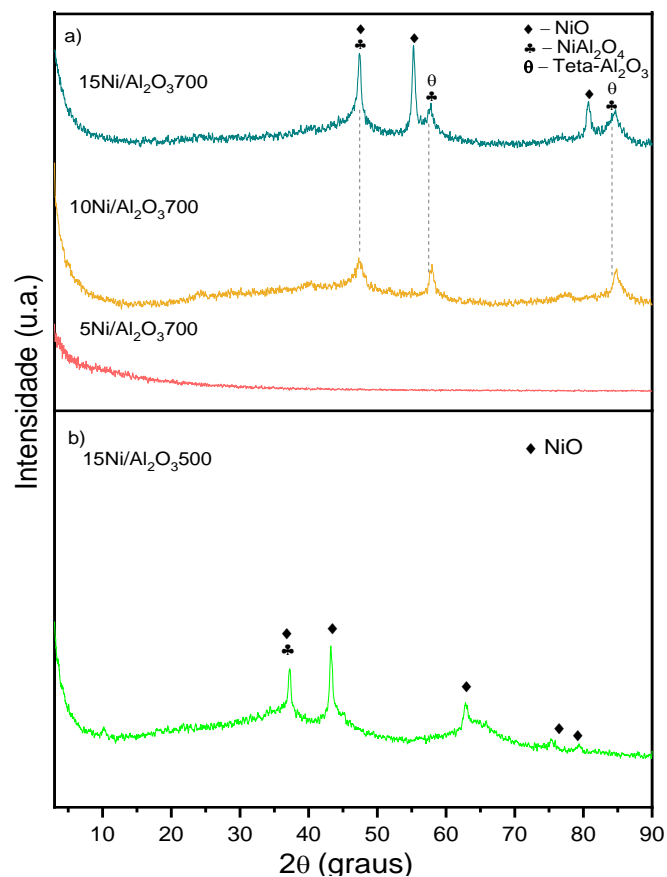
Fonte: Autora, 2023.

### 4.3 Caracterizações dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Y sem a presença das SH

Nos difratogramas das amostras XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 Figura 7 (a), a amostra 5Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 não apresentou pico de difração 2θ entre 3° e 70°, indicando a baixa concentração de níquel. A amostra 10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 mostrou picos de difração em 2θ = 37,2°, 45° e 65,5° referentes a estrutura cúbica do aluminato de níquel, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (JCPDS, n° 010-0339). Entretanto o pico em 37,2° também pode ser atribuído ao plano cristalino (111) da estrutura cúbica do óxido de níquel, NiO, (JCPDS, n° 01-071-1179) e a fase Teta-alumina, θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS, n° 11-0517, n° 23-1009) em sua estrutura monoclínica. A amostra 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 mostrou picos de difração em 2θ = 37,2°, 43,25° e 62,78° atribuídos ao NiO (JCPDS, n° 01-071-1179), enquanto os picos encontrados em 2θ = 36,96°, 45,06° e 65,49° também podem ser atribuídos ao NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS, n° 010-0339) e a fase θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (JCPDS, n° 11-0517, n° 23-1009).

Para comprovar que as SH proporcionaram maior cristalinidade dos materiais foi realizado o tratamento térmico da amostra 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>150 a 500. A amostra calcinada a 500 °C, Figura 7 (b), apresentou a presença de NiO, (JCPDS, n° 01-071-1179).

**Figura 7.** Difratogramas de Raios X das amostras a) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 e b)15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>500.



Fonte: Autora, 2023.

Ao comparar os difratogramas apresentados nas Figuras 5 e 7, foi possível observar que a presença das SH nos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 influenciou na cristalinidade do material, devido à maior quantidade de picos de difração mais bem definidos, referentes as diferentes espécies de níquel formados, NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, bem como as aluminas formadas. De acordo com a literatura, a formação do espinélio, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, é atribuída a temperatura de calcinação quando excede à 500 °C (MARTINS, 2014).

Na Tabela 4, são mostrados os valores dos tamanhos do cristalito de Ni calculados a partir da fórmula de Scherrer (DIAS *et al.*, 2019) dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700. Foi observado que a utilização das SH levou a formação de cristalitos maiores (Tabela 3) em comparação com os que foram sintetizados sem a presença das SH. Para os catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700, o tamanho médio de cristalito de NiO dos picos de difração mais intensos aumenta de 20 a 29 nm,

**Tabela 4.** Tamanhos de cristalitos dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 calculados usando a fórmula de Scherrer.

Amostras	NiO (nm)
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	20,0
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	29,5

Fonte: Autora, 2023.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K das amostras XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 não foram possíveis de serem adquiridas. No entanto, os resultados de área superficial serão apresentados a seguir na tabela 5.

**Tabela 5.** Propriedades texturais dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 na ausência das SH.

Amostras	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
5Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	5	1,76
10Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	5	1,81
15Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 700	7	2,30

Fonte: Autora, 2023.

Para as amostras XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700, vistas na Tabela 3, foi observado um decréscimo da área superficial a medida que aumentou a concentração de Ni, associado à obstrução dos poros na alumina pela fase metálica impregnada (MAIA *et al.*, 2007). Com isso, uso das SH na síntese dos catalisadores, seguido da eliminação térmica promoveu a formação de canais

porosos e aumento de 50% na área superficial. É possível observar que quando foi realizado a impregnação do Ni em aluminas sem a presença das SH, os catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{Y}$ , não sofreram grandes modificações, apresentando maior área superficial à medida que foi aumentado o teor de níquel nas amostras.

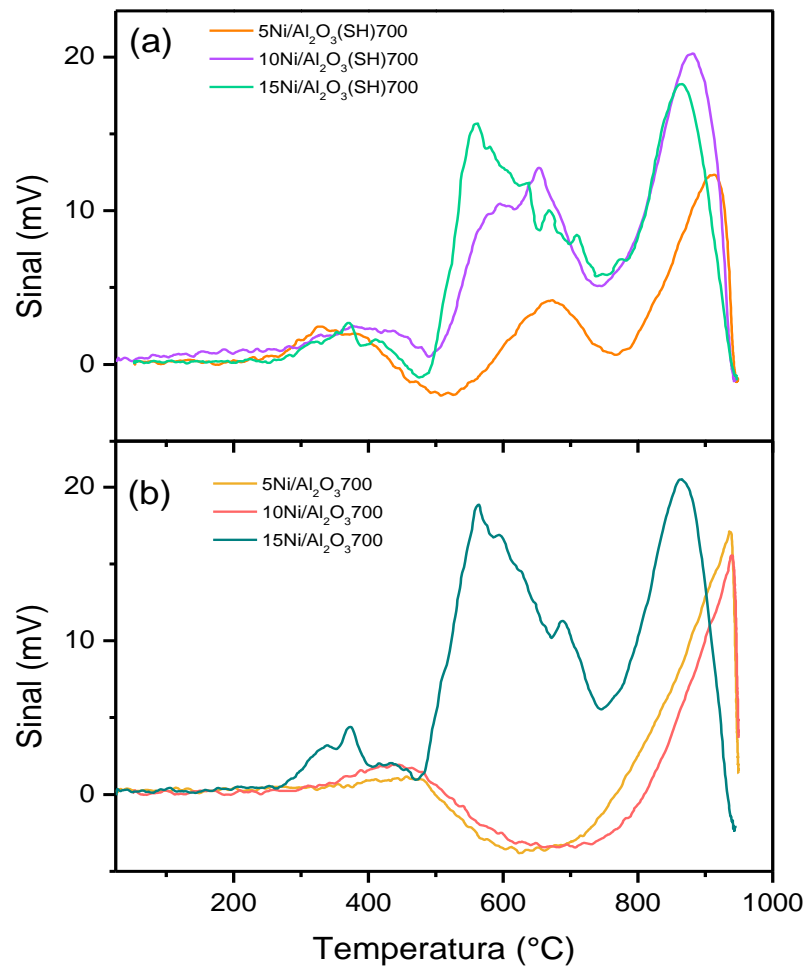
#### **4.4 Estudo da redutibilidade dos catalisadores $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$ e $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3700$**

A fim de obter informações sobre a redutibilidade das amostras sintetizadas com Ni, foram realizadas análises de redução em temperatura programada (TPR), Figura 8. As amostras apresentaram perfis de redução na faixa de temperatura de 225 °C a 940 °C. Os catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$  apresentaram o primeiro pico de redução em 370 °C, atribuído à redução do NiO livre, o segundo faixa de redução de 480 °C a 740 °C, atribuído a NiO ancorado na alumina e pico de redução acima de 740 °C, associado a redução do aluminato de níquel, visto no DRX.

Nos catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3700$  foi observado que os catalisadores  $5\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3700$  e  $10\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3700$  apresentaram perfis de redução semelhantes, mostrando um pico de redução em baixa temperatura associado ao NiO livre ou com fraca interação com a alumina e a redução acima de 700 °C atribuído ao aluminato de níquel. O catalisador  $15\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3700$  apresentou o mesmo perfil de redução dos catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$ .

Ao comparar os perfis de redução dos catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$  e  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3700$ , foi notado que na presença das SH os catalisadores  $\text{XNi}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SH})700$  mostraram mais picos de redução, que pode ser atribuído as diferentes espécies de níquel formados, NiO e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , devido as interações presentes entre SH, Ni e Al, que proporcionou a formação destes, corroborando com os dados de DRX apresentados.

**Figura 8.** Curvas TPR dos catalisadores: (a) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e (b) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700.



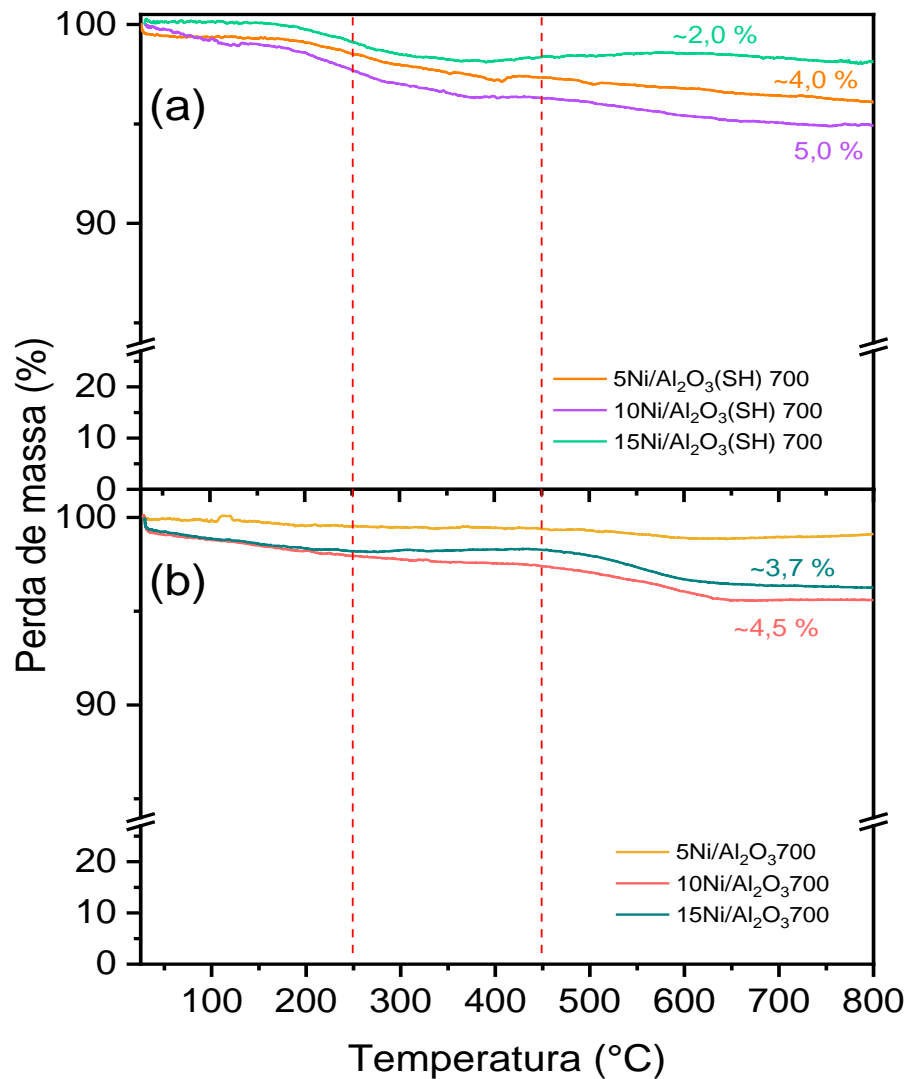
Fonte: Autora, 2023.

#### 4.5 Atividade catalítica dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700

Com o intuito de obter informações qualitativas e quantitativas sobre o carbono depositado no leito catalítico, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) dos catalisadores após a reação de decomposição do metano (DCM). Na Figura 9 são apresentadas as curvas TG e rendimentos em carbono dos catalisadores reduzidos a 950 °C e DCM a 500 °C por 30 min. A perda de massa em cerca de 100 °C é da água e toda a perda de massa a partir de 250 °C foi atribuída ao carbono ordenado. Pois, diferentes formas estruturais de materiais carbonáceos apresentam diferentes comportamentos de decomposição térmica em atmosfera oxidante. Materiais carbonáceos amorfos tendem a se decompor entre 250 °C e 450 °C (MATHUR *et al.*, 2007; PUDUKUDY e YAAKOB, 2015), materiais carbonáceos ordenados, como nanotubos de carbono, apresentam temperaturas de decomposição acima de 500 °C (SARASWAT e PANT,

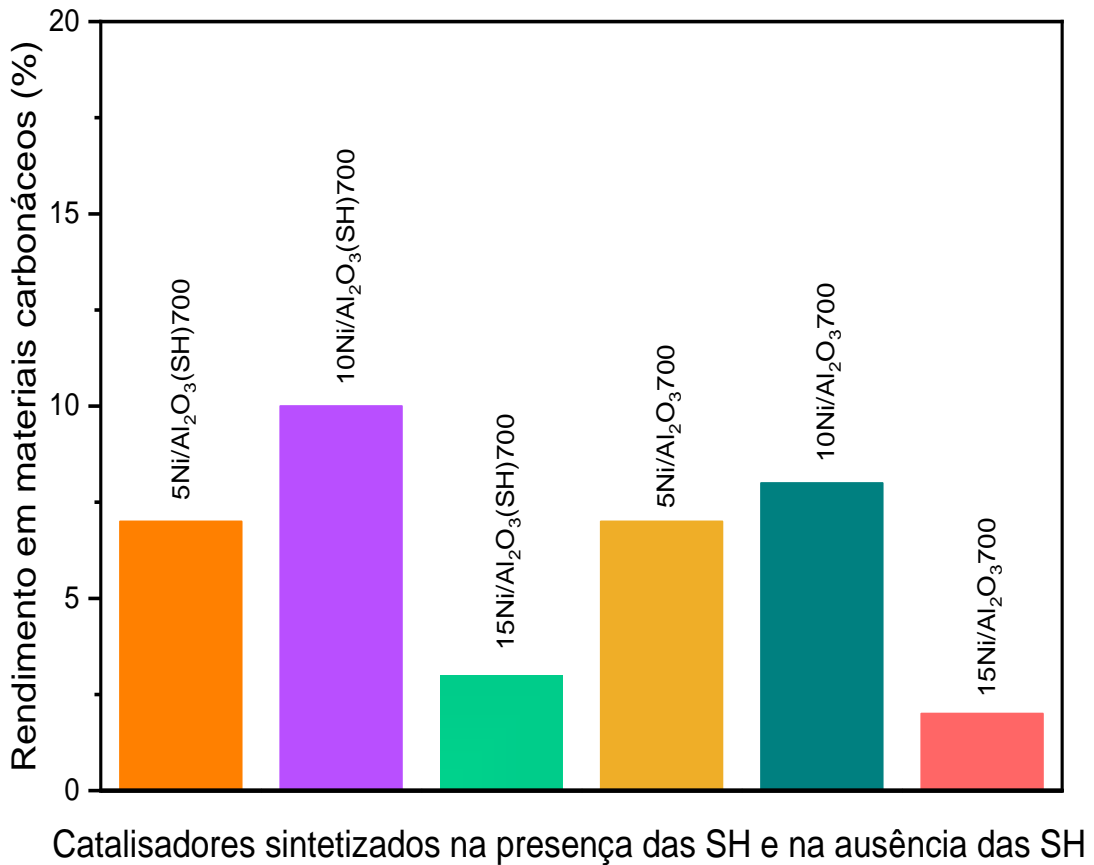
2011). A perda de massa em cerca de 100 °C é da água adsorvida e toda a perda de massa a partir de 250 °C foi atribuída ao carbono ordenado depositado na superfície do catalisador durante a decomposição catalítica do metano (DCM), do qual foi estimado seu rendimento, Figura 10.

**Figura 9.** Curvas TGA dos catalisadores: (a) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e (b) XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 950 °C, temperatura de reação = 500 °C).



Fonte: Autora, 2023.

**Figura 10.** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 950 °C, temperatura de reação = 500 °C).



Fonte: Autora, 2023.

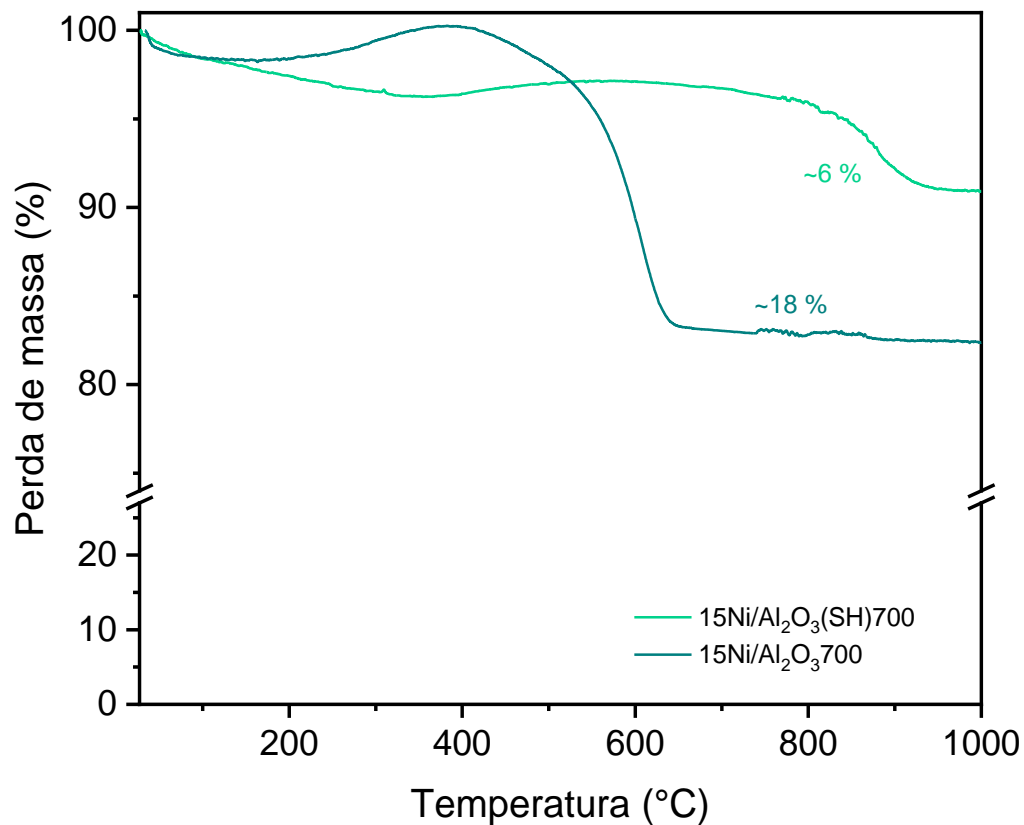
Como os catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 apresentaram uma pequena perda de massa na faixa de 250 – 450 °C não se pode descartar que houve formação de carbono amorfo juntamente com o carbono ordenado na superfície destes catalisadores. As curvas TGAs dos catalisadores XNi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 sugere a formação de carbono ordenado.

Os catalisadores com 10% de níquel teórico, 10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e 10Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700, apresentaram o melhor rendimento em materiais carbonáceos entre todos catalisadores testados. O desempenho geral de um catalisador depende do método de síntese, natureza do suporte, quantidade de metal ativo, promotores, interações metal-suporte etc. (PUDUKUDY e YAAKOB, 2015). A quantidade de metal no catalisador afeta a área de superfície do metal, porosidade e tamanho de cristalito do catalisador (ARNOLDUS, 2021). Na DCM, a utilização de altas temperaturas de redução ou reacionais podem fazer com que as espécies de Ni sofram

sinterização, aumentado o tamanho do cristalito de Ni, prejudicando a adsorção do metano na superfície metálica. Assim, o baixo desempenho catalítico dos catalisadores com 15% de Ni teórico pode ser atribuído ao maior tamanho de cristalito das espécies de Ni, visto no DRX.

A fim de melhorar o desempenho catalítico do catalisador 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700, estes catalisadores foram reduzidos a 700 °C e testados na DCM a 500°C durante 30 min. As curvas TGAs destes catalisadores pós teste catalítico são apresentados na Figura 11, assim como os respectivos rendimentos em materiais carbonáceos, Figura 12.

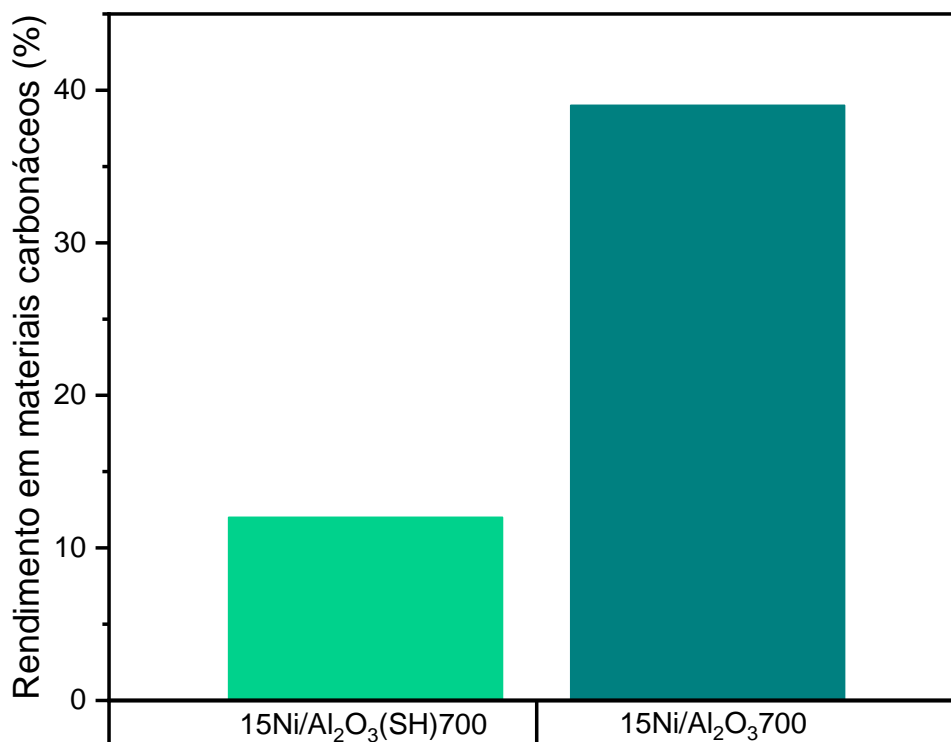
**Figura 11.** Curvas TGA dos catalisadores 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 após a decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 700 °C, temperatura de reação = 500 °C).



Fonte: Autora, 2023.



**Figura 12.** Rendimento em materiais carbonáceos dos catalisadores 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 após decomposição do metano por 30 min (Condições reacionais: temperatura de redução = 700 °C, temperatura de reação = 500 °C).



Fonte: Autora, 2023.

Ao comparar as perdas de massa e rendimentos em materiais carbonáceos dos catalisadores 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(SH)700 e 15Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>700 quando testados na DCM a 500 °C/30 min, mas reduzidos a 950 °C e 700 °C foi notado que ao diminuir a temperatura de redução, a atividade catalítica destes catalisadores melhorou. Fato associado a possível minimização de sinterização das partículas de Ni no catalisador.

## 5 CONCLUSÃO

A utilização das SH no processo de síntese de alumina e catalisadores metal suportado foi efetivo, proporcionou alteração da fase cristalina da alumina e óxido de Ni, promoveu aumento de 50% na área superficial dos catalisadores e porosidade. Nos testes catalíticos de decomposição do metano para a produção de carbono, os catalisadores sintetizados na presença de SH, dependendo das condições reacionais, apresentaram maior rendimento em carbono que aqueles catalisadores sintetizados sem a presença das SH.

## 6 REFERÊNCIAS

Aiken, G. R.; Mcknight, M. D.; Wershaw, R. L.; MacCarthy, P. In *Humic substances in soil, sediment and water. Geochemistry, isolation and characterization*, John Wiley & Sons; New York, 1985.

AL-DALAMA, K; ARAVIND, B.; STANISLAUS, A. Influence of complexing agents on the adsorption of molybdate and nickel ions on alumina. **Applied Catalysis A: General**, v. 296, p. 49–53, 2005.

AWADALLAH, A. E.; ABOUL-ENEIN, A. A.; ABOUL-GHEIT, A. K. Effect of progressive Co loading on commercial Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for natural gas decomposition to CO<sub>x</sub>-free hydrogen production and carbon nanotubes. **Energy Conversion and Management**, v. 77, p. 143–151, 2014.

ALMEIDA, R. S.; PENICHE, C. A.; SOLÍS, Y.; PENICHE, H.; RIGO, E. C. S.; ROSAL, F. P. Development, characterization and in vitro evaluation of chitosan and hydroxyapatite particles for bone replacement. **Ceramica**, v. 65, n. 376, p. 569–577, 2019.

ACEVEDO, N. I. A; ROCHA, M. C. G.; BERTOLINO, L. C. Determinação da área superficial específica e da porosidade de duas amostras de argilas provenientes da bacia de Taubaté- São Paulo. **Brazilian Applied Science Review. Curitiba**, v. 1, p. 39–57, 2021.

BRAGA, T. P.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; SANTOS, R. C. R.; VALENTINI, A.. Cu , Fe , or Ni doped molybdenum oxide supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 355, p. 712–720, 2015.

BIANCHINI, D. Estudo Da Imobilização De Catalisadores Metalocênicos Sobre Sílicas Modificadas Com Silsesquioxanos. Tese de doutorado. UFRS: Porto Alegre, p. 136, 2007.

BOTERO, W. G. Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes. Tese de doutorado. UNESP: São Paulo, 2010.

BROWN, T.; LEMAY, H. E. J; BURSTEN, B. E; MURPHY, C. J.; WOODWARD, P. M.; STOLTZFUS, M. W. **Química: a ciência central**. 13 ed. São Paulo: Pearson education do Brasil, 2016.

CANELLAS, L.P.; BALDOTTO, M.A.; CANELA, M.C. & VELLOSO, A.C.X. Propriedades redox das substâncias húmicas. In: CANELLAS, L.P. & SANTOS, G.A., eds. **Humosfera: Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**, Campos dos Goytacazes, 2005. p.201-223.

COTTA, J. A. O. Ácidos húmicos: A dinâmica de mineralização durante biorremediação por vermicompostagem de solos contaminados por diesel. **Research, Society and Development**, v. 8, n. 8, 2019.

CALPA, L. R. S. **Estudo Preliminar da Sinterização de Membranas Macroporosas de Óxido de Magnésio. Dissertação de mestrado**. PUC: Rio de Janeiro, 2011

DOBBS, L. B.; RUMJANECK, V. M.; BALDOTTO, M. A.; VELLOSO, A. C. X.; CANELLAS, L. P. Caracterização química e espectroscopia de ácidos húmicos e fúlvicos isolados na camada. **Revista brasileira da ciência do solo**, V. 33, p. 51–63, 2009.

DELL'ABATE, M.T.; BENEDETTI, A.; TRINCHERA, A. & DAZZI, C. Humic substances along the profile of two Typic Haploxerert. **Geoderma**, v. 107, p. 281-296, 2002.

DIPU, A. L. Methane decomposition into CO x -free hydrogen over a Ni- based catalyst : An overview. **Energy Research**, v. 41, p. 1–20, 2021.

DRUMMOND, L. M. Efeito do Método de preparação do catalisador na decomposição catalítica do metano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São carlos, São Paulo, 2021.

FAJARDO, H. V.; MARTINS, A. O.; ALMEIDA, R. M.; NODA, L. K.; PROBSTA, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; VALENTINI, A. Synthesis of mesoporous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microspheres using the biopolymer chitosan as a template: A novel active catalyst system for CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Materials Letters**, v. 59, n. 29–30, p. 3963–3967, 2005.

FUENTES, J.P.; BEZDICEK, D.F.; FLURY, M.; ALBRECHT, S. & SMITH, J.L. Microbial activity affected by lime in a long-term no-till soil. **Soil Tillage Res.**, v. 88:123-131, 2006.

GANGWAR, J.GUPTA, B. K.; KUMAR, P.; TRIPATHI, S. K.; SEIVASTAVA, A. K. Time-resolved and photoluminescence spectroscopy of  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires for promising fast optical sensor applications. **Royal Society of Chemistry**, V. 43, p. 17034–17043, 2014.

GHULAM, N. A.; ABBAS, M. N.; SACHIT, D. E. Preparation of synthetic alumina from aluminium foil waste and investigation of its performance in the removal of RG-19 dye from its aqueous solution. **Indian Chemical Engineer**, v. 62, n. 3, p. 301–313, 2019.

HOSTERT, L. Caracterização de catalisadores Cu-K<sub>2</sub>O/MXOY-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M=Ce, La e Al): pela técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

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

LIN, B.; ZHOU, S. Light-responsive Nanoparticles with Wettability Changing from Hydrophobicity to Hydrophilicity and Their Application towards Highly Hydrophilic Fluorocarbon Coatings Applied Surface Science Light-responsive nanoparticles with wettability changing from hydrophobicity to hydrophilicity and their application towards highly hydrophilic fluorocarbon coatings. **Applied Surface Science**, v. 359, p. 380–387, 2015.

LIMA, L.S; SILVA, M. L. A. Síntese e caracterização de óxido de níquel e cério utilizados na reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano. XVI SEPA - Seminário Estudantil de Produção Acadêmica, UNIFACS, 2017.

LIMA, E. F. S. Avaliação dos metais presentes em sedimentos do Lago Bonsucesso ( Jataí - GO ), extração de ácido húmico de sedimentos e determinação do seu grau de humificação. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Goiás, Jataí, 2015.

LIU, C.; SHIH, K.; GAO, Y.; LI, F.; WEI, LAN. Dechlorinating transformation of propachlor through nucleophilic substitution by dithionite on the surface of alumina. **Journal of Soils and Sediments**, v. 12, n. 5, p. 724–733, 2012.

McBride, M.B. Reações Controlando a Solubilidade de Metais Pesados em Solos. In: Stewart, B.A., Ed., **Advances in Soil Science**, Springer-Verlag, Nova Iorque, Vol. 10, 1-47, 1989.

MOREIRA, C. S. Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

MACHADO, T. E. Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador Decomposição catalítica do metano sobre catalisador Cu-Ni-Al: taxa da reação e regeneração do catalisador. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

MOTTA, R. J. B.; DORNELAS, C. B.; ALMEIDA, R. M. Nickel Nanoparticles Anchored on Bentonite Clay for Methane Decomposition with Ordered Carbon as a Product. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2022.

MORAES, G. M.; XAVIER, F. A. S.; MENDONÇA, E. S.; FILHO, J. A. A.; OLIVEIRA, T. S. Chemical and structural characterization of soil humic substances under agroforestry and conventional systems. **R. Bras. Ci. Solo.**, v. 35, p. 1597-1608, 2011

MELLO, S. A. C.; BRESSIANI, J. C. Influência das variáveis de calcinação sobre as características físicas da alumina obtida a partir do alúmen de amônio. **Anais do 44º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, São Pedro, p. 1–11, 2000.

MAGALHAES, D. Síntese , Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente Síntese , Caracterização e Aplicação de Sílica Mesoporosa Esférica como Adsorvente. Tese de doutorado. Universidade Federal de São Paulo, 2011.

MANUKIAN, K. V.; CROSS, A. J.; YEGHISHYAN, A. V.; ROUVIMOV, S.; MILLER, J. J.; MUKASYAN, A. S.; WOLF, E.E. Highly Stable Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Prepared from a Ni-Al

Layered Double Hydroxide for Ethanol Decomposition toward Hydrogen. **Applied Catalysis A, General**, v. 508, p. 37–44, 2015.

MAZIVEIRO, F. V. Influência dos promotores em catalisadores de Ni-X/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (X= Mn, Mg, Ce e P) aplicados na reforma a seco do metano. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2021.

MARTINS, A. R. **Avaliação de catalisadores de níquel modificados na reforma a vapor do etanol**. Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia, 2014.

MATHUR, R. B.; SETH, S.; LAL, C.; RAO, R.; SINGH, B. P.; DHAMI, T. L.; RAO, A.M. Co-synthesis , purification and characterization of single- and multi-walled carbon nanotubes using the electric arc method. **Carbon**, v. 45, p. 132–140, 2007.

NASSAR, M. Y.; EL-SALHY, H. I.; EL-SHIWINY, W. G.; GAMAL, A.; EL-SHIEKH, R. Composite Nanoarchitectonics of Magnetic Silicon Dioxide - Modified Chitosan for Doxorubicin Delivery and In Vitro Cytotoxicity Assay. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 33, n. 1, p. 237–253, 2023.

NAMVAR, F.; Hajizadeh-Oghaz, M.; Ganduh, S. H.; Meshkani, F.; Salavati-Niasari, M. The synthesis and characterization of Ni-M-Tb/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: Mg, Ca, Sr and Ba) nanocatalysts prepared by different types of doping using the ultrasonic-assisted method to enhance CO<sub>2</sub> methanation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 3, 2022.

NAMVAR, F.; SALAVATI-NIASARI, M.; MANDI, M. A.; MESHKANI, F. Multidisciplinary green approaches (ultrasonic, co-precipitation, hydrothermal, and microwave) for fabrication and characterization of Erbium-promoted Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CO<sub>2</sub> methanation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 104494, 2022.

NEJI, A. B.; JRIDI, M.; KCHAOU, H.; NASRI, M.; SAHNOUN, R. D. Preparation , characterization , mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite. **Polymer Testing**, v. 84, p. 106380, 2020.

OTSUKA, K.; TAKENAKA, S.; OHTSUKI, H. Production of pure hydrogen by cyclic decomposition of methane and oxidative elimination of carbon nanofibers on supported-Ni-based catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 113–124, 2004.

PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Methane decomposition over Ni, Co and Fe based monometallic catalysts supported on sol gel derived SiO<sub>2</sub> microflakes. **Chemical Engineering Journal**, v. 262, p. 1009–1021, 2015.

ROSA, A. H. Substâncias húmicas: extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2001.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas. São Paulo: Ed. UNESP, 2003. 138 p.

SANTOS, A. M. P. Obtenção de complexos organominerais a partir de substâncias húmicas e nutrientes essenciais as plantas. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG, 2017.

SENESI, N.; MIANO, T. M.; Humic substances in the global environment and applications on human health; **Elsevier; Amsterdam**, p 1368, 1994.

STEVENSON, F.J.; In: Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reaction, 2<sup>a</sup> Ed., **John Wiley & Sons**, New York, 1994

SARGENTINI JUNIOR., E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L.F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, v.24, p.339-344, 2001.

SELLI, N. T.; BASARAN, N. Controlling the hardness and wear resistance of opaque white glaze by addition of halloysite clay in the composition. **Cerámica y vidrio**, p. 1–14, 2022.

SILVA, F. M. N.; LIMA, E. G.; RODRIGUES, M. G. F. Influência da calcinação nas transformações de fase da gibsitita-boemita-gama/alumina. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**, p. 11, 2016.

SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, Vol. 57, pp. 603-619, IUPAC 1985.

SANTOS, R. C. R.; PINHEIRO, A. N.; LEITE, E. R.; FREIRE, V. N.; LONGHINOTTI, E.; VALENTINI, A. Simple synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sphere composite from hybrid process with improved thermal stability for catalytic applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 119–130, 2015.

SUDHASREE, S.; BANU, A. S.; BRINDHA,P.; KURIAN, G. A. Synthesis of nickel nanoparticles by chemical and green route and their comparison in respect to biological effect and toxicity. **Toxicological and Environmental Chemistry**, v. 96, n. 5, p. 743–754, 2014.

SAUD, A. N.; MAJDI, H. S.; SAUD, S. N. Synthesis of nano-alumina powder via recrystallization of ammonium alum. **Cerâmica**, v. 65, n. 374, p. 236–239, 2019.

SARASWAT, S. K.; PANT, K. K. Ni e Cu e Zn / MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane. **International journal of hydrogen energy**, v. 6, p. 13352-13360, 2011.

TROMPOWSKY, P.M.; BENITES, V.M.; MADARI, B.E.; PIMENTA, A.S.; HOCKADAY, W.C. & HATCHER, P.G. Characterization of humic-like substances obtained by chemical oxidation of eucalyptus charcoal. **Org. Geochem.**, v. 36, p.1480-1489, 2005.

XAVIER, P. H. **Preparação de Cerâmicas Nanoestruturadas de Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> para Aplicação em Dispositivos Termoelétricos**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Alfenas, Alfenas/MG, 2018.

WANG, H.; XU, B.; SMITH, P.; DAVIES, M.; DESILVA, L.; WINGATE, C. 'Kinetic



modelling of gibbsite dehydration/amorphization in the temperature range 823–923 K',  
**Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 67, no. 12, p. 2567–2582, 2006.