



NANOESFERAS DE SÍLICA RECOBERTAS POR CARBONO: UM NOVO
SUPORTE PARA CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Nina Wargas de Faria Roma Bulcão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

NANOESEFERAS DE SÍLICA RECOBERTAS POR CARBONO: UM NOVO
SUPORTE PARA CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Nina Wargas de Faria Roma Bulcão

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Fábio Souza Toniolo, D.Sc.

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza, D.Sc.

Prof^a Monica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Bulcão, Nina Wargas de Faria Roma.

Nanoesferas de sílica recobertas por carbono: um novo suporte para catalisadores de Fischer-Tropsch/ Nina Wargas de Faria Roma Bulcão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXIII, 123 f.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva,
Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p.97-113.

1. Fischer Tropsch. 2. Sílica revestida por carbono. 3. Espessura da camada de carbono. I. Teixeira da Silva, Victor Luís dos Santos et al.. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, a Deus, por todas as oportunidades que recebi na vida.

Agradeço à minha família, especialmente aos meus pais, que sempre me apoiaram durante toda minha vida escolar, de faculdade e pós-graduação.

Agradeço ao meu namorado João, que sempre esteve ao meu lado durante meus estudos e até mesmo me acompanhando em diversas idas e vindas da UFRJ.

Aos colegas e amigos do NUCAT, que me auxiliaram, ensinaram e emprestaram materiais, tornando minha vida acadêmica muito mais agradável e prazerosa. Em especial devo agradecer aos monitores Agnaldo, Christian, Guilherme e Vitor por toda a ajuda e paciência com as matérias de Termodinâmica e Análise, e à minha amiga Letícia por todo material emprestado e carinho.

Agradeço também aos meus amigos de sempre, Gabriel Soares, Marina Fernandes, Marina Lacerda, Carla Leal, Raquel Claverie, Matheus Signorelli, Lucas Pessoa, Bernardo Sartori, Henrique Bulcão, Paula Jofily e Pedro Thedim. São para mim como uma família e agradeço não só por este momento, mas por tudo que representam para mim.

À pesquisadora e amiga Carla Ramos Moreira do Instituto Nacional de Tecnologia – INT, que foi muito solícita ao me ajudar diversas vezes com as análises de microscopia.

Aos meus orientadores Victor Teixeira e Maria Auxiliadora por me guiarem neste processo e auxiliarem a desenvolver um trabalho tão complexo.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro a mim e ao meu programa, sem o qual este trabalho não poderia ter sido realizado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

NANOESFERAS DE SÍLICA RECOBERTAS POR CARBONO: UM NOVO SUPORTE PARA CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

Nina Wargas de Faria Roma Bulcão

Fevereiro/2019

Orientadores: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho teve como principal objetivo a preparação de nanoesferas de sílica revestidas com camadas de carbono de diferentes espessuras (20 nm e 30 nm) e seu uso como um novo suporte para a reação de Fischer-Tropsch (FT). Como fase ativa foi empregado o cobalto (5% m/m). Os suportes normalmente utilizados na reação de FT são óxidos que podem interagir fortemente com as fases ativas levando à formação de compostos mistos inativos. De forma a diminuir a interação metal-suporte, fez-se uso de suporte de carbono, enquanto a esfera de sílica contribui para a resistência mecânica do material e controle da espessura da camada de carbono. Através dos resultados de microscopia comprovou-se a formação de diferentes espessuras de camadas de carbono depositadas sobre nanopartículas de SiO₂. Avaliou-se a influência da camada de carbono na atividade e seletividade na síntese Fischer-Tropsch (SFT), e os resultados indicaram que a sua presença diminuiu a formação C₂₆⁺ favorecendo a formação de hidrocarbonetos mais leves, inclusive gasolina e diesel. A diferença nas espessuras de camadas de carbono não mostrou influência sobre a formação de produtos na SFT. A camada de carbono também foi posteriormente funcionalizada por introdução de grupamentos ácidos com o uso do H₂O₂ (30%), e verificou-se que a acidez introduzida no suporte promoveu o craqueamento dos produtos mais pesados formados na faixa do C₂₆⁺.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CARBON-COATED SILICA NANOSPHERES: A NEW SUPPORT FOR FISCHER-TROPSCH CATALYSTS

Nina Wargas de Faria Roma Bulcão

February/2019

Advisors: Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva

Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work is the preparation of silica nanospheres coated with carbon layers of different thicknesses (20 nm and 30 nm) and their use as a new support for Fischer-Tropsch (FT) reaction. Cobalt (5% m/m) was used as active phase. Some oxides are the common supports employed in FT reaction, and they can strongly interact with the active phase, leading to the formation of mixed inactive compounds. In order to decrease metal-support interaction, carbon support was used, while silica nanospheres contribute for mechanical resistance of the material and controls carbon layer thickness. Microscopy results proved the formation of different thicknesses of carbon layers deposited over silica nanospheres. The influence of the carbon layers in activity and selectivity in Fischer-Tropsch synthesis (FTS) was evaluated, and the results indicated that its presence reduced C_{26}^+ formation, favoring light hydrocarbons formation, including gasoline and diesel. The difference in the thicknesses of carbon layers showed no influence on the formation of products in the FTS. After that, the carbon layer was functionalized by introduction of acid groups with H_2O_2 (30%), and it was verified that acidity promoted cracking of the heavy products in the C_{26}^+ range.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Contexto Geral.....	3
2.2 Principais atores e avanços tecnológicos.....	4
2.3 A química da reação de Fischer Tropsch.....	5
2.3.1 Reações e parâmetros da síntese.....	5
2.3.2 Produtos formados.....	6
2.4 Mecanismos da reação.....	9
2.4.1 Iniciação	9
2.4.1.1 Dissociação assistida por hidrogênio.....	10
2.4.1.2 Dissociação não assistida por hidrogênio	12
2.4.2 Crescimento de cadeia.....	13
2.4.2.1 O mecanismo do carbeto	13
2.4.2.2 O mecanismo da inserção de CO.....	14
2.4.3 Terminação de cadeia	14
2.5 Catalisadores.....	16
2.5.1 Suportes	16
2.5.2 Fase ativa	16
2.5.2.1 Principais metais.....	16
2.5.2.2 Influência do tamanho da partícula metálica.....	19
2.5.3 Promotores.....	26
2.5.4 Estudo de diferentes catalisadores utilizando suportes à base de carbono na SFT	26

2.6	Preparo do suporte de sílica revestida por carbono	31
2.6.1	Formação das esferas de sílica	31
2.6.1.1	Microemulsão reversa.....	31
2.6.1.2	Condensação de vapor químico.....	32
2.6.1.3	Método sol-gel.....	32
2.6.2	Formação da camada de carbono	33
2.6.2.1	Importância do surfactante	34
2.6.2.2	Precusores de carbono.....	34
2.6.2.3	Importância da base	36
2.6.3	Funcionalização do suporte	37
2.7	Introdução da fase ativa.....	38
3.	Materiais e Métodos	40
3.1	Materiais	40
3.1.1	Reagentes.....	40
3.1.2	Gases.....	40
3.2	Metodologia Experimental	41
3.2.1	Preparo dos catalisadores	41
3.2.1.1	Preparo das nanoesferas de sílica (SiO ₂).....	41
3.2.1.2	Preparo da camada de carbono	41
3.2.1.3	Funcionalização dos suportes com peróxido de hidrogênio 30%.....	44
3.2.1.4	Síntese dos catalisadores 5% (m/m) Co suportado em SiO ₂ @C-X.....	44
3.2.2	Caracterizações	45
3.2.2.1	Difração de raios X (DRX).....	45
3.2.2.2	Fisissorção de nitrogênio	46
3.2.2.3	Análise termogravimétrica (ATG).....	46

3.2.2.4	Redução à temperatura programada (TPR)	47
3.2.2.5	Temperatura programada com hélio (TPHe).....	47
3.2.2.6	Microscopia Eletrônica.....	48
3.2.2.7	Espectroscopia Raman.....	49
3.2.3	Avaliação catalítica	49
4.	Resultados e discussão.....	54
4.1	Caracterização dos suportes.....	54
4.1.1	Fisissorção de nitrogênio	54
4.1.2	Microscopia Eletrônica.....	59
4.1.3	Difração de raios X (DRX).....	65
4.1.4	Análise termogravimétrica (ATG)	66
4.1.5	Redução à temperatura programada (TPR)	69
4.1.6	Temperatura programada com hélio (TPHe).....	72
4.1.7	Espectroscopia Raman.....	73
4.2	Caracterização dos catalisadores sintetizados	74
4.2.1	Microscopia Eletrônica.....	74
4.2.2	Difração de raios X (DRX).....	76
4.2.3	Espectroscopia Raman.....	78
4.2.4	Fisissorção de nitrogênio	79
4.2.5	Redução à temperatura programada (TPR)	81
4.2.6	Avaliação Catalítica.....	86
5.	Conclusões e sugestões	95
5.1	Conclusões.....	95
5.2	Sugestões	96
6.	Referências Bibliográficas	97

APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS	114
APÊNDICE B: FORMAÇÃO DAS CAMADAS DE CARBONO	116

Lista de Figuras

Figura 2.1 Preços do petróleo em US\$ por barril Ref.: adaptado de BP, 2018.	3
Figura 2.2 Seletividade de produtos em reação Fischer-Tropsch como uma função de probabilidade de crescimento de cadeia (α) Ref.: adaptado de ZHANG <i>et al.</i> , 2014b.	8
Figura 2.3 Reutilização do <i>tail gas</i> para fabricação de gás de síntese Ref.: adaptado de PEREZ-CARBAJO <i>et al.</i> , 2014.	8
Figura 2.4 Esquema de adsorção e quebra de ligação do CO e hidrogenação do carbeto superficial levando à formação de metileno e outras espécies Ref.: adaptado de MAITLIS <i>et al.</i> , 1999.	9
Figura 2.5 Mecanismos de ativação do CO por dissociação assistida ou não assistida por hidrogênio em catalisadores de ferro Ref.: adaptado de OJEDA <i>et al.</i> 2010.	10
Figura 2.6 Estágios inicial, de transição e final para a primeira hidrogenação por dissociação assistida. Amarelo - átomos de Co no terraço inferior; Marrom - átomos de Co no terraço superior; Vermelho - átomo de O; Preto - átomo de C; Cinza - átomos de H Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.	11
Figura 2.7 Caminhos e barreiras de ativação para dissociação assistida e não assistida por hidrogênio Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.	12
Figura 2.8 Estágios inicial, de transição e final para a adsorção do CO e H ₂ na dissociação não assistida. Amarelo - átomos de Co no terraço inferior; Marrom - átomos de Co no terraço superior; Vermelho - átomo de O; Preto - átomo de C; Cinza – átomo de H Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.	12
Figura 2.9 Esquema de reação FT seguindo o mecanismo de carbeto Ref.: adaptado de VAN SANTEN <i>et al.</i> , 2011a.	13
Figura 2.10 Esquema de reação FT seguindo o mecanismo de inserção de CO Ref.: adaptado de VAN SANTEN <i>et al.</i> , 2011a.	14

Figura 2.11 Esquema dos mecanismos mais prováveis para formação de metano, metanol, etano e eteno a partir do CO e suas respectivas energias de ativação. Ref.: adaptado de STORSAETER <i>et al.</i> , 2006.....	15
Figura 2.12 Curva vulcano para os diferentes metais na adsorção do CO Ref.: adaptado de BLIGAARD <i>et al.</i> , 2004.	18
Figura 2.13 Calores de adsorção do CO (eixo x) e H ₂ (eixo y) em diversos metais puros. O círculo indica a região de interesse para os metais com alta afinidade Fischer-Tropsch Ref.: RAS <i>et al.</i> , 2013.	19
Figura 2.14 Esquema da superfície de um metal Ref.: adaptado de BHRIG <i>et al.</i> , 2014.	20
Figura 2.15 TOF do consumo de CO para a hidrogenação do CO a 5 bar (H ₂ :CO = 2:1) para vários tamanhos de partículas de Co. Ref.: MELAET <i>et al.</i> , 2014.....	21
Figura 2.16 Seletividade para o metano (SCH ₄) e para hidrocarbonetos de cadeia longa (SC ₅ ⁺) como função do tamanho dos cristais de Co para hidrogenação do CO (H ₂ :CO = 2:1) a 5 bar e 250 °C. Ref.: MELAET <i>et al.</i> , 2014.	21
Figura 2.17 Metal doando elétrons pelo orbital d para orbital LUMO do CO...	23
Figura 2.18 Frequência de vibração da ligação C-O como função do número de hidrogênios co-adsorvidos Ref.: SWART, 2008.	24
Figura 2.19 Competição do hidrogênio pela densidade eletrônica do metal.....	25
Figura 2.20 Influência do tamanho de partícula de Co no TOF (220 °C, H ₂ /CO=2, 1 bar Ref.: adaptado de BEZEMER <i>et al.</i> , 2006.	25
Figura 2.21 Reação de hidrólise e condensação do TEOS Ref.: HEINRICHS <i>et al.</i> , 2007.....	33
Figura 2.22 Mecanismo de polimerização do resorcinol-formaldeído Ref.: HEINRICHS <i>et al.</i> , 2007.....	35
Figura 2.23 Formação da casca na síntese de esferas porosas ocas de carbono. (1) Interações eletrostáticas entre resorcinol/unidades primárias de sílica/surfactante e entre a superfície do núcleo de sílica não porosa; (2) Policondensação simultânea	

(mediada pelo surfactante); (3) Reconstrução da casca híbrida durante o tratamento hidrotérmico Ref.: adaptado de LI <i>et al.</i> , 2016.....	36
Figura 3.1 Síntese das esferas de sílica revestidas por camada de carbono Ref.: adaptado de LIU <i>et al.</i> , 2015.	42
Figura 3.2 Unidade experimental utilizada para os testes catalíticos.....	50
Figura 3.3 Esquema da avaliação catalítica na reação de Fischer-Tropsch.....	53
Figura 4.1 Isotermas de adsorção dos suportes SiO ₂ @C-7, SiO ₂ @C-20 e SiO ₂ @C-90 carbonizados a 600 °C com rampa de 1°C min ⁻¹	55
Figura 4.2 Isotermas de adsorção dos suportes SiO ₂ @C-7 e SiO ₂ @C-20 carbonizados a 800 °C com rampa de 5°C min ⁻¹	57
Figura 4.3 Isotermas de adsorção dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min ⁻¹	58
Figura 4.4 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações dos suportes, em que (a) SiO ₂ , 50 000 x, (b) SiO ₂ , 20 000 x, (c) SiO ₂ @C-90, 50 000 x e (d) SiO ₂ @C-90, 20 000 x.	59
Figura 4.5 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações dos suportes, em que (a) SiO ₂ @C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , 35 000 x, (b) SiO ₂ @C-20, 35 000 x, (c) SiO ₂ @C-30, 50 000 x e (d) SiO ₂ @C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , 25 000 x.....	61
Figura 4.6 Imagem STEM , em que (a) SiO ₂ @C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , 80 000 x, (b) SiO ₂ @C-20, 35 000 x, (c) SiO ₂ @C-30, 80 000 x e (d) SiO ₂ @C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , 50 000 x.....	62
Figura 4.7 (a) Diâmetro das esferas de SiO ₂ @C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , (b) Diâmetro das esferas de SiO ₂ @C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹ , (c) Espessura das camadas de SiO ₂ @C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min ⁻¹	63
Figura 4.8 (a) Diâmetro das esferas de SiO ₂ , (b) Diâmetro das esferas de SiO ₂ @C-20, (c) Espessura das camadas de SiO ₂ @C-20, (d) Diâmetro das esferas de SiO ₂ @C-30, (e) Espessura das camadas de SiO ₂ @C-30.	64

Figura 4.9 Difratoograma de raios X dos suportes.....	65
Figura 4.10 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra SiO ₂ @C-20.....	66
Figura 4.11 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra SiO ₂ @C-30.....	67
Figura 4.12 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	67
Figura 4.13 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	68
Figura 4.14 Perfis de formação de (a) H ₂ O, (b) CH ₄ , (c) CO, (d) CO ₂ e (e) NO observados durante o TPR da amostra SiO ₂ @C-90.	70
Figura 4.15 Grupos oxigenados e nitrogenados existentes na superfície do carbono Ref.: adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010.	71
Figura 4.16 Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados Ref.: adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010.	71
Figura 4.17 Perfis de formação de (a) H ₂ O, (b) CH ₄ , (c) CO, (d) CO ₂ e (e) NO observados durante o TPHe da amostra SiO ₂ @C-90.	72
Figura 4.18 Espectros Raman do (a) SiO ₂ @C-30, (b) SiO ₂ @C-20, (c) SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ , (d) SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	73
Figura 4.19 Imagem STEM , em que (a) 5%Co/SiO ₂ @C-20-r, 150 000 x, (b) 5%Co/SiO ₂ @C-30-r, 250 000 x, (c) 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ -r, 250 000 x e (d) 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ -r, 150 000 x.....	75
Figura 4.20 Imagem de mapeamento por EDS na superfície do catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-30-r.....	76
Figura 4.21 Difratoogramas de raios X de (a) 5%Co/SiO ₂ , (b) 5%Co/SiO ₂ @C-20, (c) 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ , (d) 5%Co/SiO ₂ @C-30, (e) 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ ; sendo ◆ óxido de silício, ▼ CoO e ● Co ₃ O ₄	77

Figura 4.22 Difratoogramas de raios X de (a) 5%Co/SiO ₂ -r, (b) 5%Co/SiO ₂ @C-20-r, (c) 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ -r, (d) 5%Co/SiO ₂ @C-30-r, (e) 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ -r; sendo ♦ óxido de silício e ● Co metálico.	77
Figura 4.23 Espectros Raman dos óxidos (a) 5%Co/SiO ₂ , (b) 5%Co/SiO ₂ @C-20, (c) 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ , (d) 5%Co/SiO ₂ @C-30, (e) 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	78
Figura 4.24 Espectros Raman das amostras (a) 5%Co/SiO ₂ -r, (b) 5%Co/SiO ₂ @C-20-r, (c) 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ -r, (d) 5%Co/SiO ₂ @C-30-r, (e) 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ -r.....	79
Figura 4.25 Isotermas de adsorção dos catalisadores de 5% Co/SiO ₂ @C-X.....	81
Figura 4.26 Perfis de formação de (a) H ₂ O, (b) CH ₄ , (c) CO, (d) CO ₂ e (e) NO observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO ₂	82
Figura 4.27 Perfis de formação de H ₂ O (a), CH ₄ (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO ₂ @C-20.	83
Figura 4.28 Perfis de formação de H ₂ O (a), CH ₄ (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO ₂ @C-30.	84
Figura 4.29 Perfis de formação de H ₂ O (a), CH ₄ (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	84
Figura 4.30 Perfis de formação de H ₂ O (a), CH ₄ (b), CO (c), CO ₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	85
Figura 4.31 Perfis de formação de H ₂ O para os catalisadores 5%Co/SiO ₂ (a), 5%Co/SiO ₂ @C-20 (b), 5%Co/SiO ₂ @C-30 (c), 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ (d) e 5%Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂ (e) observados durante o TPR da amostra.	86
Figura 4.32 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO ₂ na reação de Fischer-Tropsch.	88
Figura 4.33 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO ₂	89
Figura 4.34 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-20 na reação de Fischer-Tropsch.	90

Figura 4.35 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-20.....	90
Figura 4.36 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-30 na reação de Fischer-Tropsch.....	91
Figura 4.37 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-30.....	91
Figura 4.38 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂ na reação de Fischer-Tropsch.....	92
Figura 4.39 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5% Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	93

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 Metais e suas forças de adsorção relativas a diferentes gases Ref.: adaptado de BOND, 1987.....	17
Tabela 2.2 Trabalhos observados na literatura quanto ao uso de CNF e CNT na reação de Fischer-Tropsch.....	29
Tabela 2.3 Trabalhos observados na literatura quanto ao uso de CS, HCS e MC na reação de Fischer-Tropsch.	30
Tabela 3.1 Quantidades de reagentes utilizadas para produção dos suportes com diferentes camadas de carbono.	43
Tabela 3.2 Parâmetros para formação da camada de carbono.....	43
Tabela 3.3 Código das amostras.....	45
Tabela 4.1 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 600 °C com rampa de 1°C min ⁻¹ ...	54
Tabela 4.2 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 5°C min ⁻¹ ...	56
Tabela 4.3 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min ⁻¹ ...	58
Tabela 4.4 Comparação entre percentual mássico de carbono calculado e obtido por EDS para 1 esfera.....	65
Tabela 4.5 Porcentagem de perda de massa e temperatura máxima de decomposição dos suportes.	68
Tabela 4.6 Valores da média da razão I _D /I _G dos suportes.	74
Tabela 4.7 Percentuais mássicos obtidos por mapeamento por EDS na superfície do catalisador 5%Co/SiO ₂ @C-30-r.....	76

Tabela 4.8 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min ⁻¹ e dos catalisadores de 5% Co/SiO ₂ @C-X.	80
Tabela 4.9 Distribuição de produtos quanto à faixa de carbonos Ref.: adaptado de ANP, 2019, FARAH, 2012.	87
Tabela 4.10 Distribuição de produtos utilizada para os testes catalíticos.	88
Tabela 4.11 Distribuição de produtos e probabilidade de crescimento de cadeia para os diferentes catalisadores.	94

Simbologia

Símbolo	Unidade	Significado
A^0_{CO}	m^2	Área obtida no cromatograma para o CO antes do início da reação
$A^0_{N_2}$	m^2	Área obtida no cromatograma para o N ₂ antes do início da reação
A^n_{CO}	m^2	Área obtida no cromatograma para o CO durante a reação na n-ésima injeção
$A^n_{N_2}$	m^2	Área obtida no cromatograma para o N ₂ durante a reação na n-ésima injeção
C_x		Hidrocarboneto formado por x átomos de carbono
C_x^+		Hidrocarboneto formado por x ou mais átomos de carbono
d_p	nm	Diâmetro de poros
f_{CO}		Fator de resposta para o CO
f_i		Fator de resposta para o componente com número de átomos de carbono igual a i
f_{N_2}		Fator de resposta para o N ₂
MM_i	$g\ mol^{-1}$	Massa molar do componente na forma de alcano
M_n		Fração molar
MPa	$Kg\ m^{-1}s^{-2}$	Mega Pascal
R_p	$mol\ g_{cat}^{-1}s^{-1}$	Taxa de propagação
rpm		Rotações por minuto
R_t	$mol\ g_{cat}^{-1}s^{-1}$	Taxa de terminação
S_i		Distribuição do produto com número de átomos de carbono igual a i na n-ésima injeção
TOF	1/s	Taxa por sítio ativo
w_i		Porcentagem mássica do componente com número de átomos de carbono igual a i na n-ésima injeção
X_{CO}		Conversão de CO
y^0_{CO}		Fração molar de CO na mistura reacional antes do início da reação

$y_{N_2}^0$		Fração molar de N_2 na mistura reacional antes do início da reação
y_{CO}^n		Fração molar de CO na mistura reacional na n-ésima injeção
$y_{N_2}^n$		Fração molar de N_2 na mistura reacional na n-ésima injeção
Simbologia Grega		
α		Probabilidade de crescimento de cadeia

Lista de abreviaturas e siglas

5% Co/SiO₂ – Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica

5% Co/SiO₂@C-X – Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada calcinada a 350 °C em N₂

5% Co/SiO₂@C-X_H₂O₂ – Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio calcinada a 350 °C em N₂

5% Co/SiO₂@C-X_H₂O₂-r – Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio reduzido a 300 °C em H₂

5% Co/SiO₂@C-X-r – Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada reduzido a 300 °C em H₂

ASF – Distribuição de Anderson-Schulz-Flory

BID – *barrier ionization dischargedetector* ou detector de ionização por plasma de He

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CFB - Reator de leito fluidizado circulante

CNF – nanofibras de carbono

CNT – nanotubos de carbono

CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

CS – esferas de carbono

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

CVC – *chemical vapor condensation* ou condensação de vapor químico

DRX – difração de raio X

EDS – mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X

FAPERJ – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro

FID – *flame ionization detector* ou detector de ionização de chama

FRX –espectrometria de fluorescência de raios X

FT – Fischer Tropsch

FTIR –espectroscopia de infravermelhos com transformadas de Fourier

GC – cromatógrafo a gás

GN – Gás natural

GPL – Gás para líquidos

HCS – esferas ocas de carbono

ICP–plasma indutivamente acoplado

MC – carbono mesoporoso ordenado

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

Sasol - *South African Coal and Oil*

SFT – Síntese Fischer Tropsch

SiO₂ – sílica

Si(OR)₄- Alcóxido de silício

SiO₂@C-X - Sílica revestida por carbono com espessura X de camada

SiO₂@C-X_H₂O₂ - Sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio

SiO₂@pol - Sílica revestida por polímero

SMDS - *Shell Middle Distillate Synthesis*

SSITKA - Estado estacionário transiente isotópico

STEM – microscopia eletrônica de transmissão de varredura

STEM-BF - microscopia eletrônica de transmissão de varredura com feixe transmitido no modo *annular bright Field*

STEM-DF - microscopia eletrônica de transmissão de varredura com feixe transmitido no modo *annular dark Field*

STEM-HAADF - microscopia eletrônica de transmissão de varredura com feixe transmitido no modo *high angular annular dark field*

TEOS – tetraetilortosilicato

TPR – redução à temperatura programada

WGS - *Water Gas Shift* reação de deslocamento da água

1.INTRODUÇÃO

O uso da energia sempre fez parte do cotidiano do homem, sendo inicialmente baseado na força muscular, recursos hídricos e eólicos. A aplicação de combustíveis fósseis começou com o advento da Revolução Industrial, em meados do século XVIII, tendo destaque para o carvão natural, utilizado na produção de vapor que movimentava máquinas (FARAH, 2012).

Em 1859, na Pensilvânia, houve a descoberta do petróleo em quantidades comerciais, e a geração de energia a partir da combustão de seus derivados o tornou indispensável para a civilização. Devido a suas inúmeras aplicações, o consumo do petróleo cresceu fortemente entre 1920 e 1973, o que elevou seu preço e acarretou na busca por outras fontes energéticas (FARAH, 2012).

A reação de Fischer Tropsch (FT) foi desenvolvida em 1922 por Franz Fischer e Hans Tropsch, sendo conhecida por produzir hidrocarbonetos com o chamado gás de síntese, formado por CO e H₂ e obtido do gás natural (GN), biomassa, carvão e *shale gas* (XIONG *et al.*, 2011).

O período compreendido entre 1945 e 1950 passou por uma reorientação pós Segunda Guerra Mundial. Nesta época, grandes quantidades de carvão, demandas crescentes de combustíveis líquidos e previsões menos otimistas para reservas de petróleo estimularam o interesse na síntese de FT. Entretanto, as descobertas de óleo em 1950 diminuíram o atrativo deste processo, que foi retomado apenas com a crise em 1970 (BALAKRISHNAN, 2013, SCHULZ, 1999).

A atenção para reação de Fischer-Tropsch cresceu devido a demandas ambientais, desenvolvimento tecnológico e mudanças nas reservas de combustíveis fósseis. As reservas de gás natural cresceram, e combustíveis vindos dessa síntese costumam ser mais limpos e melhores para o meio ambiente, contendo pouco ou nenhum contaminante de enxofre (HU *et al.*, 2012, SCHULZ, 1999).

A viabilidade da conversão do gás é determinada pelos custos de capital e média de preço dos produtos. Assim, a parte intensiva de capital de uma planta de conversão é

a fabricação do gás de síntese, o que requer que a reação de FT seja a mais eficiente possível. A seletividade também é um fator importante a ser considerado no projeto da planta de Fischer-Tropsch (GEERLINGS *et al.*, 1999).

Diversos metais são ativos para a hidrogenação do CO, tais quais Ni, Fe, Co e Ru. Ferro e cobalto são os mais utilizados industrialmente, e a escolha do metal ativo é baseada em alguns parâmetros, como: preço, produtos de interesse e fonte do carbono para gerar o gás de síntese (DRY, 2002, DRY, 2004, GRADASSI, 1998).

Os suportes tradicionalmente usados na síntese Fischer-Tropsch são Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e MgO . Estes suportes apresentam como principal complicação a alta interação com o metal, levando à formação de compostos mistos que são reduzidos somente a elevadas temperaturas (KHODAKOV *et al.*, 2007, POUR, *et al.*, 2008). Para resolver este problema, o uso de suportes de carbono vem sendo estudado, uma vez que possuem uma interação mais fraca com o metal (porém não tão fracas a ponto de ocorrer a sinterização do metal). O uso de nanotubos de carbono (CNTs), nanofibras de carbono (CNFs) e esferas de carbono (CSs) cresceu na reação de Fischer-Tropsch (BEZEMER *et al.*, 2004, SERP, *et al.*, 2003, REUEL, 1984).

Os objetivos do trabalho foram estudar um novo suporte para a reação de FT, consistindo em esferas de sílica revestidas por carbono, tendo como fase ativa o cobalto; obter diferentes espessuras de camadas de carbono; verificar a influência das diferentes espessuras das camadas na faixa de hidrocarbonetos produzidos na síntese Fischer-Tropsch e avaliar se a funcionalização dos suportes com H_2O_2 (30%) promove o craqueamento dos produtos mais pesados formados, favorecendo obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e diesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Contexto Geral

Devido às previsões de esgotamento de combustíveis fósseis em um futuro não tão distante, há uma necessidade de encontrar fontes de energia seguras e estáveis. Assim, a síntese Fischer-Tropsch se apresenta como possível substituta para geração de produtos de alto valor agregado. A viabilidade da reação de FT depende do preço do petróleo, uma vez que compete diretamente com os processos de refino tradicionais. A Figura 2.1 apresenta a variação do preço do petróleo em dólares por barril desde 1940 (DRY, 2008, BP, 2018).

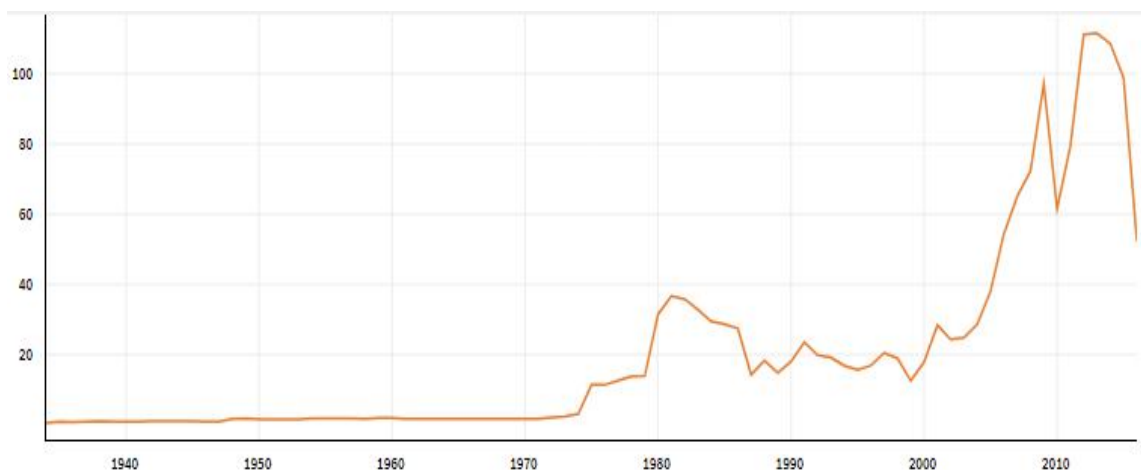


Figura 2.1 Preços do petróleo em US\$ por barril Ref.: adaptado de BP, 2018.

Como o preço do petróleo subiu nas últimas décadas, a tecnologia FT foi uma opção vantajosa para os países com grandes reservas de gás natural e carvão (MOTCHELAHO, 2011).

Os combustíveis vindos da síntese de Fischer-Tropsch possuem vantagens se comparados àqueles do refino do petróleo, que, dependendo da região explorada, possuem grande quantidade de aromáticos carcinogênicos, não sendo apropriados para produção de alcenos lineares ou combustíveis de alta qualidade. Por outro lado, o processo FT consegue levar à formação destes dois produtos com concentrações de

aromáticos consideravelmente inferiores. Além disso, o diesel proveniente da reação FT apresenta baixa emissão de NO_x e CO, alto número de cetano e é biodegradável. Portanto, a tecnologia Fischer-Tropsch é muito atrativa e competitiva quando comparada à indústria de refino de petróleo (DRY, 2008, MORALES, 2006).

2.2 Principais atores e avanços tecnológicos

Em 1935, um reator atmosférico de leito fixo da empresa alemã “Ruhrchemie” foi consagrado como o primeiro reator industrial para a síntese Fischer-Tropsch (SFT), com uma capacidade anual bruta de 100.000-120.000 toneladas métricas. Todas as plantas utilizavam catalisadores de Co, operavam a pressões na faixa de 5-15 atm e temperatura de 180-200 °C (STEYNBERG, 2004).

Em 1955, a Sasol (South African Coal and Oil), em Secunda, África do Sul, utilizou um reator de leito fluidizado circulante (CFB) para a maior aplicação de tecnologia Fischer Tropsch no mundo, conhecida por “Synthol reactors” (STEYNBERG, 2004).

Entre 1946 e 1950, o instituto “HydrocarbonResearch” desenvolveu um reator de leito fluidizado de duas fases operando com catalisador de ferro em altas temperaturas (340 °C). Este processo foi chamado de “Hydrocol”, e a planta que o operou, entre 1951 e 1957, se situava no Texas, com uma capacidade de 350.000 t/a. Entretanto, problemas técnicos e disponibilidade de óleo bruto barato diminuíram as aplicações GPL nos Estados Unidos (SCHULZ, 1999).

Em 1993, a Shell iniciou uma planta de FT em Bintulu, Malásia, com quatro reatores multi-tubulares utilizando catalisadores de Co e com capacidade de 125.000 t/a por reator (DRY, 2002). O processo utilizado era chamado “Shell Middle Distillate Synthesis” (SMDS). Utilizando sua experiência em Bintulu, a empresa iniciou, em 2003, um estudo para um *scale up* da sua tecnologia GPL, e junto à empresa Qatar Petroleum, começou a construção da planta “Pearl” em 2007, finalmente colocada para produção em 2011 (WOOD *et al.*, 2012).

Atualmente, muitas companhias possuem patentes associadas ao processo GPL, como por exemplo: ConocoPhillips, CompactGTL, ExxonMobil, Rentech, Sasol, Shell, Syntroleum entre outras. Entretanto, somente a Sasol e a Shell construíram plantas comerciais em larga escala (WOOD *et al.*, 2012).

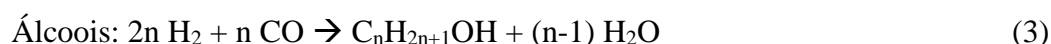
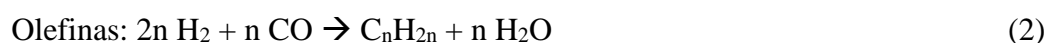
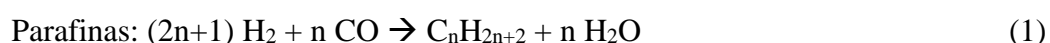
2.3 A química da reação de Fischer Tropsch

2.3.1 Reações e parâmetros da síntese

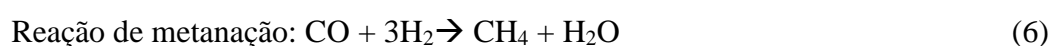
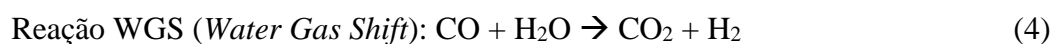
A reação de Fischer Tropsch é uma das tecnologias empregadas para converter gás de síntese, constituído por CO e H₂, em moléculas de longa cadeia. O gás de síntese, também conhecido por *syngas*, pode ser obtido pelo carvão, biomassa ou gás natural (MAITLIS *et al.*, 2009).

Com uma larga distribuição de hidrocarbonetos produzidos (C₁-C₈₀), a seletividade é um dos maiores desafios desse processo (ZHANG *et al.*, 2014b, BALAKRISHNAN, 2013, WOOD *et al.*, 2012). As reações podem ser divididas em três grupos.

Reações principais:



Reações secundárias:



A relação H₂/CO é importante para o controle da maximização da produção de olefinas ou parafinas.

A reação de deslocamento da água (WGS) tem efeito na distribuição de produtos, taxa da reação de FT e na desativação do catalisador. Ela fornece hidrogênio adicional que é necessário no caso do uso de gás de síntese vindo de carvão, que costuma ter razão H_2/CO menor que 2. O ideal para a reação de Fischer-Tropsch é razão igual ou maior que dois, para formar grandes cadeias de hidrocarbonetos. Além disso, a reação WGS consome H_2O produzida nas reações principais e que levam à perda de atividade do catalisador, uma vez que altas pressões parciais de água levam à re-oxidação do metal, além de facilitar as interações deste último com o suporte, ao ponto de formar óxidos mistos (BERTOLE *et al.*, 2012, BUKUR *et al.*, 2015).

Por outro lado, também pode ser observado que as reações laterais relatadas competem pelo CO, alterando a seletividade para produtos (BERTOLE *et al.*, 2012, BUKUR *et al.*, 2015).

Além do fato da SFT ser exotérmica, liberando cerca de $165-180 \text{ kJ mol}^{-1}$ por CO convertido, a reação deve ser realizada em temperaturas mais baixas ($220-350 \text{ }^\circ\text{C}$) de forma a evitar a reação de metanação. Pressões na faixa de 2-3 MPa são utilizadas para favorecer a formação de alcanos de longas cadeias, e os reatores devem maximizar a retirada de calor, para evitar o aumento da desativação do catalisador, diminuição da seletividade dos produtos desejados e excesso de formação de metano (ADESINA, 1995, DRY, 2002, MOTCHELAHO, 2011, WOOD, *et al.*, 2012).

Os modos de operação da reação são (DRY, 2002):

- Altas temperaturas de processo ($300 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$), comumente utilizando catalisadores a base de Fe para produção de gasolina e olefinas lineares de baixo peso molecular;
- Baixas temperaturas de processo ($200 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$), comumente utilizando catalisadores a base de Fe ou Co para produção de ceras de elevada massa molecular.

2.3.2 Produtos formados

Em relação aos produtos principais, vemos que eles se dividem basicamente em dois grandes grupos, óleo sintético e parafinas, que incluem o diesel, nafta, óleos

lubrificantes, querosene entre outros. Suas taxas de fabricação dependem da relação H_2/CO do gás de síntese, do tipo de reator, do catalisador e as condições de temperatura e pressão no reator. Esses produtos são limpos, e melhores para o meio ambiente, contendo pouco ou nenhum contaminante de enxofre e nitrogênio. Além disso, os combustíveis derivados de petróleo são muito aromáticos, contendo compostos carcinogênicos que são encontrados em concentrações maiores se comparados àqueles advindos da síntese Fischer Tropsch (DRY, 2008, HU *et al.*, 2012, MORALES, *et al.*, 2006).

O controle da seletividade é um dos maiores desafios na reação de Fischer-Tropsch. Geralmente, os produtos seguem a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) devido ao mecanismo de polimerização. O CO e o H_2 quimissorvem na fase ativa metálica para formar intermediários CH_x ($x=0-3$) que são os monômeros da polimerização. A junção entre os monômeros leva ao crescimento de cadeia e à formação dos intermediários C_nH_m , que por sua vez sofrem hidrogenação ou desidrogenação para a formação dos produtos (VAN SANTEN *et al.*, 2011b, ZHANG *et al.*, 2014b).

De acordo com a distribuição ASF, idealmente a fração molar (M_n) do hidrocarboneto produzido com número de carbonos “n” depende somente da probabilidade de crescimento de cadeia (α), que é uma função das taxas de crescimento e terminação de cadeia (MOTCHELAHO, 2011, ZHANG *et al.*, 2014b).

$$M_n = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$$

$$\alpha = \frac{R_p}{R_p + R_t}$$

Sendo R_p a taxa de propagação e R_t a taxa de terminação de cadeia.

Com isso, para uma menor probabilidade de crescimento de cadeia, é esperada uma distribuição maior de produtos mais leves (C_1-C_4), enquanto uma maior seletividade para pesados (C_{21}^+) pode ser obtida a valores de α mais elevados, conforme pode ser observado na Figura 2.2 (ZHANG *et al.*, 2014b).

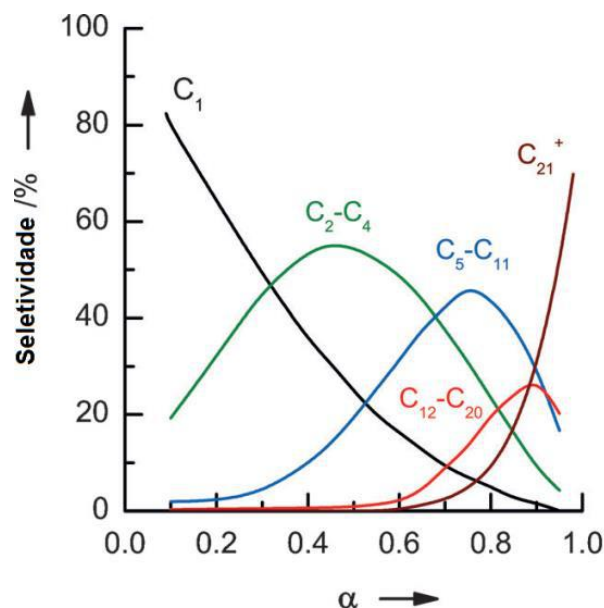


Figura 2.2 Seletividade de produtos em reação Fischer-Tropsch como uma função de probabilidade de crescimento de cadeia (α) Ref.: adaptado de ZHANG *et al.*, 2014b.

Entre os subprodutos do processo, podemos citar a água e um gás conhecido por *tail gas*, que contém em sua composição o hidrogênio, CO e CO₂, e hidrocarbonetos leves. Estes subprodutos podem ser reutilizados no processo, em que a água pode servir para resfriamento, enquanto o hidrogênio, o CH₄ e o CO do *tail gas*, para fabricação do gás de síntese, conforme demonstrado na Figura 2.3.

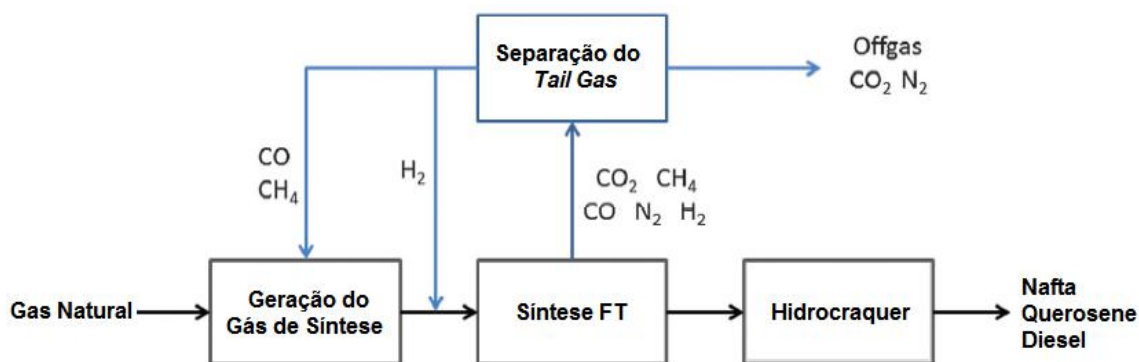


Figura 2.3 Reutilização do *tail gas* para fabricação de gás de síntese Ref.: adaptado de PEREZ-CARBAJO *et al.*, 2014.

Como o processo de FT é muito exotérmico, o uso de resfriamento é muito importante para controle da temperatura (PEREZ-CARBAJO *et al.*, 2014).

2.4 Mecanismos da reação

2.4.1 Iniciação

Fischer e Tropsch discutiram possíveis mecanismos para a formação dos hidrocarbonetos. Eles sugeriram uma formação inicial de carbeto superficiais que reagiriam com hidrogênio formando metilenos ($-\text{CH}_2-$), que por sua vez polimerizavam. Nos anos 1970, análises de raios-X ofereceram alguns modelos estruturais para verificar os intermediários de reação. Uma variedade de estudos de marcação, de superfície e de organometálicos confirmou que inicialmente o CO quimissorvido é transformado em um carbeto superficial, que é hidrogenado podendo ir de metino ($\equiv\text{CH}$), a metileno ($>\text{CH}_2$), metil e finalmente metano, formando, portanto, intermediários CH_x , conforme pode ser visualizado na Figura 2.4. Apesar das diversas teorias alternativas, há um consenso que estes são os passos iniciais na formação dos hidrocarbonetos (MAITLIS *et al.*, 1999).

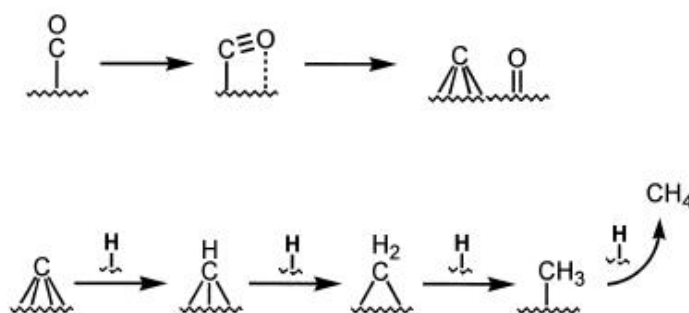


Figura 2.4 Esquema de adsorção e quebra de ligação do CO e hidrogenação do carbeto superficial levando à formação de metileno e outras espécies Ref.: adaptado de MAITLIS *et al.*, 1999.

A ativação do CO é a primeira etapa para a obtenção dos produtos da síntese FT. A ativação pode ocorrer tanto por dissociação não assistida como por dissociação assistida por hidrogênio. O carbono formado pela dissociação não assistida do CO, ou o CH formado pela dissociação assistida por H vão se unir a outros C e H para formar vários hidrocarbonetos, que então desorvem da superfície do catalisador por terminação de cadeia, conforme demonstrado na Figura 2.5 (CHENG *et al.*, 2008, BALAKRISHNAN, 2013, VAN SANTEN *et al.*, 2013).

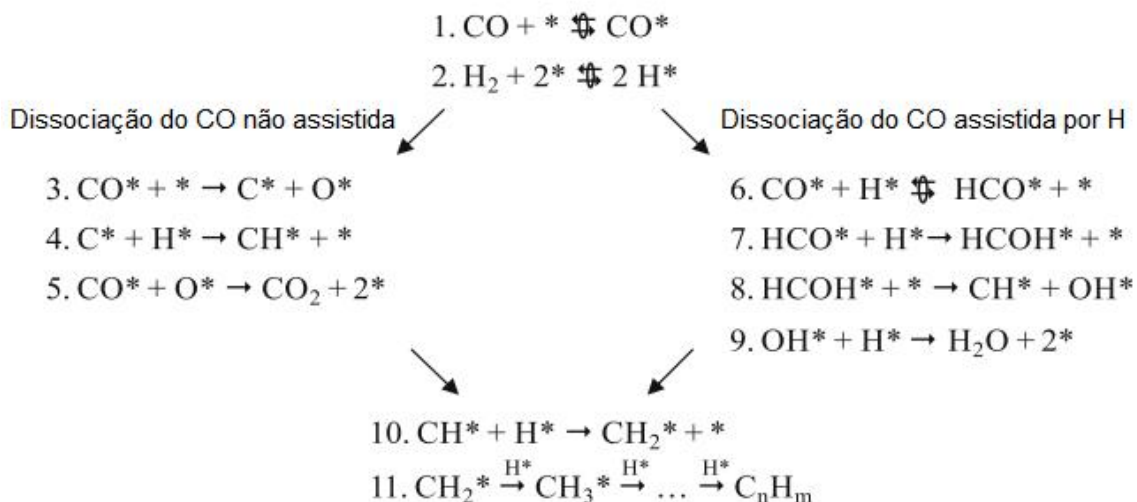


Figura 2.5 Mecanismos de ativação do CO por dissociação assistida ou não assistida por hidrogênio em catalisadores de ferro Ref.: adaptado de OJEDA *et al.* 2010.

2.4.1.1 Dissociação assistida por hidrogênio

Foi demonstrado que a dissociação do CO assistida por hidrogênio é favorecida em catalisadores de cobalto. Cálculos de teoria da densidade funcional estudaram o mecanismo da formação de aldeído e alcoóis em superfície de Co, e demonstraram que há duas possíveis rotas iniciais para a dissociação assistida, a formação de COH ou de HCO (CHENG *et al.*, 2008).

O estágio inicial de menor energia tem o CO em sítios de quina e o H em sítios de terraço, e ao final, tanto o HCO como o COH formados ficam adsorvidos em sítios de quina, conforme pode ser visualizado na Figura 2.6 (BALAKRISHNAN, 2013).

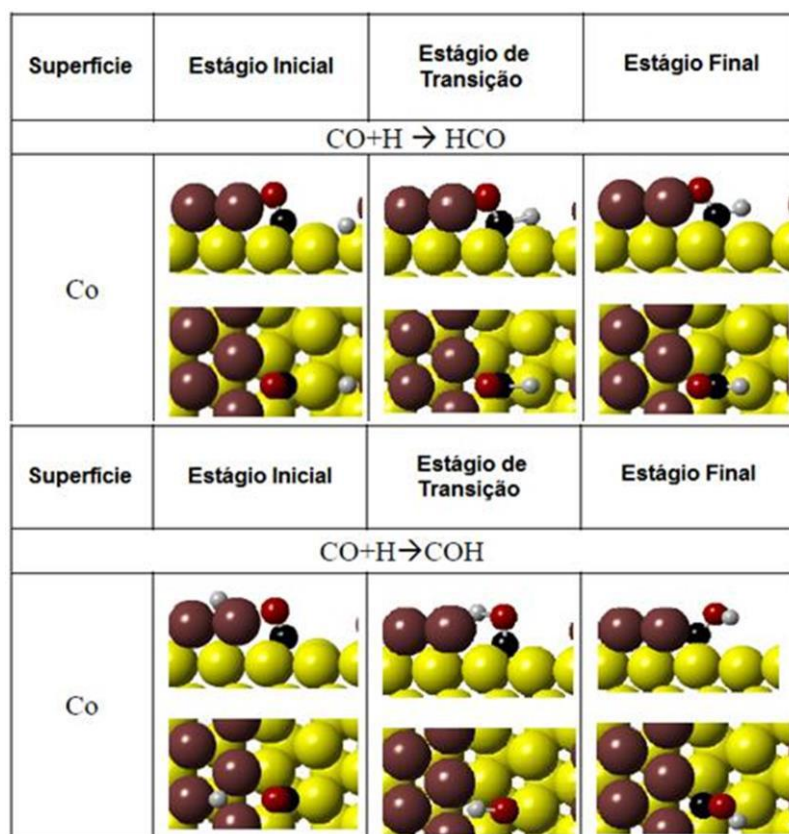


Figura 2.6 Estágios inicial, de transição e final para a primeira hidrogenação por dissociação assistida. Amarelo - átomos de Co no terraço inferior; Marrom - átomos de Co no terraço superior; Vermelho - átomo de O; Preto - átomo de C; Cinza - átomos de H Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.

A hidrogenação via formação do HCO é a mais favorável energeticamente, o que influencia nos produtos obtidos na reação. O HCO e o COH podem hidrogenar para gerar CH_2O e HCOH , formando assim vários compostos mediante dissociação, acoplamento, hidrogenação ou oxidação de produtos previamente formados, como pode ser visualizado na Figura 2.7 (BALAKRISHNAN, 2013, OJEDA *et al.* 2010, VAN SANTEN *et al.*, 2013).

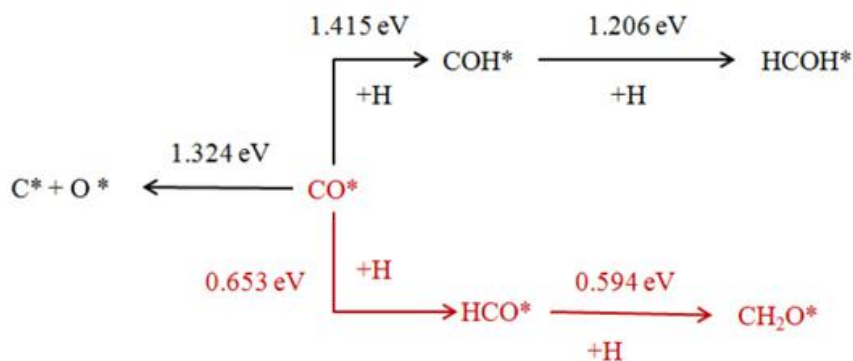


Figura 2.7 Caminhos e barreiras de ativação para dissociação assistida e não assistida por hidrogênio Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.

2.4.1.2 Dissociação não assistida por hidrogênio

Na dissociação não assistida, a adsorção do CO está relacionada aos sítios de cantos e arestas, pois neles a dissociação segue um caminho de menor energia. Depois da dissociação, o “C” ocupa um sítio no terraço inferior, enquanto o “O” ocupa um sítio no terraço superior. No estágio de transição, o CO ocupa sítios de ponte. O H₂ dissocia ao se adsorver na superfície metálica, e os dois átomos de H se adsorvem em sítios de terraço, conforme Figura 2.8 (BALAKRISHNAN, 2013).

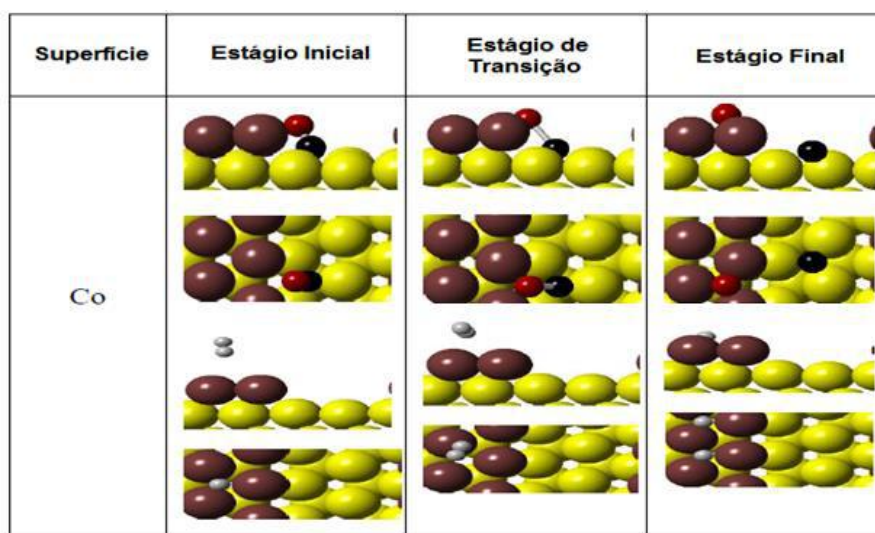


Figura 2.8 Estágios inicial, de transição e final para a adsorção do CO e H₂ na dissociação não assistida. Amarelo - átomos de Co no terraço inferior; Marrom - átomos de Co no terraço superior; Vermelho - átomo de O; Preto - átomo de C; Cinza – átomo de H Ref.: adaptado de BALAKRISHNAN, 2013.

Portanto, percebe-se que, tanto para a dissociação assistida como para a não assistida, a adsorção do CO está relacionada aos sítios de cantos e arestas, pois neles a dissociação segue um caminho de menor energia. A condição de que o CO deve se dissociar rápido para formar CH_x e a taxa de remoção do metano deve ser lenta implica na necessidade de uma estrutura ótima dos sítios catalíticos, que não é satisfeita nas superfícies de terraços, mas em sítios de arestas (BALAKRISHNAN, 2013, VAN SANTEN *et al.*, 2013, VALERO *et al.*, 2013, FILOT, 2015).

2.4.2 Crescimento de cadeia

A segunda etapa do mecanismo de FT corresponde ao crescimento da cadeia, que pode ocorrer pelo mecanismo do carbeto ou da inserção de CO.

2.4.2.1 O mecanismo do carbeto

O mecanismo do carbeto propõe que o carbono adsorvido formado pela quebra da ligação C–O e posteriormente hidrogenado formando o intermediário CH_x é inserido na cadeia crescente de hidrocarbonetos, vide Figura 2.9 (BILOEN, *et al.*, 1981, STORSAETER *et al.*, 2006, VALERO *et al.*, 2013, VAN SANTEN *et al.*, 2011a, VAN SANTEN *et al.*, 2013).

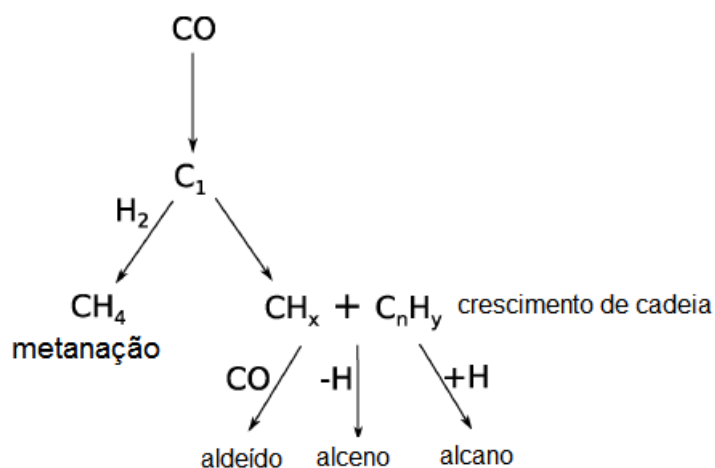


Figura 2.9 Esquema de reação FT seguindo o mecanismo de carbeto Ref.: adaptado de VAN SANTEN *et al.*, 2011a.

Este mecanismo não explica a formação de alcoóis, diferente do que pode ser observado na inserção de CO.

2.4.2.2 O mecanismo da inserção de CO

De acordo com a teoria de inserção de CO, algumas espécies que serão adsorvidas na cadeia crescente de hidrocarbonetos ainda contêm a ligação C–O, que é quebrada somente após sua inserção na cadeia, gerando uma espécie C_2H_y . O crescimento se dá com a incorporação de mais moléculas de CO nestes fragmentos de hidrocarbonetos adsorvidos, seguido por rompimento da ligação C-O, conforme demonstrado na Figura 2.10 (BILOEN, *et al.*, 1981, STORSAETER *et al.*, 2006, VALERO *et al.*, 2013, VAN SANTEN *et al.*, 2011a, VAN SANTEN *et al.*, 2013).

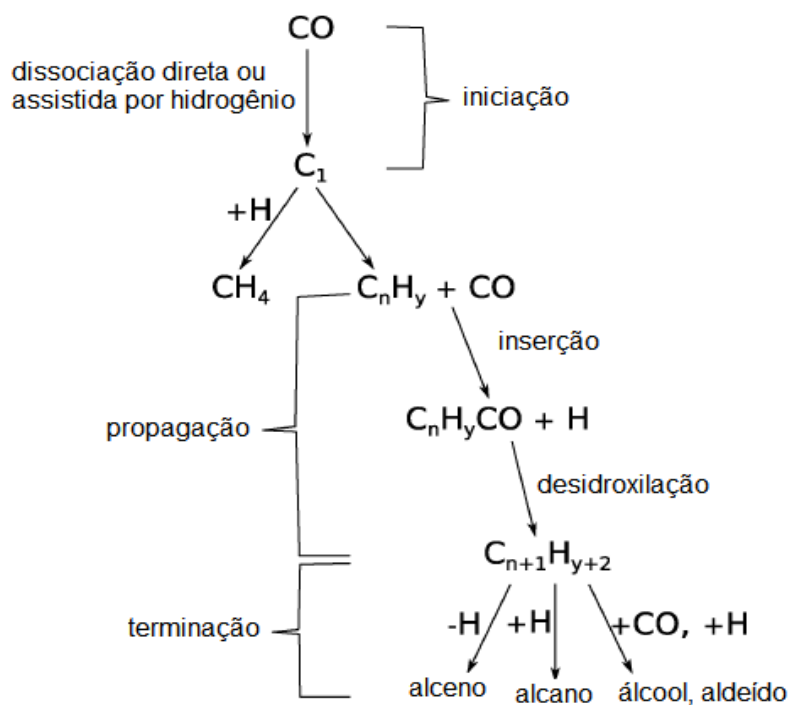


Figura 2.10 Esquema de reação FT seguindo o mecanismo de inserção de CO Ref.: adaptado de VAN SANTEN *et al.*, 2011a.

2.4.3 Terminação de cadeia

O crescimento de cadeia é seguido por uma etapa de terminação, que pode ocorrer devido à adição de hidrogênio, rompimento β -CH (carbono β é o segundo

carbono adjacente ao grupo funcional) ou inserção de CO, resultando na formação de parafinas, olefinas e oxigenados, respectivamente (STORSAETER *et al.*, 2006, VALERO *et al.*, 2013, VAN SANTEN *et al.*, 2013).

A dessorção dos oxigenados e o crescimento de cadeia competem, e assim a produção de oxigenados longos vai ocorrer pelo mecanismo de carbeta, e não de inserção de CO. Para o mecanismo de carbeta, o principal processo competitivo com o crescimento de cadeia é a formação de metano. Alta taxas de transformação de CO em CH_x e de inserção de “ C_1 ” na cadeia em crescimento, associada a baixa taxa de hidrogenação do CH_x e de terminação, são as condições para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (VAN SANTEN *et al.*, 2013).

Um exemplo completo do mecanismo pode ser visto na Figura 2.11, em que STORSAETER *et al.* (2006) propõem um mecanismo para formação de metano, metanol, etano e eteno a partir do CO.

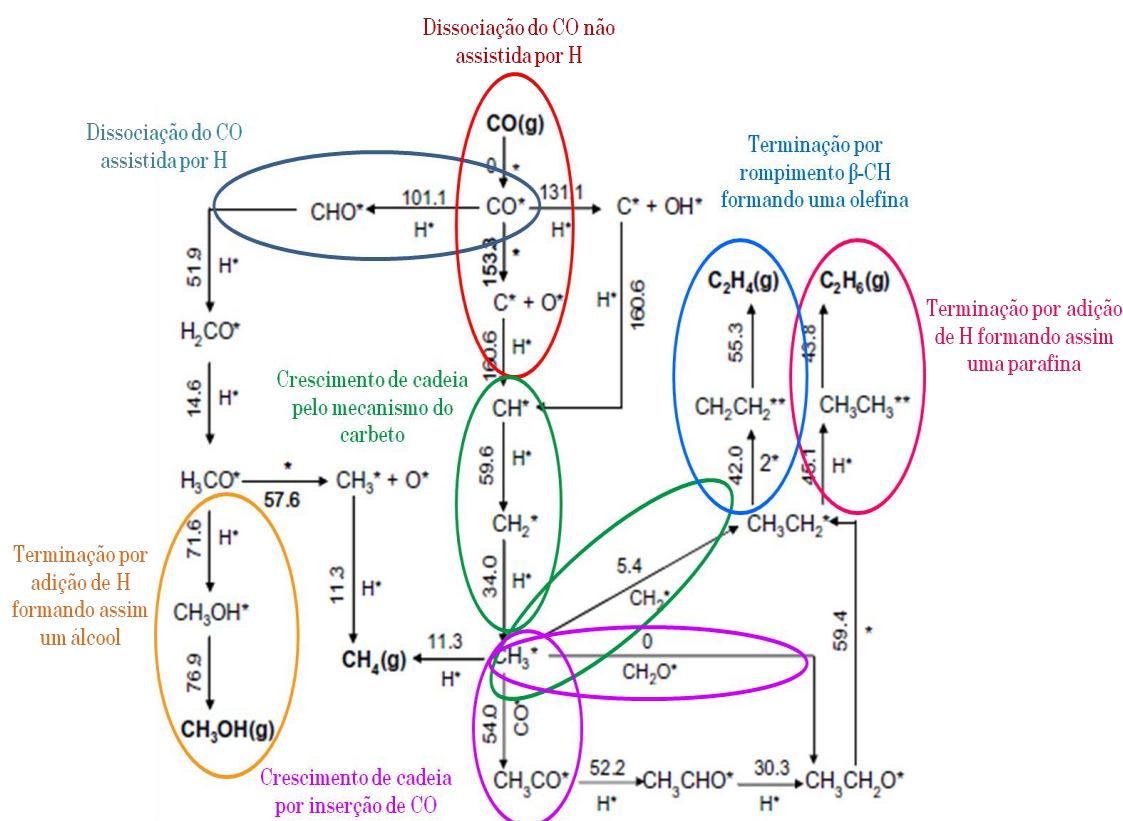


Figura 2.11 Esquema dos mecanismos mais prováveis para formação de metano, metanol, etano e eteno a partir do CO e suas respectivas energias de ativação. Ref.:

adaptado de STORSAETER *et al.*, 2006.

Diversos são os mecanismos propostos para a formação de produtos na SFT, que podem ser influenciados pelo metal usado, suporte, tamanho da partícula entre outros fatores.

2.5 Catalisadores

2.5.1 Suportes

Os suportes normalmente utilizados na reação de Fischer-Tropsch são alguns óxidos, como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e MgO . Estes suportes podem interagir fortemente com alguns metais utilizados como fase ativa, o que possibilita a formação de compostos mistos como Co_2SiO_2 , Co_2AlO_4 ou CoTiO_4 , que são reduzidos somente em temperaturas elevadas (KHODAKOV *et al.*, 2007, POUR *et al.*, 2008). Para diminuir este problema, o uso de suportes de carbono vem sendo estudado, uma vez que possuem uma interação mais fraca com o metal. Os materiais feitos de carbono têm outros benefícios para seu uso como suportes nas reações de Fischer-Tropsch, uma vez que são estáveis a altas temperaturas, resistentes à ácidos e bases, podem possuir elevada área específica, menor custo, remoção do suporte por oxidação para recuperar metais preciosos e microporosidade limitada. Assim, as nanofibras de carbono, nanotubos de carbono, esferas de carbono e carbono mesoporoso ordenado têm sido estudados para as reações de FT (BEZEMER *et al.*, 2004, SERP *et al.*, 2003, SUN *et al.*, 2012, REUEL, 1984, XIONG *et al.*, 2011).

A interação entre suporte e o metal ativo também é importante para a performance da reação de Fischer-Tropsch. Uma baixa interação leva a uma pequena dispersão da fase ativa, enquanto uma interação muito forte causa pouca redução do metal (SOLEAD *et al.*, 2003, ZHANG *et al.*, 2010, ZHANG *et al.*, 2014b).

2.5.2 Fase ativa

2.5.2.1 Principais metais

Os metais do grupo VIII da tabela periódica possuem notável atividade na hidrogenação do monóxido de carbono para hidrocarbonetos. Segundo BOND (1987),

os metais de transição possuem orbitais “d” incompletos, que são importantes para adsorver a molécula do gás na superfície do metal, formando um estado precursor em que a ligação é fracamente mantida, até passar para um estado fortemente adsorvido. Este estado precursor intermediário serve para reduzir a energia de ativação para a etapa da adsorção, o que não acontece para aqueles metais que não possuem elétrons “d” desemparelhados. Como os gases CO e H₂ possuem uma força intermediária de adsorção, a reatividade na superfície dos metais do grupo VIII é alta, conforme pode ser visto na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Metais e suas forças de adsorção relativas a diferentes gases Ref.: adaptado de BOND, 1987.

Metais	Gases						
	O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ru, Os	+	+	+	+	+	+	+
Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
Rh, Pd, Pt, Ir	+	+	+	+	+	-	-
Mn, Cu	+	+	+	+	+ -	-	-
Al, Au	+	+	+	+	-	-	-
Li, Na, K	+	+	-	-	-	-	-
Mg, Ag, Zn, Cd, In, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi	+	-	-	-	-	-	-

(+ para forte adsorção, +- para fraca adsorção e – quando não adsorve)

Rutênio, seguido de ferro, níquel e cobalto são os metais mais ativos para a hidrogenação do monóxido de carbono (KHODAKOV *et al.*, 2007). Cobalto e ferro são os metais mais usados na reação de FT, pois o níquel produz muito metano sob condições reais, e o rutênio é caro e suas reservas insuficientes. Os catalisadores à base de cobalto são mais caros que os de ferro, porém mais resistentes à desativação. Apesar de a atividade ser semelhante para ambos os catalisadores a baixas conversões, a produtividade a altas conversões é mais significativa em catalisadores de cobalto, isso

porque a água produzida diminui a taxa de reação de forma mais significativa para o ferro do que para o cobalto. Por outro lado, o cobalto é menos tolerante ao enxofre do que o ferro, não sendo recomendado seu uso em plantas que utilizam insumos mais “pesados” (MCKEE, 1967, SCHULZ, 1999).

A adsorção do CO segue o princípio de Sabatier, em que a interação entre o catalisador e o substrato não deve ser nem muito forte e nem muito fraca. Se a ligação é forte, o reagente ou produto terá dificuldades em desorver, e esta será a etapa limitante. Por outro lado, se a ligação é fraca, a etapa lenta será a adsorção, e a reação pode não ocorrer (BLIGAARD *et al.*, 2004).

A Figura 2.12 mostra a curva vulcano para os diferentes metais na adsorção do CO. Percebe-se que a força de adsorção para o rênio é mais favorável do que para o ferro, ou seja, o monóxido de carbono adsorve mais no Re. Porém esta alta força de adsorção faz com que a desorção seja a etapa limitante de taxa. Para a platina e o paládio, a interação é mais fraca, e a etapa limitante seria a adsorção (BLIGAARD *et al.*, 2004).

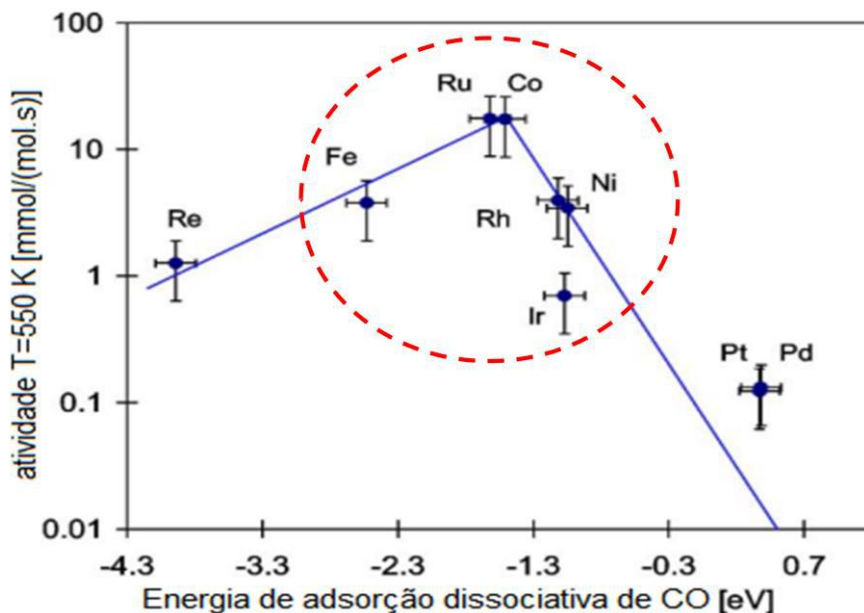


Figura 2.12 Curva vulcano para os diferentes metais na adsorção do CO Ref.: adaptado de BLIGAARD *et al.*, 2004.

Portanto, os metais que possuem maior atividade para a reação de Fischer-Tropsch são os que apresentam valores intermediários na energia de adsorção do CO, sendo a taxa uma combinação da taxa de adsorção e da taxa de dessorção.

RAS *et al.* (2013) demonstraram a região de interesse para os metais com expectativa de maior atividade para a reação de FT. As energias de adsorção para o H₂ e para o CO foram avaliadas e os metais apontados como os principais para esta reação são aqueles com energias intermediárias para a adsorção dos gases, vide Figura 2.13.

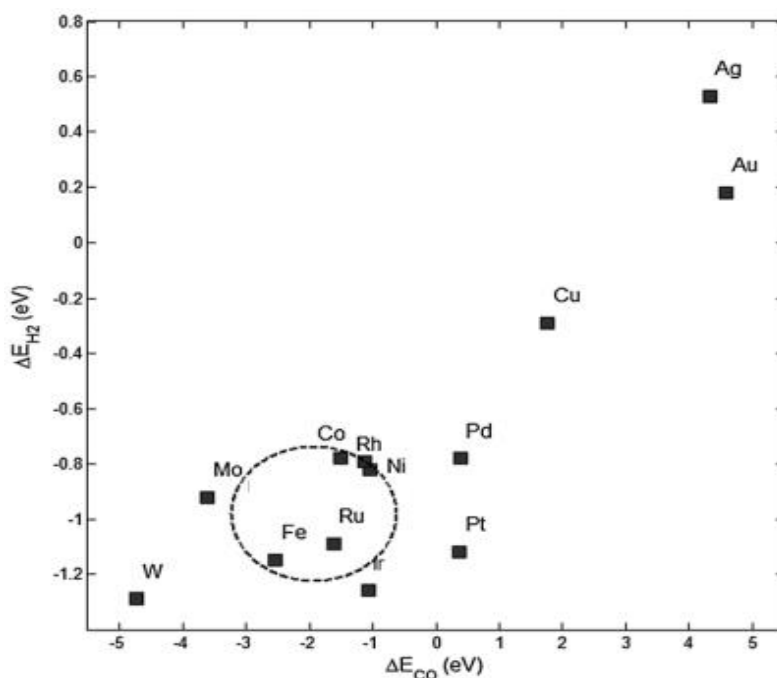


Figura 2.13 Calores de adsorção do CO (eixo x) e H₂ (eixo y) em diversos metais puros. O círculo indica a região de interesse para os metais com alta afinidade Fischer-Tropsch

Ref.: RAS *et al.*, 2013.

2.5.2.2 Influência do tamanho da partícula metálica

Para aumentar a atividade catalítica, é comum o uso de partículas menores que exponham um maior número de sítios ativos, o que funciona bem para reações insensíveis à estrutura do material. Entretanto, muitas reações catalíticas são sensíveis à estrutura, sendo Fischer-Tropsch uma delas (LIU *et al.*, 2017).

Existe uma correlação entre a estrutura da superfície e o tamanho da partícula metálica, em que, quanto menor o cluster, maior a fração de átomos na superfície e maior a fração de átomos nas quinas e arestas do que no terraço (LIU *et al.*, 2017). Um esquema da superfície de um metal é bem representado na Figura 2.14.

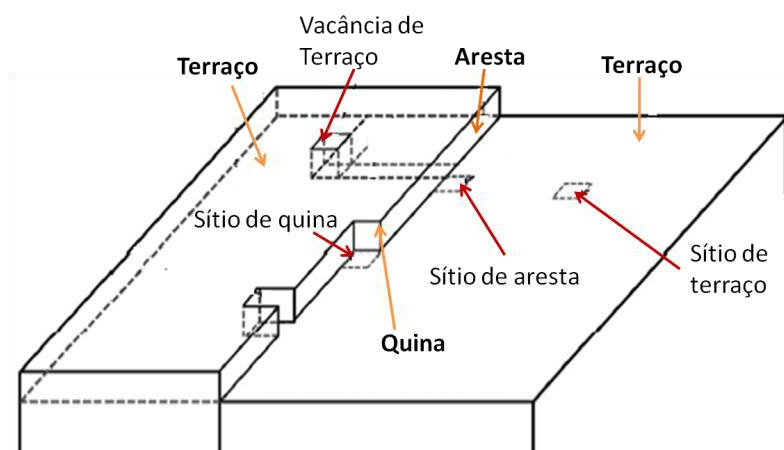


Figura 2.14 Esquema da superfície de um metal Ref.: adaptado de BHRIG *et al.*, 2014.

Na reação de Fischer Tropsch, a taxa de consumo de CO por átomo metálico superficial exposto (*turnover frequency*) decresce abruptamente quando o tamanho da partícula metálica é menor que 6 nm. Algumas etapas elementares da reação, tal qual a dissociação do CO e rompimento da ligação metal-C são muito sensíveis à estrutura do sítio (VAN SANTEN *et al.*, 2013). O tamanho ótimo para a partícula de Co em uma reação Fischer-Tropsch é de 6-8 nm, e o aumento ou a diminuição da partícula leva a um decréscimo da atividade catalítica (SWART, 2008).

Nos trabalhos de RALSTON *et al.* (2017), foi identificado que partículas de Co menores (4,3 nm) não conseguiam suportar tantos átomos de carbono como uma partícula metálica maior (9,5 nm), sendo proposto que a atividade para a síntese Fischer Tropsché prejudicada em sítios metálicos menores que 8-10 nm.

Em estudos feitos por MELAET *et al.* (2014), o TOF para a hidrogenação do CO cresce com o aumento das nanopartículas de Co. Essa tendência é comum para todas as temperaturas investigadas, e, para um mesmo tamanho de partícula, o TOF é maior em temperaturas mais elevadas, conforme pode ser visualizado na Figura 2.15.

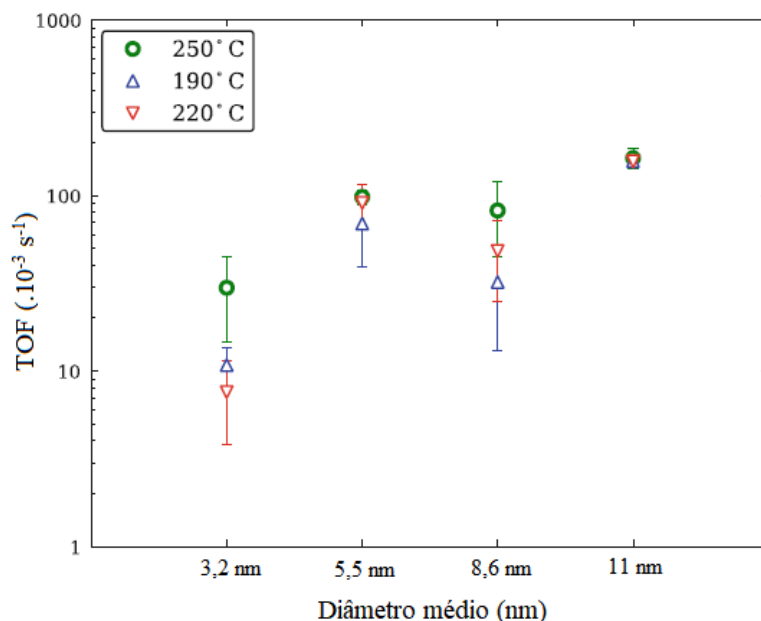


Figura 2.15 TOF do consumo de CO para a hidrogenação do CO a 5 bar ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$) para vários tamanhos de partículas de Co. Ref.: MELAET *et al.*, 2014.

Foi observado que as partículas menores possuem maior seletividade para a formação de metano, enquanto as maiores tendem a uma produção maior de longas cadeias de carbono. A alta seletividade para o metano indica uma menor abundância de sítios ativos para o crescimento de cadeia, conforme demonstrado na Figura 2.16 (MELAET *et al.*, 2014).

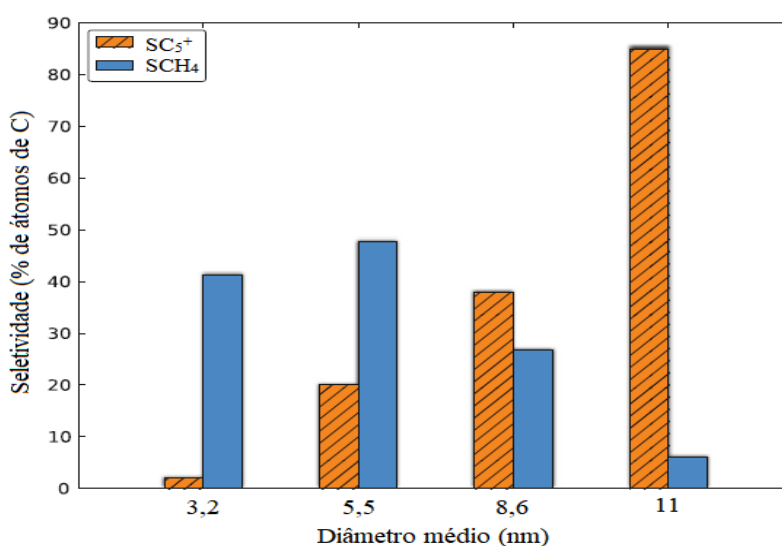


Figura 2.16 Seletividade para o metano (SCH_4) e para hidrocarbonetos de cadeia longa (SC_5^+) como função do tamanho dos cristais de Co para hidrogenação do CO ($\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$) a 5 bar e 250 °C. Ref.: MELAET *et al.*, 2014.

No estado inicial de menor energia para dissociação do CO, este irá se adsorver em sítios de arestas e bordas, e após a dissociação, tanto o carbono como o oxigênio ocupam sítios de terraço, o que sugere que a adsorção do monóxido de carbono é mais efetiva em partículas pequenas. O H₂ dissocia ao se adsorver na superfície metálica, e os dois átomos de H se adsorvem em sítios de terraço, o que torna a adsorção do H₂ mais efetiva em partículas maiores (BALAKRISHNAN, 2013).

Se o mecanismo do carbeto se aplicar, o tamanho da partícula metálica tem um grande efeito na reação. Como a probabilidade de crescimento de cadeia (α) depende da taxa de transformação do CO ao CH_x assim como da taxa de hidrogenação do CH_x ao metano, uma mudança na química dos centros ativos afeta essas taxas e, portanto, no crescimento da cadeia. Em partículas metálicas pequenas, sítios de arestas que são os únicos ativos para diminuir a energia de ativação da dissociação de CO se tornam instáveis, e assim a seletividade para longas cadeias de hidrocarbonetos irá diminuir. Ao mesmo tempo, a condição de que o CO deve se dissociar rápido para formar CH_x e a taxa de remoção do metano deve ser lenta, implica na necessidade de uma estrutura ótima dos sítios catalíticos, condição que não é satisfeita nas superfícies de terraços, mas em sítios de arestas, sendo, portanto, necessário um tamanho ótimo de partícula para a reação (VAN SANTEN *et al.*, 2013).

Diversos trabalhos buscaram entender o motivo das partículas pequenas perderem a capacidade de estabilizar os sítios de arestas. Algumas razões para isso foram propostas, como a mais fácil re-oxidação das partículas metálicas menores e perda de sítios ativos necessários (COUBLE *et al.*, 2013, LANCELOT *et al.*, 2014, VAN STEEN *et al.*, 2005).

Análises cinéticas do estado estacionário transiente isotópico (SSITKA) sugeriram que menores taxas de consumo de CO relacionadas às partículas pequenas de cobalto podem ser atribuídas ao bloqueio dos sítios de quinas e arestas pelo CO, e a seletividade para o metano aumenta devido à alta cobertura de hidrogênio (DEN BREEJEN *et al.*, 2009).

Outra explicação pode ser dada pela teoria de orbital molecular. Uma vez que a molécula de CO se adsorve no metal de transição, a densidade eletrônica dos orbitais

antiligantes da ligação C-O cresce devido à transferência de densidade eletrônica do metal, levando ao enfraquecimento, ou ativação, da ligação C-O e ao fortalecimento da ligação entre metal e carbono. Essa ativação, e, portanto, reatividade do CO à hidrogenação, depende da geometria de adsorção e da densidade eletrônica da partícula metálica, vide Figura 2.17 (SWART, 2008).

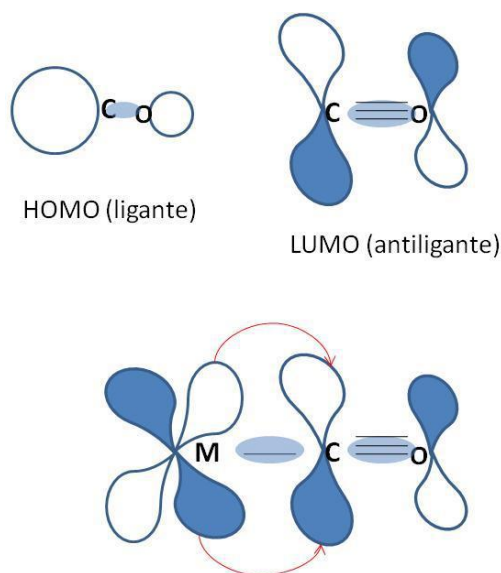


Figura 2.17 Metal doando elétrons pelo orbital d para orbital LUMO do CO.

A força da ligação C-O depende do tamanho da partícula em que está ligada. O fator dominante no comportamento da vibração de alongamento $\nu(\text{CO})$ é a disponibilidade da densidade eletrônica do metal para doação para o orbital $2\pi^*$ antiligante do CO. A força da ligação metal-carbono é refletida no aumento das frequências vibracionais, além disso, esta ligação fica encurtada. A ligação C-O por outro lado, ao ficar mais fraca, é refletida por uma diminuição do número de onda das bandas vibracionais, que podem ser detectadas por espectroscopia de infravermelho. Para partículas carregadas, a evolução da $\nu(\text{CO})$ como função do tamanho é relacionada à diluição da densidade de carga do sítio ligante. A co-adsorção do H_2 leva a um aumento da força da ligação C-O, isso porque alguns elétrons da partícula metálica ficam localizados na ligação metal-H, inviabilizando sua doação para o orbital $2\pi^*$ antiligante do CO. Um exemplo desta competição do hidrogênio pela densidade eletrônica pode ser visualizado na Figura 2.18 (SWART, 2008).

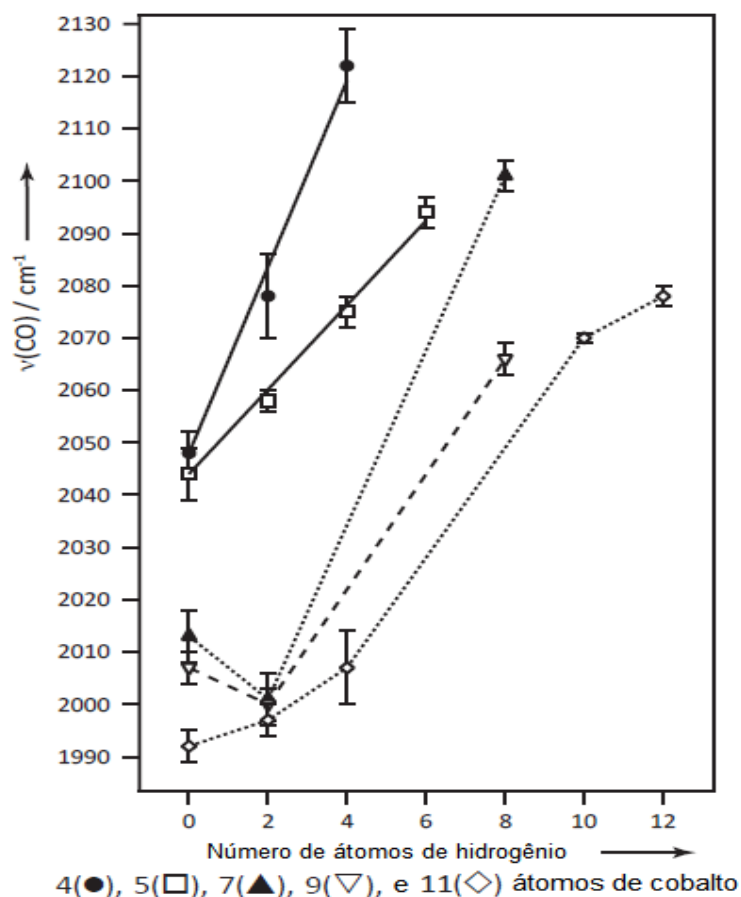


Figura 2.18 Frequência de vibração da ligação C-O como função do número de hidrogênios co-adsorvidos Ref.: SWART, 2008.

Se compararmos a estrutura contendo 4 átomos de Co (menor partícula) e 4 átomos de H₂ com a estrutura contendo 11 átomos de Co e 4 átomos de H₂, vemos que a vibração de alongamento do C-O é maior para a partícula pequena, indicando que o metal não conseguiu doar densidade eletrônica para o orbital antiligante do CO, diminuindo assim a adsorção. Neste estudo, a fração de sítios de H adsorvidos é maior nas partículas pequenas do que nas partículas maiores, porque foi induzido a isso atuando na razão de entrada H₂/CO (SWART, 2008).

Partículas metálicas grandes adsorvem rapidamente o H₂. Ao mesmo tempo, para terraços maiores, o hidrogênio terá mais sítios para adsorver, não competindo tanto pela densidade eletrônica das partículas metálicas localizadas dos sítios de arestas. Para uma mesma razão H₂/CO, haverá um maior espaçamento nas partículas maiores, e menor competição, enfraquecendo mais facilmente a ligação C-O e promovendo assim a

reação, conforme demonstrado na Figura 2.19 (FILOT, 2015, MELAET *et al.*, 2014, SWART, 2008).

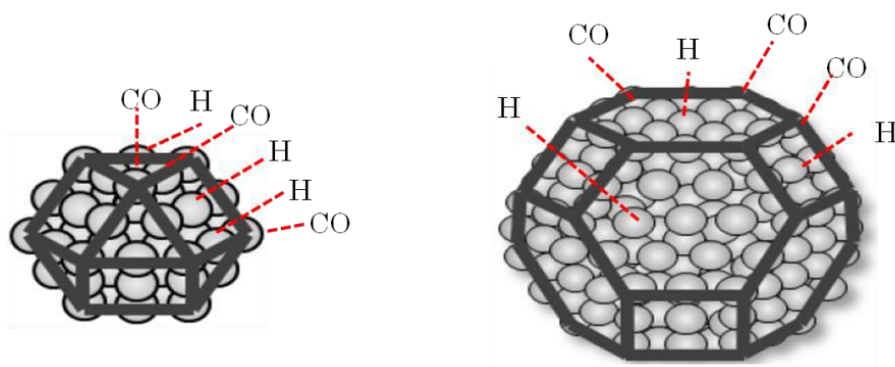


Figura 2.19 Competição do hidrogênio pela densidade eletrônica do metal.

Por outro lado, partículas muito grandes possuem muitos sítios de terraço, que não vão influenciar no TOF uma vez que não promovem a adsorção do CO, conforme pode ser visto na Figura 2.20.

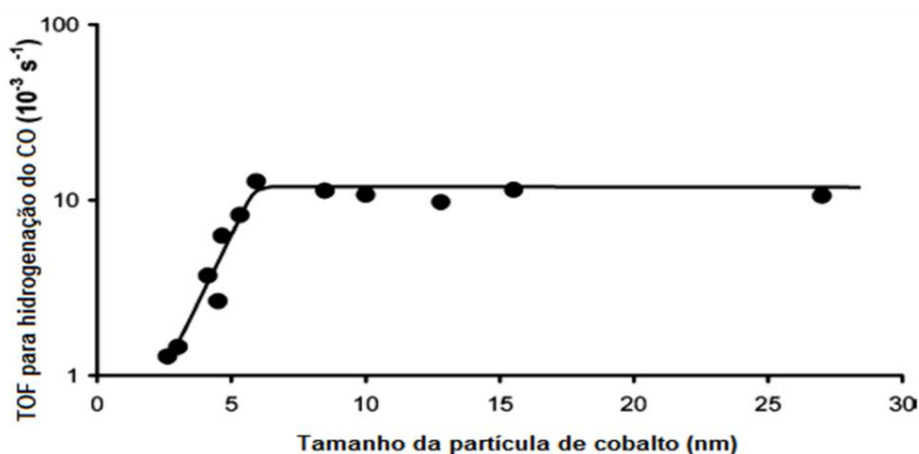


Figura 2.20 Influência do tamanho de partícula de Co no TOF (220 °C, $\text{H}_2/\text{CO}=2$, 1 bar
Ref.: adaptado de BEZEMER *et al.*, 2006.

O monóxido de carbono adsorve nos sítios de arestas e quinas porque estes possuem alta densidade eletrônica, facilitando a sobreposição dos orbitais d de transição dos metais com o orbital π antiligante da ligação C-O, e promovendo a quebra desta

ligação. Por isso, o tamanho ótimo para a partícula de Co em uma reação Fischer-Tropsch é de 6 a 8 nm (FILOT, 2015, MELAET *et al.*, 2014, SWART, 2008).

2.5.3 Promotores

Os promotores são utilizados para influenciar na dispersão, redutibilidade, aumentar a atividade e modificar a seletividade para os produtos desejados. Na síntese Fischer-Tropsch, não há necessidade de promover os catalisadores à base de rutênio, pois sua atividade já é alta. Por outro lado, catalisadores à base de Fe e Co requerem metais alcalinos, de transição e metais nobres para aumentar a atividade e alcançar a performance desejada. Para os catalisadores de Fe, metais alcalinos são usados para mudar suas propriedades eletrônicas, aumentando a quimissorção do CO. Para catalisadores de Co, é mais freqüente o uso de metais de transição e metais nobres (HU *et al.*, 2012, SCHULZ, 1999). Como exemplo, o Mn aumenta a seletividade para C₅⁺, a conversão de CO e a fração de olefinas nas frações leves de hidrocarbonetos (C₂-C₄), e alguns metais nobres, como Pt, Ru e Pd aumentam a redução dos óxidos de cobalto e a atividade (KHODAKOV *et al.*, 2007, XU *et al.*, 2005, , ZHANG *et al.*, 2010).

Os promotores influenciam na atividade e seletividade dos catalisadores ao alterar a energia de um determinado caminho de reação e proporcionar rotas alternativas para o mecanismo de reação. Os promotores podem alterar a energia de barreira de estágios de reação criando uma superfície promovida mais ou menos favorável para a formação de certos produtos (BALAKRISHNAN, 2013).

2.5.4 Estudo de diferentes catalisadores utilizando suportes à base de carbono na SFT

Devido aos problemas de forte interação dos suportes óxidos com a fase ativa metálica, alguns materiais à base de carbono vêm sendo estudados na reação de Fischer-Tropsch, com destaque para nanotubos de carbono (CNT), esferas de carbono (CS), esferas ocas de carbono (HCS), carbono mesoporoso ordenado (MC) e nanofibras de carbono (CNF) (BEZEMER *et al.*, 2006, BREEJEN *et al.*, 2010, PHAAHLAMOHAKA *et al.*, 2010, XIONG *et al.*, 2011, YANG *et al.*, 2012).

CHEN *et al.* (2008) estudaram alguns catalisadores eficientes para a reação de Fischer Tropsch, entre eles o óxido de ferro, em que foram incorporados nanoaglomerados de Fe_2O_3 dentro e fora dos nanotubos de carbono (CNTs) com tamanho e formato similar. Aqueles incorporados no interior dos CNTs se transformaram mais facilmente em carbetos, e apresentaram seletividade maior para C_5^+ (destilado médio que costuma ser o alvo da reação). A seletividade para as frações médias de hidrocarbonetos está relacionada principalmente aos seguintes fatores: (CHEN *et al.*, 2008, PAN *et al.*, 2010, ZHANG *et al.*, 2014b)

- As reações confinadas nos nanotubos tendem a aumentar a readsorção das α -olefinas, aumentando a probabilidade de crescimento de cadeia;
- A restrição de espaço previne que as espécies de ferro se agreguem sob as condições de reação;
- O CO entra mais facilmente no interior dos nanotubos que o H_2 , o que pode ser explicado por sua maior interação com a superfície dos CNTs. Isso resulta em uma maior razão CO/H_2 .

YU *et al.*, (2010) testaram a introdução de nanopartículas de óxido de ferro em esferas de carbono (CS), o que levou a uma alta fração de carbetos de ferro após a redução, além de grande seletividade para C_5^+ . Isso pode ser explicado devido à presença de mesoporos na esfera de carbono, que permitiu que o *syngas* entrasse em contato com as partículas de ferro no interior das esferas. Uma seletividade de 60% para C_5^+ pôde ser alcançada mesmo na ausência de qualquer promotor. O catalisador também se apresentou bastante estável, pois o seu confinamento evitou a sinterização das espécies de ferro.

Em estudos realizados por PHAAHLAGMOHLAKA *et al.*, (2016), foi verificada que a integridade da casca de carbono para as HCS foi mantida após a reação de FT, indicando que estas são mecanicamente e quimicamente resistentes sob as condições desta síntese. Foram testados catalisadores de Ru dentro e fora das esferas, e para aqueles situados no interior, a casca de carbono permitiu o acesso dos reagentes e a saída dos produtos, e a porosidade influenciou na atividade e TOF das nanopartículas encapsuladas, uma vez que a difusão do CO e H_2 afetam estes fatores.

SUN *et al.* (2012) sintetizaram catalisadores de ferro em carbono mesoporoso ordenado (MC), utilizando uma técnica em que o óxido é parcialmente incorporado à rede de carbono enquanto a outra parte restante fica exposta nos canais mesoporosos, o que levou à uma seletividade para C_5^+ ainda mais alta (68%) se comparado ao catalisador de nanopartículas de óxido de ferro em esferas de carbono (CS) de YU *et al.*, (2010), uma vez que apresenta uma área exposta maior e previne a agregação das partículas de ferro (ZHANG *et al.*, 2014b).

Estudos com nanofibras de carbono (CNF) mostraram que este é um bom suporte para o cobalto na síntese Fischer-Tropsch (BEZEMER *et al.*, 200, BREEJEN *et al.*, 2010, ZARUBOVA *et al.*, 2011). Sua eficiente rede tridimensional condutiva térmica oferece uma vantagem ao melhorar a transferência de calor, importante para a reação FT que é exotérmica (ZARUBOVA *et al.*, 2011, ZHANG *et al.*, 2014b).

Um resumo sobre alguns trabalhos encontrados na literatura pode ser observado nas Tabelas 2.2 e 2.3.

Tabela 2.2 Trabalhos observados na literatura quanto ao uso de CNF e CNT na reação de Fischer-Tropsch.

Artigo	Catalisador	Condição reacional	Precursor	Método de Preparo	Metal (%)	Dp (nm)	Atividade FT	Conversão de CO (%)	Seletividade (%m)	
									C ₁	C ₅ ⁺
Den Breejen <i>et al.</i> , 2010	Co/CNF	T =220 °C, H ₂ /CO=2, P=1 bar	Nitrato de Co	Impregnação ao ponto úmido	9,9	9,7 ± 5,0 ^a	1,83 ^d	2	43	26
Bezemer <i>et al.</i> , 2006	Co/CNF	T =220 °C, H ₂ /CO=2, P=1 bar	Nitrato de Co	Impregnação ao ponto úmido	9,9	9,8 ^b	1,74 ^d	2	40	28
Bezemer <i>et al.</i> , 2006	Co/CNF	T =220 °C, H ₂ /CO=2, P=1 bar	Nitrato de Co	Deposição por precipitação	11	25 ^b	0,64 ^d	2	42	23
Bezemer <i>et al.</i> , 2006	Co/CNF	T =220 °C, H ₂ /CO=2, P=1 bar	Carbonato de Co	Deposição por precipitação	9	12,5 ^b	1,27 ^d	2	22	50
Xiong <i>et al.</i> , 2011	Co/CNT	T =225 °C, H ₂ /CO=2, P=8bar, GHSV = 3840 h ⁻¹	Nitrato de Co	Impregnação ao ponto úmido	13,23	4,5 ^b	~20 ^e	4	4,1	94,9

Sendo: **a** - TEM $d_{sw} \pm \sigma$ (nm), **b** - quimissorção de H₂, **c** - CTY = (mol_{CO} g_{metal}⁻¹ s⁻¹)*10⁻⁵, **d** - CTY = mol_{CO} g_{metal}⁻¹ h⁻¹

Tabela 2.3 Trabalhos observados na literatura quanto ao uso de CS, HCS e MC na reação de Fischer-Tropsch.

Artigo	Catalisador	Condição reacional	Precursor	Método de Preparo	Metal (%)	Dp (nm)	Atividade FT	Conversão de CO (%)	Seletividade (%m)	
									C ₁	C ₅ ⁺
Xiong <i>et al.</i> , 2011	Co/CS	T = 225 °C, H ₂ /CO=2, P=8bar, GHSV = 3840 h ⁻¹	Nitrato de Co	Impregnação ao ponto úmido	5,21	16.3 ^b	~9 ^c	4	1,5	98,2
Phaahlamohlaka <i>et al.</i> , 2010	Ru/MHCS	T=220 °C, H ₂ /CO=2, P=10bar, W/F = 15 g.h.mol ⁻¹	RuCl ₃	Deposição por precipitação	4,26	2.7 ^b	~1,2 ^d	13,9	31,4	62,5
Yang <i>et al.</i> , 2012	Co/MC	T = 264 °C, H ₂ /CO=2, 20bar, GHSV = 1 h ⁻¹	Nitrato de Co	Impregnação ao ponto úmido	15	4.91 ^b	0,034 ^e	34	30,37	50,70
Sun <i>et al.</i> , 2012	Fe/MC	T = 270 °C, P = 20 bar, H ₂ /CO = 1, W _{Fe} /F(H ₂ +CO) = 2.5 g·h/mol	Nitrato de Fe (III)	co-montagem multicomponente	~7 ^a	8	Não informado	74,7	8,2	68
Sun <i>et al.</i> , 2012	Fe/MC	T = 270 °C, P = 20 bar, H ₂ /CO = 2, W _{Fe} /F(H ₂ +CO) = 2.5 g·h/mol	Nitrato de Fe (III)	co-montagem multicomponente	~7 ^a	8	3,3 ^d	90,1	13,4	60

Sendo: **a** - ATG e conversão para o metal considerando óxido mais estável, **b** - quimissorção de H₂, **c** - CTY = mol_{CO} g_{metal}⁻¹ h⁻¹, **d** - CTY = (mol_{CO} g_{metal}⁻¹ s⁻¹)*10⁻⁵, **e** - STY = g_{metal} h mL⁻¹

Portanto, o estudo realizado no presente trabalho envolveu o preparo de suportes de esferas de sílica de mesmo tamanho, revestidas por diferentes espessuras de camada de carbono, uma vez que este possui todas as vantagens já citadas anteriormente. A presença da sílica permite uma maior resistência mecânica, além de promover um maior controle para se obter diferentes espessuras de camadas.

Para obtenção de esferas de sílica uniformes e com diâmetro controlado, foi utilizado o método de Stöber, a partir da via sol-gel, que será explicado nas próximas sessões.

2.6 Preparo do suporte de sílica revestida por carbono

2.6.1 Formação das esferas de sílica

Partículas de sílica extraídas de recursos naturais apresentam metais como impurezas, diferente das sintéticas, que são o foco para a indústria e o meio científico. Elas são puras e produzidas, em sua maioria, na forma amorfa se comparadas à sílica mineral (quartzo, cristobalita) que estão na forma cristalina (VANSANT *et al.*, 1995). Os principais métodos para obtenção de nanopartículas de sílica são a microemulsão reversa, a condensação de vapor químico (também conhecido por CVC) e o método de produção sol-gel, sendo este último o mais usado devido à sua facilidade de controle do tamanho da partícula e distribuição de tamanho e morfologia, por meio de um monitoramento sistemático dos parâmetros de reação (RAHMAN *et al.*, 2012).

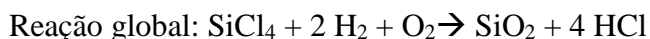
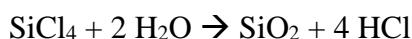
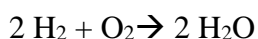
2.6.1.1 Microemulsão reversa

Na microemulsão reversa, as moléculas de surfactantes dissolvidas em solventes orgânicos formam micelas esféricas, e na presença de água, seus grupamentos polares se organizam para formar microcavidades contendo água, sendo chamados de micelas reversas. Na síntese das esferas de sílica, as nanopartículas podem crescer no interior das microcavidades por um controle da adição do alcóxido de silício $\text{Si}(\text{OR})_4$ e do catalisador no meio contendo as micelas reversas. As desvantagens do método são o seu alto custo e dificuldades na remoção do surfactante do produto final (RAHMAN *et al.*, 2012, TAN *et al.*, 2011).

2.6.1.2 Condensação de vapor químico

O método do CVC consiste em decompor os precursores organometálicos (organometálicos são compostos que contêm pelo menos uma ligação carbono-metal sendo que, neste contexto, o sufixo "metal" se refere ao silício), com alta temperatura de chama. Em um processo típico, as partículas de sílica são produzidas pela reação entre um organometálico com um inerte e oxigênio. Um exemplo desse método pode ser encontrado nos estudos de YU *et al.* (2003), em que foram produzidas esferas de SiO₂ revestidas por Fe₂O₃ pela introdução de He e O₂ em um reator à temperatura de 1000 °C contendo os organometálicos precursores de cada óxido formado.

A reação também pode ocorrer vaporizando SiCl₄ com ar seco e hidrogênio, sendo então levado ao forno. Durante a combustão, hidrogênio e oxigênio formam água, que hidrolisa o tetracloreto de silício, formando nanopartículas de SiO₂, conforme pode ser visualizado pelas equações (KERNER *et al.*, 2007):



As maiores desvantagens desta síntese se dão pela dificuldade nos controles do tamanho das partículas, da morfologia e da composição de fase (RAHMAN *et al.*, 2012).

2.6.1.3 Método sol-gel

O método sol-gel é um processo muito aplicado para produzir sílica, devido à sua capacidade para formar produtos puros e homogêneos sob condições brandas. A reação de formação das esferas de sílica segue o procedimento em que inicialmente o precursor (no caso, um alcóxido metálico) é dissolvido em um solvente, para posteriormente se adicionar água, para a reação de hidrólise, e uma base, para catalisar as reações de hidrólise e condensação do precursor, dando origem à sílica, conforme pode ser visto na Figura 2.21 (HEINRICHS *et al.*, 2007, RAHMAN *et al.*, 2012).

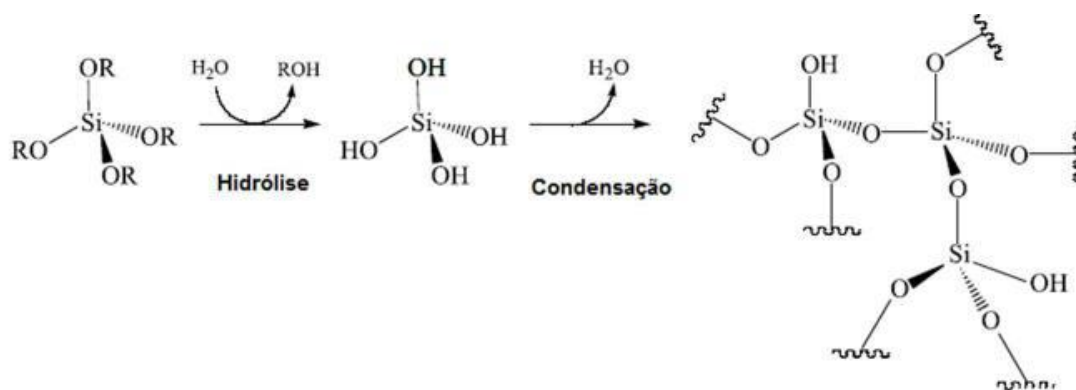
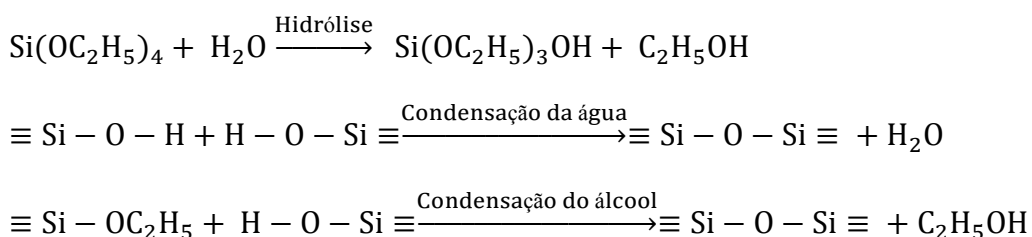


Figura 2.21 Reação de hidrólise e condensação do TEOS Ref.: HEINRICHS *et al.*, 2007.

Após a formação de um gel auto-suportado, o mesmo é envelhecido e seco para remoção do solvente. O radical liberado da hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS), organometálico muito usado para a formação de esferas de sílica, irá formar etanol, que será removido como solvente (HEINRICHS *et al.*, 2007), conforme pode ser visualizado nas reações apresentadas a seguir (RAHMAN *et al.*, 2012):



O método de Stöber utilizado no presente trabalho consiste na obtenção de esferas de sílica uniformes e com diâmetro controlado, a partir da via sol-gel, a partir da hidrólise catalisada por amônia e posterior condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) em mistura de etanol e água (STÖBER *et al.*, 1968).

2.6.2 Formação da camada de carbono

Recentemente, materiais de carbono mesoporosos têm sido preparados usando vários materiais de sílicas como *templates* de sacrifício (KIM *et al.*, 2011). O procedimento de síntese consiste em três passos: (1) infiltração da fonte de carbono *notemplate* de sílica; (2) carbonização; (3) remoção do *template* de sílica. A

metodologia convencional adotada para a síntese da estrutura esférica núcleo-casca envolve recobrir o precursor na superfície, seguido por carbonização e remoção do *template* para obter os materiais de carbono oco (KONICKI *et al.*, 2013, LIU *et al.*, 2011).

LIU *et al.*(2015) estudaram a síntese de esferas ocas de carbono (HCS) recobrando nanoesferas de sílica com os precursores resorcinol e formaldeído, utilizando para isso um surfactante, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Inicialmente, as nanopartículas de SiO₂ são preparadas utilizando o método de Stöber. A polimerização entre formaldeído e resorcinol é realizada em um balão de fundo redondo, seguida pela hidrólise do organometálico tetraetilortosilicato (TEOS) na superfície das esferas de sílica previamente formadas. O Si(OH)₄, resultado da hidrólise do TEOS, é então desidratado para formar a sílica mesoporosa na presença do CTAB (LIU *et al.*, 2015).

2.6.2.1 Importância do surfactante

O CTAB provoca uma mudança nas propriedades de superfície da sílica. Por ser um surfactante catiônico, ele pode introduzir cargas positivas nas esferas, formando uma estrutura de bicamada, uma vez que a sílica é negativamente carregada em sua superfície. Isso permite que o polímero formado por resorcinol e formaldeído, e que possui superfície negativa devido aos grupamentos OH⁻, forme uma camada sobre as nanopartículas de SiO₂, promovendo posterior *self-assembly* do CTAB e polímero na superfície da sílica para formar uma camada polimérica (LI *et al.*, 2013). Em seguida, o material pode ser carbonizado com um inerte para converter o polímero em carbono (CHEN *et al.*, 2016)

MORIGUCHI *et al.* (1999) estudaram o uso do CTAB para sintetizar carbono mesoporoso ordenado, em que as micelas formadas pelo surfactante funcionam como uma espécie de *template* para a formação da resina polimérica. Foi proposto que uma interação columbiana entre a cabeça positiva do surfactante e a resina negativamente carregada leva ao *self-assembly* do complexo surfactante/resina (LIANG *et al.*, 2008).

2.6.2.2 Precursores de carbono

As resinas de resorcinol-formaldeído são promissores precursores de carbono, especialmente quando é necessário um precursor com uma rica rede de ligações de hidrogênio (ZHANG *et al.*, 2015). Para a reação de resorcinol e formaldeído, o pH da solução modifica o mecanismo do processo, catalisando ora a substituição eletrofílica aromática por ativação do resorcinol (catálise básica), ora as moléculas de formaldeído (catálise ácida), conforme observado na Figura 2.22 (LASKOWSKI, *et al.*, 2014).

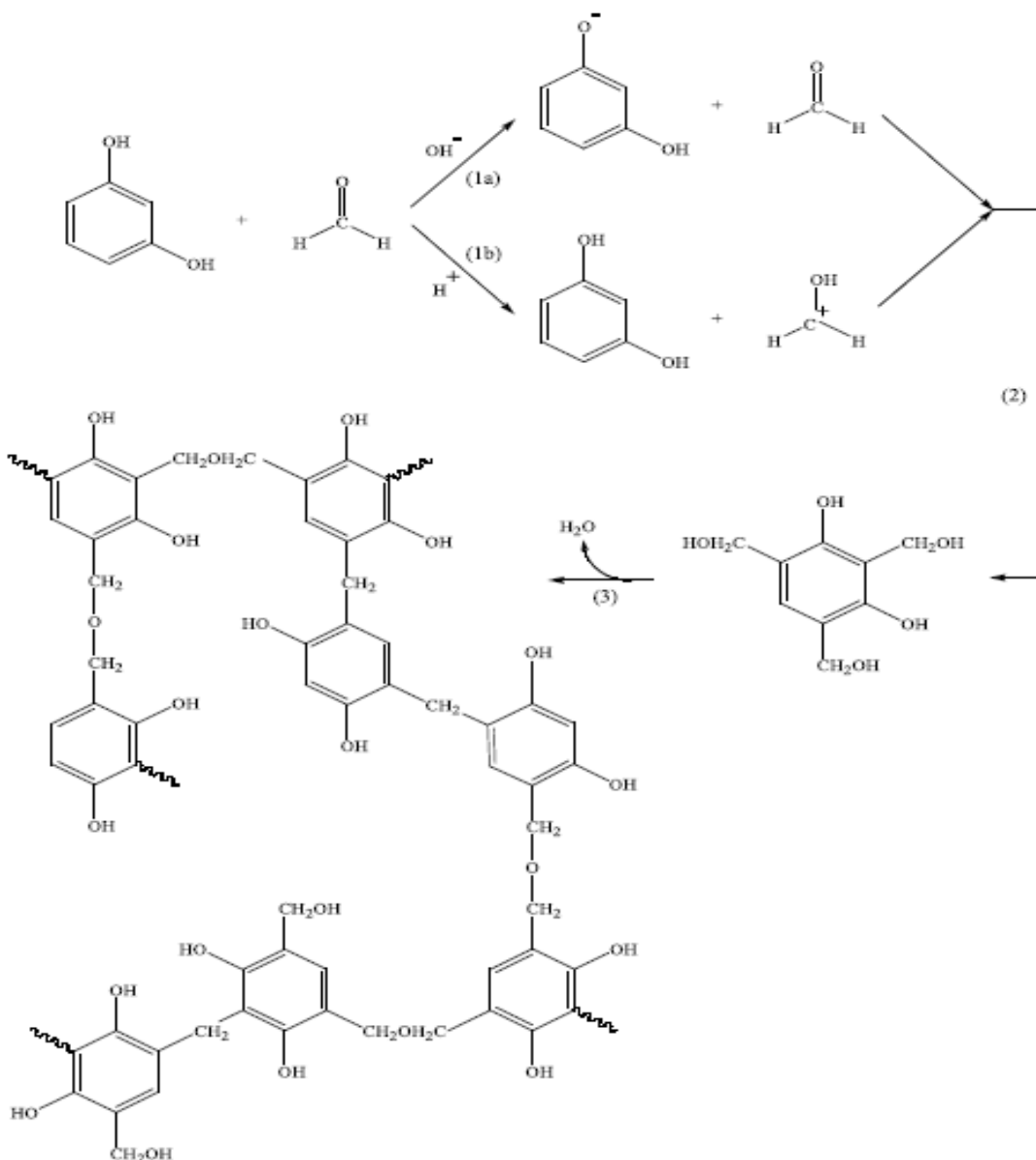


Figura 2.22 Mecanismo de polimerização do resorcinol-formaldeído Ref.: HEINRICHS *et al.*, 2007.

Para a formação do polímero em meio básico, a base atua em um primeiro momento para facilitar a adição do formaldeído no resorcinol, ao promover a remoção de H^+ das hidroxilas do resorcinol, resultando no íon fenolato que é mais receptivo ao hidroximetil ($-CH_2OH$). Ocorre então a condensação dos derivados de hidroximetil para formar metileno ($-CH_2-$) e éter metílico ($-CH_2OCH_2-$) em ligações cruzadas, pela eliminação de água (ZHANG *et al.*, 2015).

2.6.2.3 Importância da base

A base contribui para o controle de pH, serve como catalisador para a hidrólise e condensação do TEOS, para a polimerização dos precursores de carbono, estabiliza a suspensão coloidal e previne a agregação das partículas de SiO_2 (LEONG *et al.*, 2016, XIAO-DONG *et al.*, 2010).

O arranjo tetraédrico da sílica possibilita a formação de uma rede cristalina pelo compartilhamento de todos os átomos de oxigênio com os grupos vizinhos. Quando um vértice da estrutura não se liga, átomos de oxigênio ficam livres, contribuindo para uma carga negativa, o que pode explicar a ação do hidróxido de amônio para balanceamento de cargas, conforme pode ser visto na Figura 2.23.

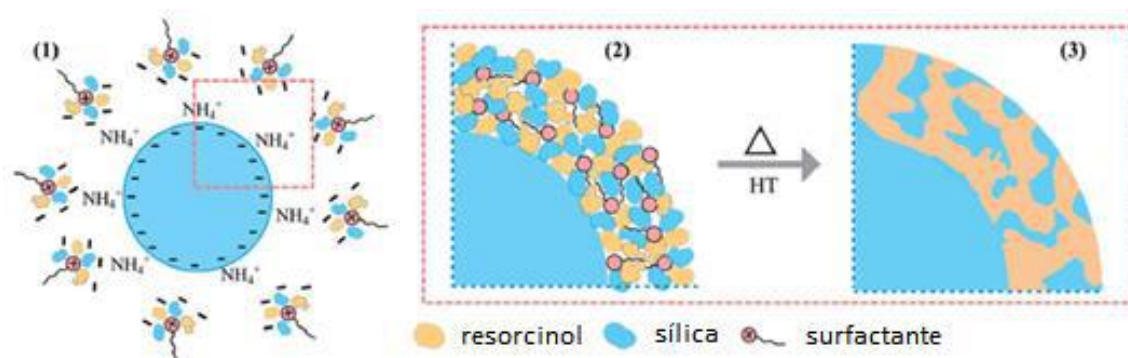


Figura 2.23 Formação da casca na síntese de esferas porosas ocas de carbono. (1) Interações eletrostáticas entre resorcinol/unidades primárias de sílica/surfactante e entre a superfície do núcleo de sílica não porosa; (2) Policondensação simultânea (mediada pelo surfactante); (3) Reconstrução da casca híbrida durante o tratamento hidrotérmico

Ref.: adaptado de LI *et al.*, 2016.

A porosidade da estrutura se dá com a adição de organometálicos de silício, que irão hidrolisar e condensar, com a ajuda da base, para formar a sílica mesoporosa na presença do surfactante (LIU *et al.*, 2015). Outro fator que contribui para a formação de poros é a retirada do surfactante ao carbonizar a amostra (NISHIYAMA *et al.*, 2005).

2.6.3 Funcionalização do suporte

Devido à menor interação dos suportes a base de carbono com a fase ativa metálica, pode ocorrer uma baixa dispersão do metal. A utilização de tratamentos químicos oxidativos permite a criação de grupamentos superficiais que funcionam como sítios de nucleação dos precursores catalíticos, ou seja, como âncoras para a fase ativa, estabelecendo uma cobertura uniforme de partículas metálicas na superfície dos materiais (BALASUBRAMANIAN *et al.*, 2005, WANG *et al.* 2008, XIONG *et al.*, 2010a, XIONG *et al.*, 2010b).

Geralmente são empregados ácidos inorgânicos, como o nítrico e sulfúrico, e até mesmo, uma mistura de ambos. A mistura $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ é muito agressiva, podendo proporcionar defeitos na estrutura do material, o que faz com que o ácido nítrico seja mais utilizado (MAI, 2011).

Também já foi reportado o emprego de peróxido de hidrogênio para a inserção de grupos carboxílicos em suportes de carbono, uma vez que este é menos destrutivo que o ácido nítrico, por exemplo. JIA *et al.* (2005) e PENG *et al.* (2006) promoveram a inserção de grupos funcionais em materiais carbonáceos imergindo a amostra, a temperatura ambiente, em peróxido de hidrogênio a 30% sob agitação por um período de 48 horas.

A funcionalização dos suportes de carbono também pode ser feita para introduzir grupamentos ácidos com o objetivo de ter um maior controle da distribuição de produtos, aumentando principalmente a seletividade para destilados médios, como o diesel e a gasolina. O sistema catalítico possuiria tanto o metal ativo, responsável pela reação de hidrogenação do CO e formação de hidrocarbonetos pesados, como também teria sítios ácidos, que podem hidrocraquear e/ou isomerizar estes hidrocarbonetos produzidos às frações de destilados médios (ZHANG *et al.*, 2014b).

KANG *et al.* (2009) utilizaram catalisadores de Ru suportados em nanotubos de carbono (CNT) funcionalizados com HNO₃ para criação dos sítios ácidos, obtendo uma seletividade de 60 % para C₁₀-C₂₀, consideravelmente maior que a esperada pela distribuição ASF (máximo seria aproximadamente 35%).

2.7 Introdução da fase ativa

Os métodos mais utilizados para incorporação de partículas metálicas em suportes de carbono são a impregnação e a deposição/precipitação.

A impregnação ao ponto úmido consiste em dissolver o sal precursor da partícula metálica em solventes como a água, etanol, isopropanol e outros, e gotejar no suporte, levando posteriormente para secagem de forma a eliminar o solvente. Como estas soluções possuem baixos valores de tensão superficial, não há problemas em relação ao fenômeno de capilaridade quando se deseja preencher os poros do suporte (BHUSHAN, 2004, PAN *et al.*, 2007).

O método de deposição/precipitação consiste na conversão de um precursor metálico muito solúvel em outra substância de baixa solubilidade, que irá precipitar no suporte, e não na solução. Estas etapas costumam ser alcançadas ao aumentar o pH da solução (LOUIS, 2007). Também pode ser realizada ao mudar o estado de valência do metal precursor mediante reações eletroquímicas (STEYNBERG, 1987) ou com o uso de um agente redutor (DE JONG *et al.*, 1982).

Na prática, o suporte é suspenso na solução contendo o precursor solúvel. A suspensão é agitada e o agente precipitante adicionado. Após um tempo de adição gradual e controlada deste agente, a amostra sólida é coletada, lavada, seca e ativada. Este método de preparo permite a deposição controlada da quantidade do precursor de metal e permite uma alta dispersão da fase ativa após tratamento térmico (LOUIS, 2007).

BEZEMER *et al.* (2006) testaram catalisadores de Co/CNF a partir de um mesmo precursor de cobalto e quantidades parecidas de fase ativa no suporte para os dois métodos, o de impregnação e deposição/precipitação. Observou-se uma maior

atividade para os catalisadores preparados pela impregnação, além de uma maior seletividade para C_5^+ . Portanto, neste trabalho, foi escolhido o método de impregnação ao ponto úmido para preparação dos catalisadores.

Para que a reação de Fischer-Tropsch ocorra, é necessário que a fase ativa esteja na sua fase metálica, sendo possível com a decomposição do sal contendo o precursor, e posterior redução do óxido formado.

A decomposição do sal é realizada com o uso de um inerte e elevando a temperatura, e a redução do óxido, com o uso de H_2 . A redução do óxido é afetada pela interação entre o metal e o suporte. Estudos realizados por XIONG *et al.* (2011) demonstraram que o óxido pode ser reduzido em atmosfera inerte pelo próprio suporte, quando este é formado por carbono, sendo chamado de método da auto-redução.

Portanto, com base na literatura exposta e discutida nesta revisão, o foco deste trabalho foi preparar nanoesferas de sílica através do método de Stöber modificado, com posterior formação da camada de carbono utilizando como precursores o resorcinol e formaldeído. Também foi verificada a influência da funcionalização dos suportes com o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) tanto na dispersão da fase ativa como na distribuição dos produtos obtidos na reação.

3.MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e metodologias empregadas durante a realização desta dissertação são apresentados nas próximas seções.

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

- Etanol absoluto (Merck)
- Tetraetilortosilicato (TEOS)
- Hidróxido de amônia (28-30%)
- Nanoesferas de sílica preparadas:
 - o Não porosas
 - o Diâmetro médio de 350 nm
- Resorcinol (Sigma-Aldrich, 99%)
- Formaldeído (Sigma-Aldrich, 36,5-38 %)
- Brometo de cetiltrimetilamônio – CTAB (Sigma, 99%)
- Nitrato de cobalto hexa-hidratado (Sigma-Aldrich, 98%)
- Peróxido de hidrogênio (Vetec, 30%)

3.1.2 Gases

- Hélio (Air Products, 99,9997% de pureza)
- Hidrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza)
- Nitrogênio (Air Products, 99,9992% de pureza)
- Mistura 0,5% (v/v) O₂/N₂ (LINDE GÁS, 99,995% de pureza)
- Mistura 30% (v/v) N₂/He (LINDE GÁS, 99,995% de pureza)

3.2 Metodologia Experimental

3.2.1 Preparo dos catalisadores

3.2.1.1 Preparo das nanoesferas de sílica (SiO₂)

Para o preparo de esferas de SiO₂ com 350 nm de diâmetro, empregou-se a metodologia descrita por LIU *et al.* (2015) usando o método Stöber. Para isto, 18 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) foram dissolvidos em 182 mL de etanol e, então, rapidamente adicionados a uma mistura de 65 mL de etanol, 100 mL de água e 36 mL de amônia (hidróxido de amônia 28%) sob agitação mecânica vigorosa a 1000 rpm. Após agitação durante 1 min, a taxa de agitação foi ajustada para 450 rpm por 2 horas em temperatura ambiente (25 ± 1 °C). Após a reação, os materiais resultantes foram separados por sucessivas centrifugações e dispersão ultrasônica (em etanol), e secadas a 60 °C por cerca de 18 horas.

3.2.1.2 Preparo da camada de carbono

O preparo das esferas de sílica revestidas por carbono de diferentes espessuras também foi baseado nos estudos de LIU *et al.* (2015), porém as quantidades de reagentes e tempo foram triplicados, porque a produção de suporte seguindo o artigo é muito baixa, o que seria inviável para o tempo disponível para o desenvolvimento deste trabalho. Para a formação da camada de carbono, uma mistura de nanoesferas de SiO₂, etanol e água foram sonicados por 30 min e injetadas em um balão de fundo redondo de três bocas de 2L. Então, resorcinol e NH₄OH 28% foram adicionadas, e mecanicamente agitadas por 3 horas em temperatura ambiente. Em seguida, formaldeído foi adicionado gota a gota, seguida por adição gota a gota de TEOS e de CTAB, este último dissolvido em água a temperatura ambiente. A mistura foi agitada por 18 horas sob aquecimento a 80 °C, o produto sólido obtido foi separado da solução reacional por repetidas centrifugações e lavada com etanol, subseqüentemente secada a 80 °C, em estufa, por 18 horas. O material resultante é denotado SiO₂@polímero.

O processo de carbonização elimina, na forma de gases, elementos que não são carbono, como o hidrogênio e oxigênio presentes na camada polimérica. Para isso é

realizada uma decomposição térmica do material carbonáceo, em que as esferas de SiO₂@polímero foram aquecidas sob atmosfera de N₂ (W/F=0,0056 g min mL⁻¹), mantendo-se a temperatura final por 3 horas. Foram testadas três diferentes temperaturas finais e taxas de aquecimento:

- T_{final} = 600 °C e taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹
- T_{final} = 800 °C e taxa de aquecimento de 3°C min⁻¹
- T_{final} = 800 °C e taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹

O material resultante é denominado SiO₂@C.

O processo pode ser demonstrado na Figura 3.1.

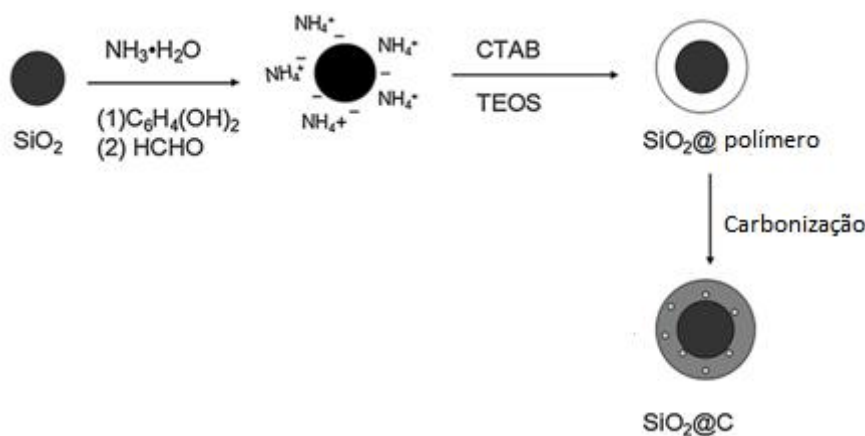


Figura 3.1 Síntese das esferas de sílica revestidas por camada de carbono Ref.: adaptado de LIU *et al.*, 2015.

Para formar o polímero, é necessária uma razão molar resorcinol/formaldeído (R/F) entre 0,4 a 0,7. Além disso, se a quantidade de formaldeído for grande o suficiente para fazer com que essa relação seja menor que 0,4, poderá haver o colapso da estrutura e diminuição do tamanho dos poros. Concentrações de resorcinol [R] acima de 6 mM podem levar à formação de esferas de carbono como resultado de nucleação homogênea (LI *et al.*, 2013, TAIARIOL *et al.*, 2015). Estes parâmetros e as quantidades de reagentes para formação de diferentes camadas de carbono adotadas neste trabalho podem ser visualizados nas Tabelas 3.1 e 3.2. Além disso, tabelas explicativas adicionais podem ser visualizadas no Apêndice B deste trabalho.

Tabela 3.1 Quantidades de reagentes utilizadas para produção dos suportes com diferentes camadas de carbono.

Amostra	Espessura camada (nm)	Etanol (mL)	Água Total (mL)	NH₄OH (mL)	SiO₂ (g)	Resorcinol (g)	Formaldeído (g)	TEOS (mL)	CTAB (g)	Água para dissolver CTAB (mL)
SiO ₂ @C-90	90	300	300	8,4	0,75	0,6	0,9	1,26	1,26	60
SiO ₂ @C-30	30	320	320	8,4	0,75	0,43	0,65	0,9	0,5514	80
SiO ₂ @C-20	20	300	300	8,4	0,75	0,3	0,45	0,63	0,5514	60
SiO ₂ @C-7	7	300	300	8,4	0,75	0,3	0,45	0,63	0,1854	60

Tabela 3.2 Parâmetros para formação da camada de carbono.

Amostra	CTAB (mM)	R/F (molar)	[R] (mM)	R/F ideal	[R] (mM) para não nuclear
SiO ₂ @C-90	5,76	0,46	9,1	0,4-0,7	6
SiO ₂ @C-30	2,36	0,45	6,1	0,4-0,7	6
SiO ₂ @C-20	2,52	0,46	4,5	0,4-0,7	6
SiO ₂ @C-7	0,85	0,46	4,5	0,4-0,7	6

Os suportes produzidos foram então denominados SiO₂@C-X, sendo X referente à espessura da camada de carbono.

3.2.1.3 Funcionalização dos suportes com peróxido de hidrogênio 30%

Na funcionalização dos suportes com peróxido de hidrogênio, empregou-se a metodologia descrita por JIA *et al.* (2005), em que, para cada 1 grama de material, foram utilizados 50 mL de H₂O₂ 30%, sendo a suspensão mantida sob agitação vigorosa durante 96 horas e à temperatura ambiente. Após 96 horas de agitação, a “lama” formada foi lavada e filtrada com aproximadamente 1L de água deionizada até voltar ao pH desta (cerca de 5 - 5,5), e, posteriormente, submetida a secagem em estufa por 24 horas a uma temperatura de 110° C. O material resultante é denominado SiO₂@C-X_H₂O₂.

3.2.1.4 Síntese dos catalisadores 5% (m/m) Co suportado em SiO₂@C-X

Para a síntese dos catalisadores 5% Co/SiO₂, 5% Co/SiO₂@C-X e 5% Co/SiO₂@C-X_H₂O₂, foi dissolvida a quantidade adequada do sal nitrato de cobalto hexa-hidratado em água destilada (um pouco acima da solubilidade do sal), para cada amostra, e então impregnado ao ponto úmido no suporte previamente seco em mufla para retirada de umidade. Para cada material, foram realizadas sucessivas impregnações, e as amostras eram então secas a 100 °C por pelo menos 2 horas.

Após impregnação, os materiais foram calcinados sob atmosfera inerte, em que 0,56 g de amostra são colocadas em um reator, e então aquecidas sob vazão de 100 mL min⁻¹ de N₂ partindo-se da temperatura ambiente até 350 °C, mantendo-se a temperatura final constante por 4 horas. A rampa utilizada foi de 5 °C min⁻¹ (XIONG *et al.*, 2011).

A nomenclatura dos diversos materiais preparados é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 Código das amostras.

Código	Amostra
SiO ₂	Sílica não porosa
SiO ₂ @pol	Sílica revestida por polímero
SiO ₂ @C-X	Sílica revestida por carbono com espessura X de camada
SiO ₂ @C-X_H ₂ O ₂	Sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio
5% Co/SiO ₂ @C-X	Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada calcinada a 350 °C em N ₂
5% Co/SiO ₂ @C-X_H ₂ O ₂	Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio calcinada a 350 °C em N ₂
5% Co/SiO ₂ @C-X-r	Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada reduzido a 300 °C em H ₂
5% Co/SiO ₂ @C-X_H ₂ O ₂ -r	Catalisador com 5% (m/m) de cobalto suportado em sílica revestida por carbono com espessura X de camada funcionalizada com peróxido de hidrogênio reduzido a 300 °C em H ₂

3.2.2 Caracterizações

3.2.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é um método de caracterização não destrutivo, empregado para obtenção de dados como impurezas da amostra, identificação da estrutura cristalina dos compostos presentes, determinação do tamanho do cristal, detecção e medida de defeitos no cristal, entre outros.

A utilização da técnica de difração de raios-X visou a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. O método do pó foi aplicado para a realização das

análises empregando-se um difratômetro modelo MINIFLEX (Rigaku) com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). A aquisição de dados foi realizada no intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ do ângulo de incidência da radiação, no modo contínuo, a uma taxa de $2^\circ/\text{min}$ com passos de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo. A interpretação dos difratogramas dos materiais foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com as fichas do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.2.2.2 Fisissorção de nitrogênio

Os valores de área específica e de volume e tamanho de poros dos materiais foram determinados utilizando-se a fisissorção de nitrogênio a -196°C em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2010 da Micromeritics. Anteriormente à análise de fisissorção, os materiais foram tratados sob vácuo a 200°C , por 14 horas, para a dessorção, principalmente de água adsorvida. Na determinação da área específica utilizou-se o método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller), e o volume e tamanho de poros foram analisados pelo método B.J.H. (*Brunnauer, Joyner and Hallenda*).

3.2.2.3 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica foi realizada com a finalidade de se avaliar a estabilidade das amostras em atmosfera oxidante. A queima do carbono em ar (presença de oxigênio) até uma temperatura próxima de 1000°C promove a remoção de todas as formas carbonáceas do material, sendo que o carbono amorfo possui temperatura de decomposição inferior ao carbono grafitico, permitindo assim determinar a pureza do material através do acompanhamento da perda de massa em função de uma taxa de aquecimento (FREIMAN *et al.*, 2008, SHANOV *et al.*, 2006).

Ao submeter a amostra a tratamentos químicos para criação de grupos funcionais em sua superfície, a estabilidade térmica pode ser afetada, levando a uma decomposição mais prematura do material (PENG *et al.*, 2006).

A análise foi realizada empregando-se um equipamento Rigaku TAS-100, dotado de um acessório TG 8110. As amostras foram submetidas a uma taxa de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob fluxo de uma mistura 20% (v/v) O_2/N_2 (100 mL min^{-1}). A massa de amostra empregada nas análises foi de 3,832 mg para o catalisador $\text{SiO}_2@\text{C}-20$, 5,102 mg para $\text{SiO}_2@\text{C}-30$, 3,013 mg para $\text{SiO}_2@\text{C}-20_{\text{H}_2\text{O}_2}$ e 3,178 mg para $\text{SiO}_2@\text{C}-30_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

3.2.2.4 Redução à temperatura programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi utilizada com a finalidade de se verificar o comportamento dos suportes quando na presença de uma atmosfera redutora (H_2), bem como determinar a temperatura de redução para ativação do cobalto.

As amostras (0,1 g) previamente depositadas em um reator tubular em U de quartzo foram submetidas a um pré-tratamento a 150°C por uma hora com hélio puro (50 mL min^{-1}) utilizando-se uma rampa de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, com o intuito de remover, principalmente, água. Após o pré-tratamento, o material foi resfriado até temperatura ambiente sob corrente de He e, então, foi passada uma corrente de H_2 (100 mL min^{-1}). A temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de aquecimento de $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente até $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) acompanhando os sinais relativos aos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH_4), 17 e 18 (H_2O), 28 (CO), 30 (NO), 32 (O_2), 44 (CO_2) e 46 (NO_2) em um computador acoplado ao espectrômetro.

3.2.2.5 Temperatura programada com hélio (TPHe)

Foi realizado um teste com o suporte de sílica revestida por carbono para verificar a possível existência de grupamentos superficiais na camada de carbono. A amostra (0,1 g) previamente depositada em um reator tubular em U foi submetida a um tratamento em He (100 mL min^{-1}) e a temperatura do sistema foi elevada a uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo-se da temperatura ambiente até 1000°C . Os gases efluentes do reator foram monitorados continuamente em um espectrômetro de massas quadrupolar (Balzers, PRISMA) acompanhando os sinais relativos aos íons $m/z = 2$ (H_2), 4 (He), 12 (C), 15 e 16 (CH_4), 17 e 18 (H_2O), 28 (CO), 30 (NO), 32 (O_2), 44 (CO_2) e 46 (NO_2) em um computador acoplado ao espectrômetro.

3.2.2.6 Microscopia Eletrônica

A análise da morfologia das esferas de sílica foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) na COPPE, enquanto a morfologia e a espessura das diferentes camadas de carbono dos suportes foram analisadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) no Instituto Nacional de Tecnologia - INT. O mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) foi realizado para verificar os percentuais de carbono, silício, oxigênio e cobalto dos catalisadores, tendo sido também efetuado no INT.

A análise da morfologia das nanoesferas de sílica e dos suportes foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo (MEV). Para isso, depositou-se a amostra, na forma de pó, sobre um porta amostras utilizando fita adesiva de dupla face de carbono para sua fixação. As análises foram efetuadas em um microscópio da FEI Company modelo Quanta 400, cuja tensão máxima de operação foi de 30 kV e com resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo em elétrons secundários (SE). A tensão empregada para a maioria das análises foi de 30 kV sendo as imagens geradas por um detector de elétrons secundários, sendo essas adquiridas com ampliações que variam de 500 a 800000 vezes. Detalhes das condições de operação, como por exemplo, distância de trabalho (WD), tamanho de “spot” e ordem de ampliação das imagens estão disponíveis nas micrografias.

Para as caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) e mapeamento por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS), foram preparadas suspensões, cada uma composta pelo material a ser analisado, disperso em etanol com o uso de ultrassom. Duas gotas do sobrenadante foram então gotejadas em uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono perfurado. Foi utilizado um suporte específico acoplado ao estágio do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para suportar as amostras preparadas na grade de cobre convencionalmente utilizada em microscopia eletrônica de transmissão (MET). As análises de MET foram realizadas em um microscópio com emissão de campo (FEG) modelo Helios Nanolab Dual Beam G3

CX da FEI, operando na faixa de 30 kV. Apesar da resolução mais baixa em comparação com o MET convencional em tensões típicas (80-200 kV), o STEM no microscópio de varredura oferece um melhor contraste e evita aberrações cromáticas acarretadas pelas lentes projetoras. Este microscópio está equipado com um detector abaixo da amostra que possibilita a análise dos feixes transmitidos através de três modos: *annular bright field* (STEM-BF), *annular dark field* (STEM-DF) e *high angular annular dark field* (STEM-HAADF).

3.2.2.7 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica usualmente empregada na caracterização de compostos contendo carbono fornecendo informações vibracionais e cristalográficas, além de investigar o grau de grafitação e defeitos na superfície do carbono (DRESSELHAUS *et al.*, 2010, LEONG *et al.*, 2016).

A presença da banda D é associada a possíveis defeitos ou a presença de carbono amorfo. A razão de intensidade da banda D para a G, I_D/I_G , está relacionada ao grau de desordem, onde um valor menor implica menos desordem, e conseqüentemente, um maior grau de grafitação (WANG *et al.*, 2014).

A relação I_D/I_G pode ser modificada quando há um tratamento com agentes químicos que oxidem o carbono, uma vez que estes promovem a quebra na estrutura, levando ao aumento do grau de desordem, refletido no aumento da intensidade da banda D e redução da intensidade da banda G (STOBINSKI *et al.*, 2010).

Para a obtenção dos espectros, utilizou-se um espectrômetro Raman Jobin Yvon, modelo HR-UV 800, equipado com um detector CCD (charge coupled device) resfriado a -70 °C. A amostra é submetida a um laser de He-Ne com excitação de 632 nm. A amostra é submetida a uma potência de pelo menos 3 mW. A análise de cada amostra foi realizada obtendo-se espectros em três regiões distintas da amostra para, dessa forma, se avaliar, através da relação entre as intensidades das bandas D e G, o grau de grafitação médio do material e, portanto, a sua qualidade.

3.2.3 Avaliação catalítica

Os testes de avaliação catalítica foram realizados em uma unidade montada para testes de alta pressão. A unidade é equipada com controlador de vazão mássica de 5 canais (Controlador PID e válvulas *Bronkhorst*), um reator de leito fixo vertical, um forno com programador de temperatura e linhas aquecidas e monitoradas por termopares. A unidade é acoplada, em linha, a um cromatógrafo a gás (GC) Shimadzu 2010, dotado de detectores BID (*barrier ionization discharge detector*) e FID (detector de ionização de chama) para análise dos produtos de reação, e um computador para aquisição de dados, conforme observado na Figura 3.2.

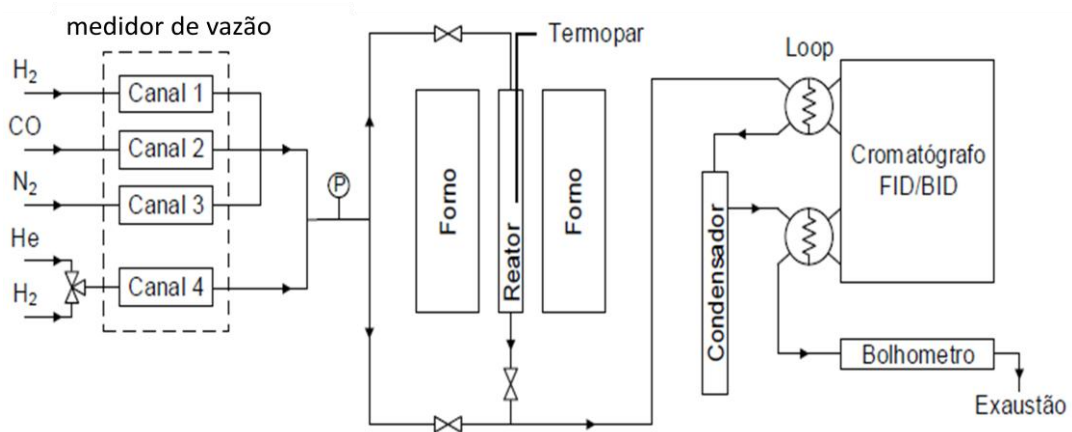


Figura 3.2 Unidade experimental utilizada para os testes catalíticos.

A conversão de CO foi calculada empregando-se medidas contínuas, utilizando-se o detector BID e N₂ como padrão interno utilizando uma coluna capilar de peneira molecular 5 Å. O acompanhamento da formação de produtos foi realizado após 22 horas de reação analisando-se a corrente efluente do reator no detector de ionização de chama utilizando-se uma coluna capilar CP Sil 5 CB.

A conversão de CO (X_{CO}) foi calculada a partir da razão entre as frações molares de CO e N₂ na mistura reacional antes do início da reação ($y_{CO}^0/y_{N_2}^0$) e durante a reação na n-ésima injeção ($y_{CO}^n/y_{N_2}^n$), de acordo com a Equação (1).

$$X_{CO} = \frac{\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0} - \frac{y_{CO}^n}{y_{N_2}^n}}{\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0}} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\frac{y_{\text{CO}}^0}{y_{\text{N}_2}^0} = \frac{A_{\text{CO}}^0 / f_{\text{CO}}}{A_{\text{N}_2}^0 / f_{\text{N}_2}}$$

Equação (2)

$$\frac{y_{\text{CO}}^n}{y_{\text{N}_2}^n} = \frac{A_{\text{CO}}^n / f_{\text{CO}}}{A_{\text{N}_2}^n / f_{\text{N}_2}}$$

Equação (3)

Onde:

A_{CO}^0 : área obtida no cromatograma para o CO antes do início da reação;

$A_{\text{N}_2}^0$: área obtida no cromatograma para o N₂ antes do início da reação;

A_{CO}^n : área obtida no cromatograma para o CO durante a reação na n-ésima injeção;

$A_{\text{N}_2}^n$: área obtida no cromatograma para o N₂ durante a reação na n-ésima injeção;

f_{CO} : fator de resposta para o CO

f_{N_2} : fator de resposta para o N₂

A partir da porcentagem mássica (w_i) dos componentes na n-ésima injeção, foi obtida a distribuição de produtos (S_i), pelas Equações (4) e (5).

$$w_i = \frac{A_i^n / f_i}{\sum_{i=1}^k (A_i^n / f_i)} \times 100$$

Equação (4)

$$S_i = \frac{w_i \times i / \text{MM}_i}{\sum_{i=1}^k (w_i \times i / \text{MM}_i)} \times 100$$

Equação (5)

Onde:

i: número de átomos de carbono do componente;

A_i^n : área obtida no cromatograma para o componente na n-ésima injeção;

f_i : fator de resposta do componente;

MM_i : massa molar do componente na forma de alcano.

A ativação dos catalisadores foi realizada *in situ* seguindo o seguinte procedimento:

- Taxa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $300\text{ }^\circ\text{C}$, a uma vazão de H_2 de 50 mL min^{-1} por 10 h;
- Após a redução o sistema foi resfriado até $210\text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de H_2 ;
- Ao atingir a temperatura de $210\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra foi limpa, sob atmosfera inerte (He , 50 mL min^{-1}) por 30 min.

Após a redução, o reator foi colocado em *by-pass* para análise da mistura reacional antes do início da reação e obtenção dos valores para A_{CO}^0 e $A_{\text{N}_2}^0$ a partir dos cromatogramas gerados.

A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida por 22 horas a pressão de 20 atm, temperatura de $210\text{ }^\circ\text{C}$, vazão de $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$: 20 mL min^{-1} e razão $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$. A composição volumétrica da mistura reacional $\text{CO}/\text{H}_2/\text{N}_2$ era 30/60/10.

Foram obtidos os valores para A_{CO}^n e $A_{\text{N}_2}^n$ após as análises da conversão de CO a cada 2 horas, e os valores os valores para A_i^n , através do perfil de formação de produtos após 22 horas. Os testes foram realizados em baixa conversão de forma a ser válida a aproximação de um reator diferencial.

Um esquema da avaliação catalítica pode ser encontrado na Figura 3.3.

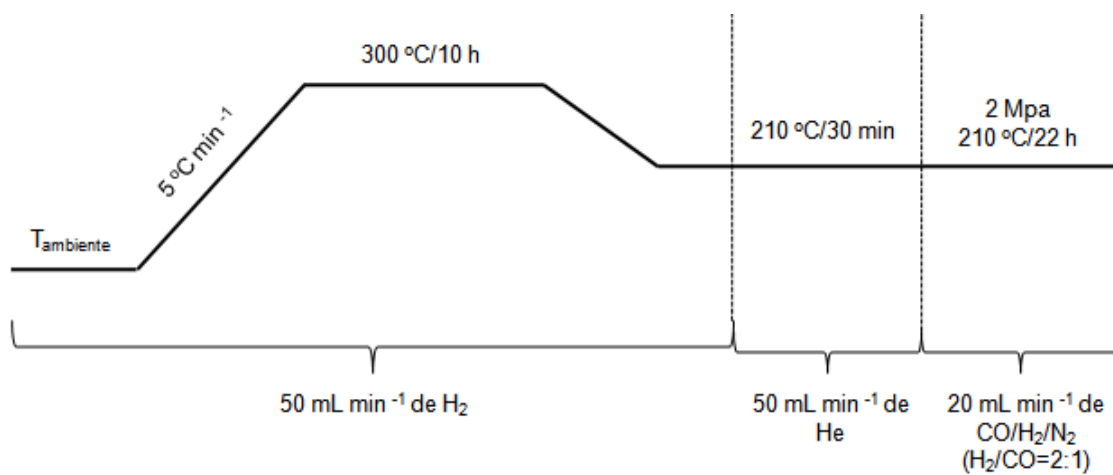


Figura 3.3 Esquema da avaliação catalítica na reação de Fischer-Tropsch.

4.RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos suportes

4.1.1 Fisissorção de nitrogênio

Os valores de área específica (S_g), diâmetro médio de poros (D_p), volume de poros (V_p) e volume de mesoporos ($V_{\text{mesoporos}}$) das esferas de sílica e $\text{SiO}_2@C$ carbonizados a 600 °C com rampa de 1°C min⁻¹ encontram-se listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 600 °C com rampa de 1°C min⁻¹.

Amostra	S_g (m ² g ⁻¹)	D_p (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{mesoporos}}$ (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂	10	24,4	0,03	0,02
SiO ₂ @C-7	83	5,3	0,07	0,05
SiO ₂ @C-20	118	5,0	0,07	0,04
SiO ₂ @C-90	238	5,8	0,16	0,10

A sílica apresentou um valor de área específica compatível com o apresentado pela sílica produzida por LIU *et al.* (2015), de 14 m²g⁻¹. O diâmetro médio de poros apresentado corresponde ao espaço entre as esferas, uma vez que a amostra é não porosa.

A amostra SiO₂@C-90 apresentou área específica inferior às esferas ocas de carbono reportadas por LIU *et al.* (2015), o que era esperado, uma vez que para a formação de HCS é necessário um ataque ácido para a retirada da sílica, e a área obtida deve ter sido calculada a partir da soma das superfícies interna e externa das esferas. Ao mesmo tempo, os valores encontrados tanto para área específica como para volume de poros para as esferas de carbono produzidas por XIONG *et al.* (2011) foram consideravelmente menores que os da SiO₂@C-90.

Ao utilizar o processo de carbonização realizado por LIU *et al.* (2015) para as amostras de SiO₂@C-7, SiO₂@C-20 e SiO₂@C-90, em que as esferas de SiO₂@polímero foram aquecidas sob atmosfera de N₂ (W/F=0,0056 g min mL⁻¹), a 600 °C por 3 horas (taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹), observou-se isotermas de adsorção características de mesoporos para as amostras SiO₂@C-20 e SiO₂@C-90, e uma curva de adsorção característica de materiais não porosos para a amostra SiO₂@C-7, sendo que ambos os materiais apresentaram diâmetro médio de poros inferior ao desejado para incorporar o cobalto, que deve ter um diâmetro de partícula em torno de 6-10 nm (SWART, 2008). As isotermas podem ser visualizadas na Figura 4.1.

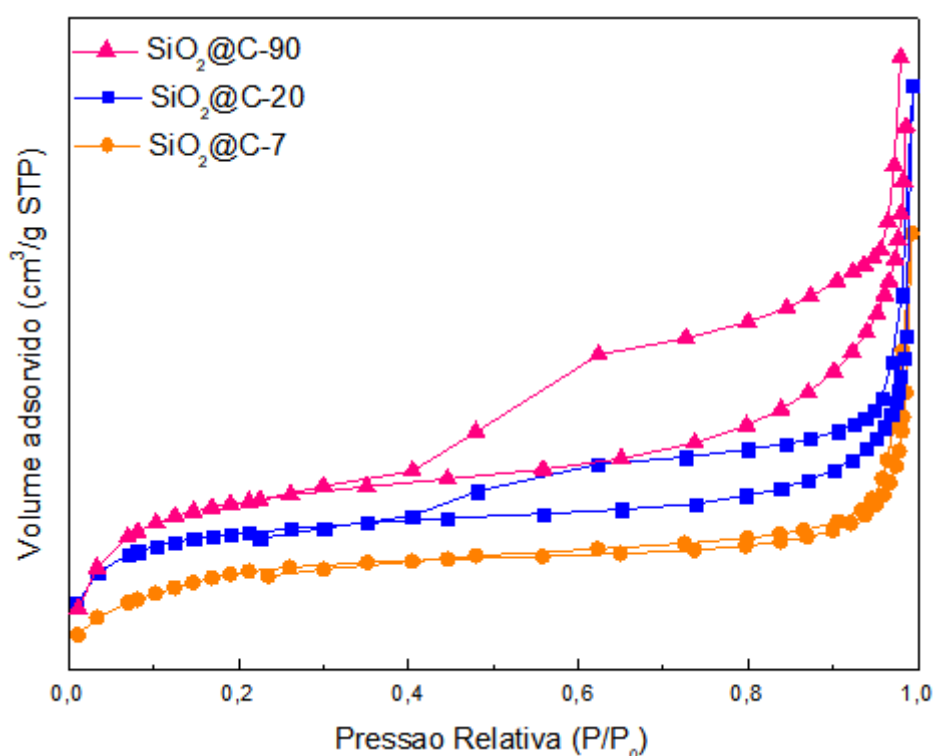


Figura 4.1 Isotermas de adsorção dos suportes SiO₂@C-7, SiO₂@C-20 e SiO₂@C-90 carbonizados a 600 °C com rampa de 1°C min⁻¹.

Segundo INAGAKI *et al.* (2008), caso seja desejada a obtenção de um polímero não poroso, a carbonização deste deve ser lenta para garantir a contração dos produtos carbonáceos formados da pirólise do precursor no início da carbonização. Para a produção de poros, essa carbonização deve ser rápida, provocando aberturas na camada de carbono.

Em estudos realizados por MANOCHA (2003), a microestrutura básica do carbono com microporosidade é formada em torno de 500 °C. Alguns destes poros são bloqueados pelos produtos de alcatrão formados durante a pirólise e podem aparecer somente quando é realizado o tratamento térmico adicional em torno de 800 °C. Os tratamentos térmicos adicionais em temperaturas superiores a 1000 °C normalmente levam ao endurecimento da estrutura de carbono devido ao alinhamento parcial dos planos grafíticos e diminuição da porosidade. Portanto, a temperatura de 600 °C utilizada por LIU *et al.* (2015) não deve ter sido suficiente para desbloquear os poros formados, que deveriam ter diâmetro superior a 10 nm para incorporarem as partículas de cobalto, cujo tamanho para uma boa atividade na reação de Fischer-Tropsch seria entre 6 a 10 nm (SWART, 2008).

Assim, para obter materiais mesoporosos e com diâmetro de poros superior a 10 nm, elevou-se a temperatura de carbonização das esferas de SiO₂@polímero para 800 °C por 3 horas e a taxa de aquecimento para 5°C min⁻¹, sob vazão de N₂ (W/F=0,0056 g min mL⁻¹). As amostras testadas foram as de espessura de camada de carbono de 7 e 20 nm. A amostra de espessura de 90 nm não foi mais utilizada por motivos que serão explicados na próxima seção de discussão dos resultados de microscopia.

Os valores de área específica (S_g), diâmetro médio de poros (D_p), volume de poros (V_p) e volume de mesoporos ($V_{\text{mesoporos}}$) das esferas de SiO₂@C carbonizados a 800 °C com rampa de 5°C min⁻¹ encontram-se listados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 5°C min⁻¹.

Amostra	S_g (m ² g ⁻¹)	D_p (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{mesoporos}}$ (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂ @C-7	70	9,4	0,07	0,06
SiO ₂ @C-20	81	17,5	0,07	0,04

As isotermas das duas amostras podem ser visualizadas na Figura 4.2.

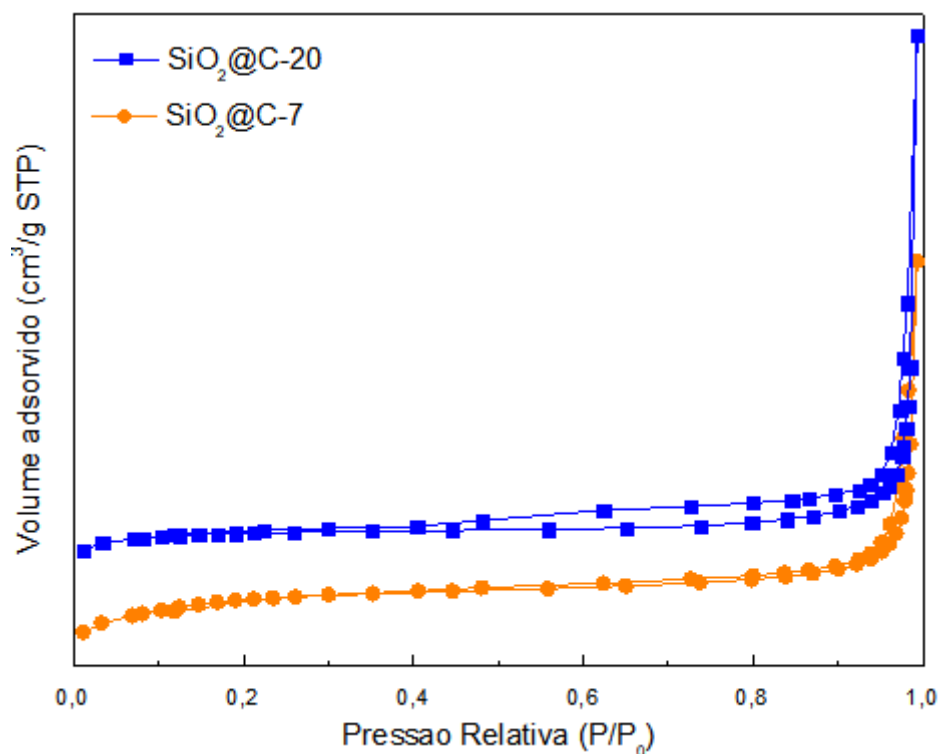


Figura 4.2 Isotermas de adsorção dos suportes SiO₂@C-7 e SiO₂@C-20 carbonizados a 800 °C com rampa de 5°C min⁻¹.

Através das análises de fisissorção de N₂, observou-se que a carbonização das amostras a 800 °C conduziram à formação de diâmetro de poros maiores se comparados aos suportes carbonizados a 600 °C, o que pode ter ocorrido porque um aumento da temperatura provocou um colapso dos poros.

A isoterma da amostra SiO₂@C-7 mostrou que o suporte continua não poroso, entretanto pode-se observar uma leve histerese para a amostra SiO₂@C-20. Com isso, decidiu-se descartar o uso do SiO₂@C-7, além de se testar uma rampa de 3 °C min⁻¹ para o processo de carbonização, de forma a verificar se uma taxa de aquecimento menor geraria uma curva de histerese mais satisfatória. Como ambas as amostras de 7 nm e de 90 nm não serviriam mais para os propósitos do presente trabalho, foi produzido um suporte com camada de carbono de 30 nm de espessura. Também foram gerados os suportes funcionalizados para cada espessura de camada utilizada. Assim, foram obtidos resultados satisfatórios para os suportes SiO₂@C-20, SiO₂@C-30, SiO₂@C-20_H₂O₂ e SiO₂@C-30_H₂O₂. As isotermas de adsorção são apresentadas na Figura 4.3.

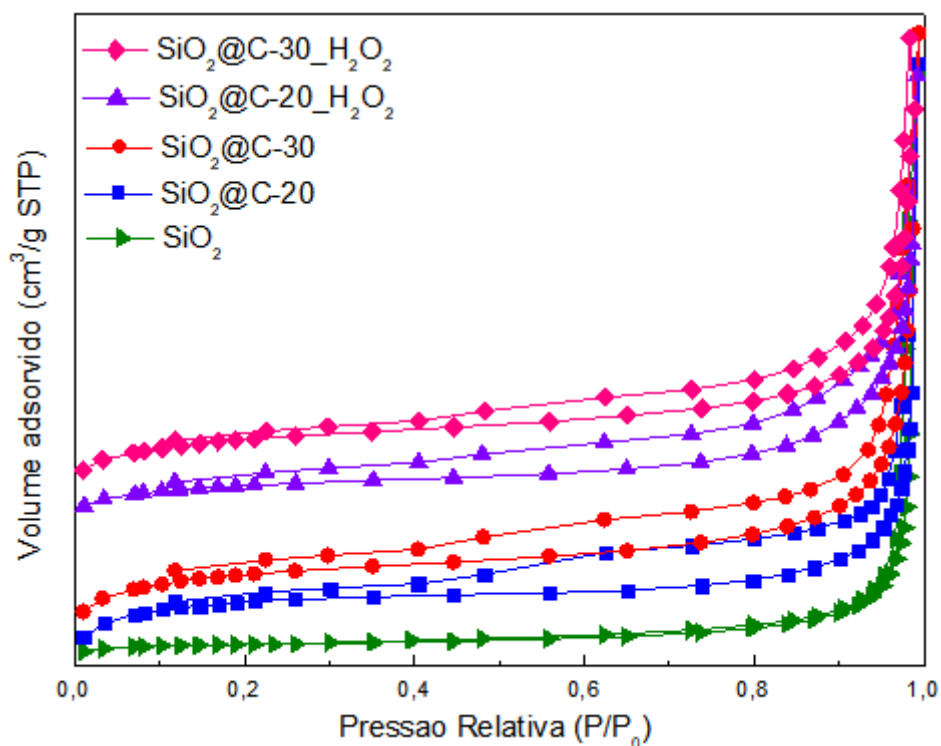


Figura 4.3 Isotermas de adsorção dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min⁻¹.

Pode-se observar que a curva de adsorção da sílica é do tipo III, característica de materiais não porosos. Já as demais isotermas apresentam curva de histerese, típicas de materiais mesoporosos e, portanto, classificadas como tipo IV.

Os valores de área específica (S_g), diâmetro médio de poros (D_p), volume de poros (V_p) e volume de mesoporos ($V_{\text{mesoporos}}$) das esferas de $\text{SiO}_2@C$ carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min⁻¹ encontram-se listados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min⁻¹.

Amostra	S_g (m ² g ⁻¹)	D_p (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{mesoporos}}$ (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂ @C-20	86	11,0	0,06	0,04
SiO ₂ @C-30	109	14,0	0,10	0,09
SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	85	9,5	0,07	0,05
SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	113	16,0	0,12	0,09

Portanto, as amostras utilizadas para o teste catalítico foram as carbonizadas a 800 °C com rampa de 3 °C min⁻¹. Somente foi indicada a temperatura e rampa de carbonização caso sejam diferentes.

4.1.2 Microscopia Eletrônica

A Figura 4.4 apresenta as micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras SiO₂ e SiO₂@C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹.

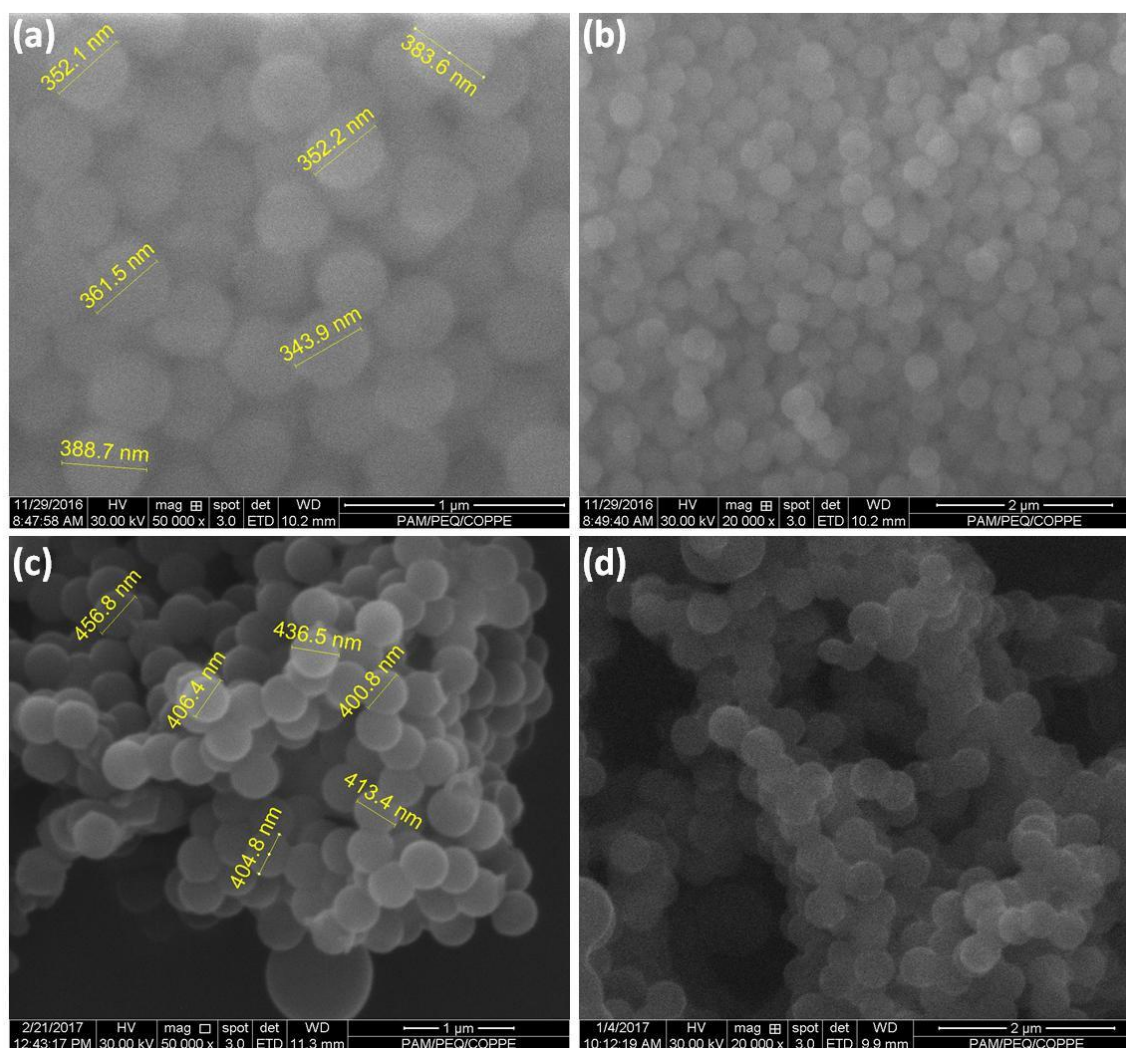


Figura 4.4 Micrografias de microscopia eletrônica de varredura em diferentes ampliações dos suportes, em que (a) SiO₂, 50 000 x, (b) SiO₂, 20 000 x, (c) SiO₂@C-90, 50 000 x e (d) SiO₂@C-90, 20 000 x.

A partir das análises, nota-se que as esferas de sílica apresentaram o tamanho esperado segundo o preparo realizado por LIU *et al.* (2015), entretanto, a camada de carbono se apresenta mais fina que a prevista, uma vez que as esferas deveriam estar com tamanho aproximado de 520 nm. Observou-se que a quantidade de precursores de carbono utilizada era menor que a necessária para formar camada de 90 nm, e as quantidades de CTAB e resorcinol elevadas, o que provavelmente levou à nucleação do resorcinol e à formação de micelas de surfactante, gerando assim esferas de carbono.

A análise MET não conseguiu identificar a sílica e o carbono separadamente, e somente com a técnica STEM foi possível verificar a real espessura da camada de carbono, conforme pôde ser visualizado nas Figuras 4.5 e 4.6.

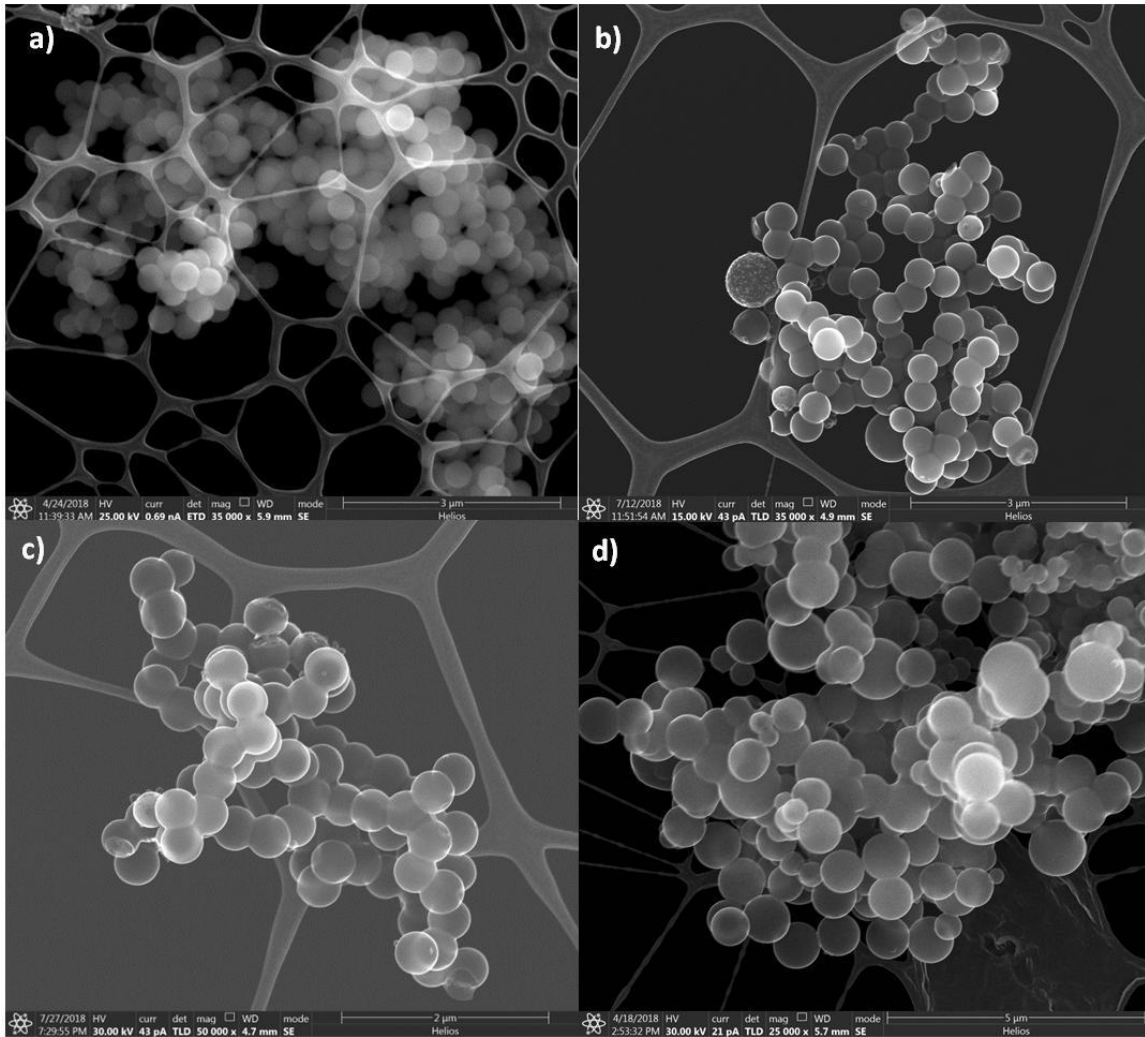


Figura 4.5 Imagem de microscopia eletrônica de transmissão em diferentes ampliações dos suportes, em que (a) SiO₂@C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹, 35 000 x, (b) SiO₂@C-20, 35 000 x, (c) SiO₂@C-30, 50 000 x e (d) SiO₂@C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹, 25 000 x.

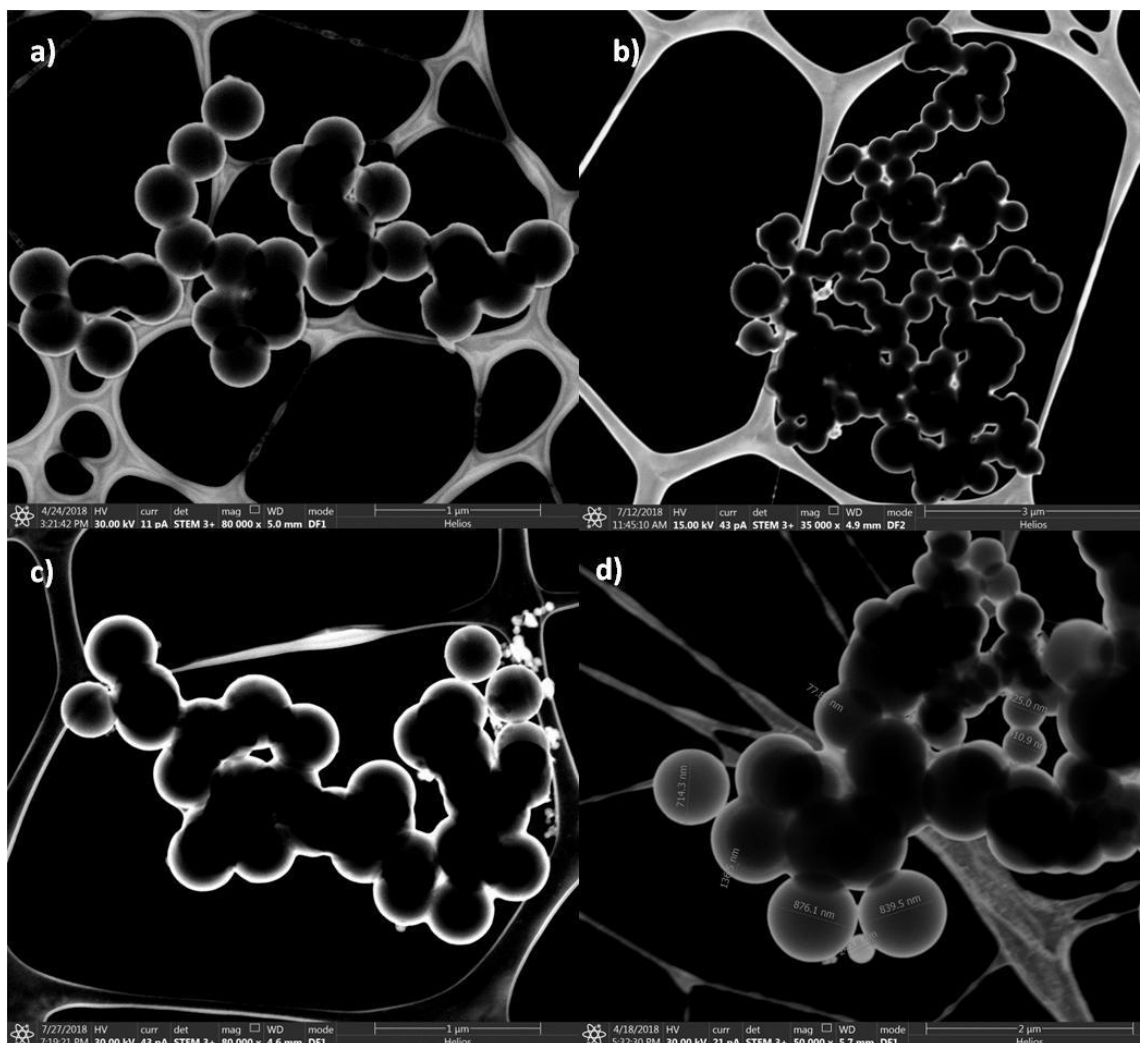


Figura 4.6 Imagem STEM , em que (a) $\text{SiO}_2\text{@C-7}$ carbonizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $80\ 000\ \times$, (b) $\text{SiO}_2\text{@C-20}$, $35\ 000\ \times$, (c) $\text{SiO}_2\text{@C-30}$, $80\ 000\ \times$ e (d) $\text{SiO}_2\text{@C-90}$ carbonizada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ com rampa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, $50\ 000\ \times$.

Através do STEM foi possível gerar histogramas para os tamanhos das esferas e das espessuras das camadas de carbono. Como a amostra $\text{SiO}_2\text{@C-7}$ não possui tamanho de poros adequado para este trabalho, e a amostra $\text{SiO}_2\text{@C-90}$ não tem uma distribuição uniforme do tamanho das esferas devido à formação de esferas soltas de carbono indesejadas, estes dois suportes não foram utilizados para a reação, servindo somente para alguns testes de caracterização. Os histogramas dos suportes não utilizados para o teste catalítico podem ser observados na Figura 4.7, enquanto os que foram utilizados na reação podem ser observados na Figura 4.8.

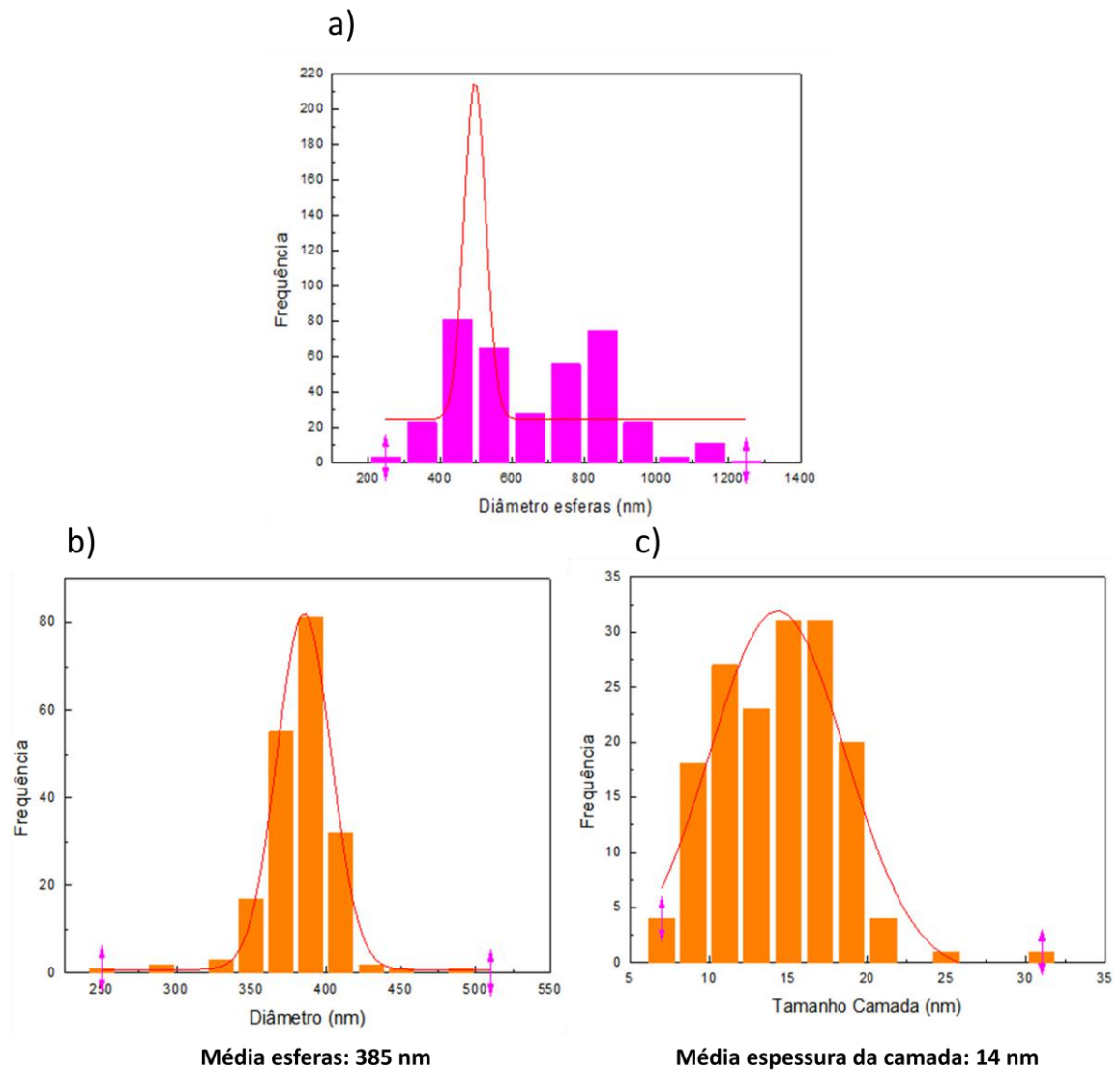


Figura 4.7 (a) Diâmetro das esferas de SiO₂@C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹, (b) Diâmetro das esferas de SiO₂@C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹, (c) Espessura das camadas de SiO₂@C-7 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹.

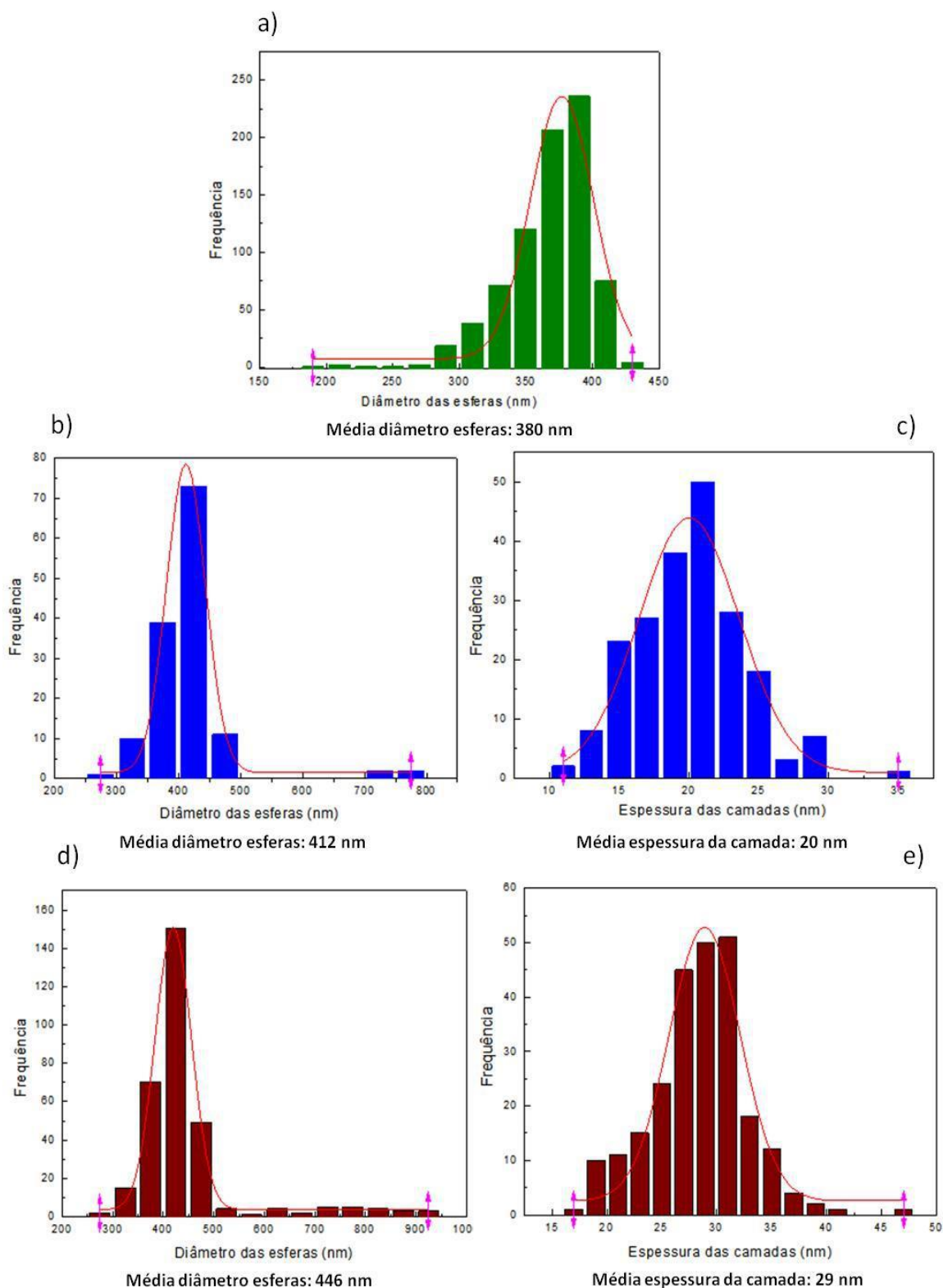


Figura 4.8 (a) Diâmetro das esferas de SiO₂, (b) Diâmetro das esferas de SiO₂@C-20, (c) Espessura das camadas de SiO₂@C-20, (d) Diâmetro das esferas de SiO₂@C-30, (e) Espessura das camadas de SiO₂@C-30.

O EDS também permitiu confirmar as espessuras de camadas obtidas para as amostras $\text{SiO}_2\text{@C-20}$ e $\text{SiO}_2\text{@C-30}$, uma vez que se assemelha aos percentuais mássicos de carbono calculados para cada espessura de camada de carbono, conforme demonstrado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 Comparação entre percentual mássico de carbono calculado e obtido por EDS para 1 esfera.

Amostra	Percentual mássico de carbono calculado para 1 esfera	Percentual mássico de carbono obtido por EDS
$\text{SiO}_2\text{@C-20}$	20,7	22,2
$\text{SiO}_2\text{@C-30}$	26,9	26,5

4.1.3 Difração de raios X (DRX)

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de raios X da sílica e $\text{SiO}_2\text{@C-X}$.

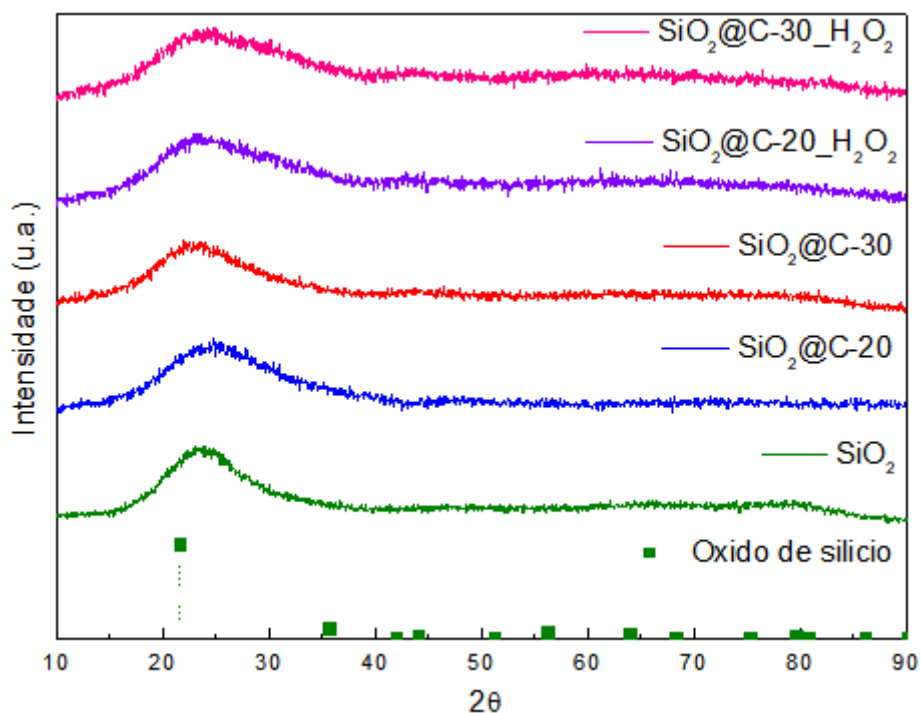


Figura 4.9 Difratograma de raios X dos suportes.

Os picos referentes à SiO_2 aparecem somente em $2\theta = 24^\circ$, o que está em conformidade com estudos realizados por GHOLAMI *et al.* (2013). Como o difratograma não apresentou diferença entre a sílica e as esferas revestidas por carbono, conclui-se que a camada de carbono formada é amorfa ou que o tamanho do cristalito é pequeno, a ponto de não ser detectado. Além disso, os difratogramas atestaram a pureza das amostras, uma vez que não apareceu nenhum pico referente a outras fases cristalinas.

4.1.4 Análise termogravimétrica (ATG)

Os termogramas e as derivadas das curvas de perda de massa obtidos para os diferentes suportes de $\text{SiO}_2@\text{C}-\text{X}$ são apresentados nas Figuras 4.10 à 4.13, enquanto a Tabela 4.5 reporta a perda de massa de cada amostra e sua respectiva temperatura máxima de perda de massa.

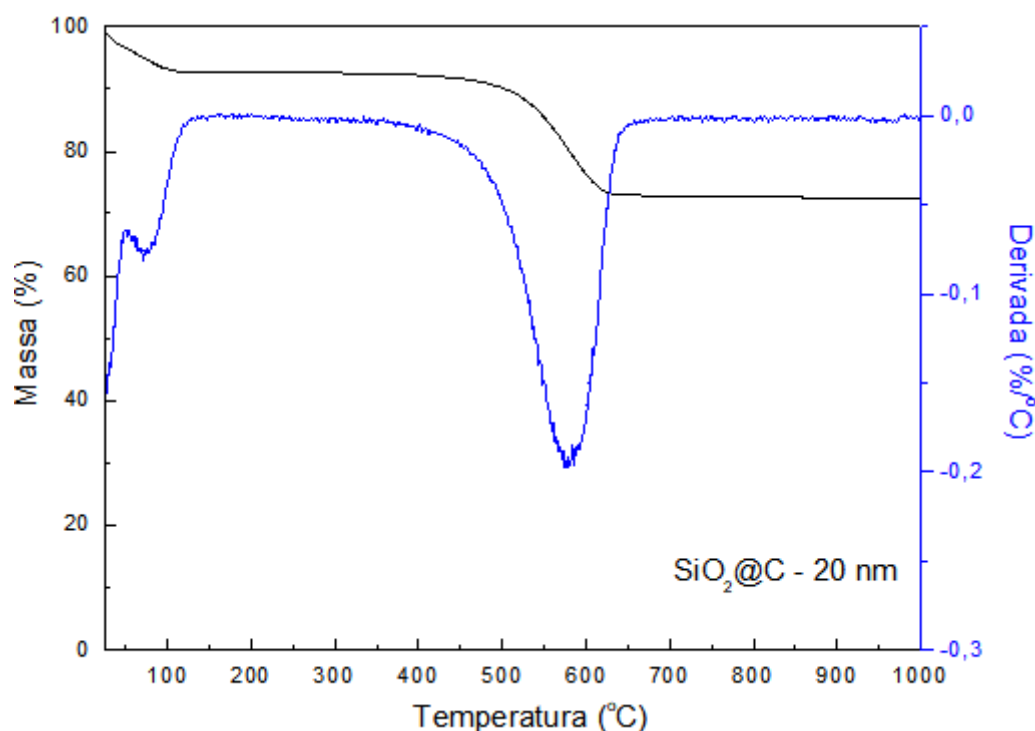


Figura 4.10 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra $\text{SiO}_2@\text{C}$ -20.

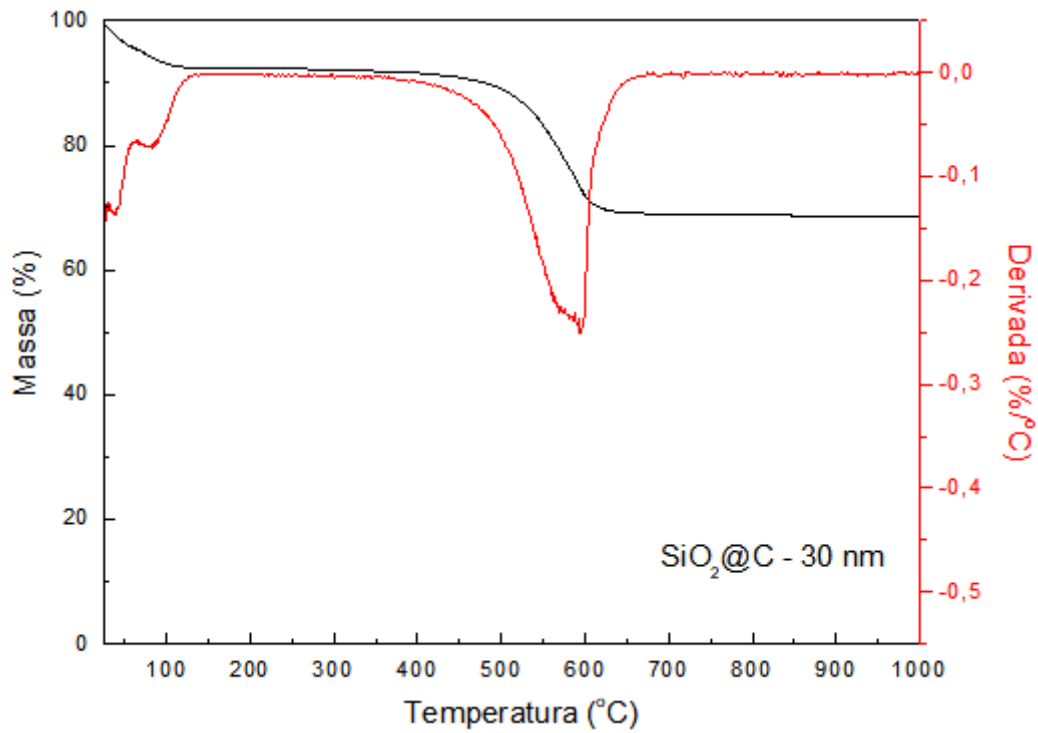


Figura 4.11 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra $\text{SiO}_2@\text{C}-30$.

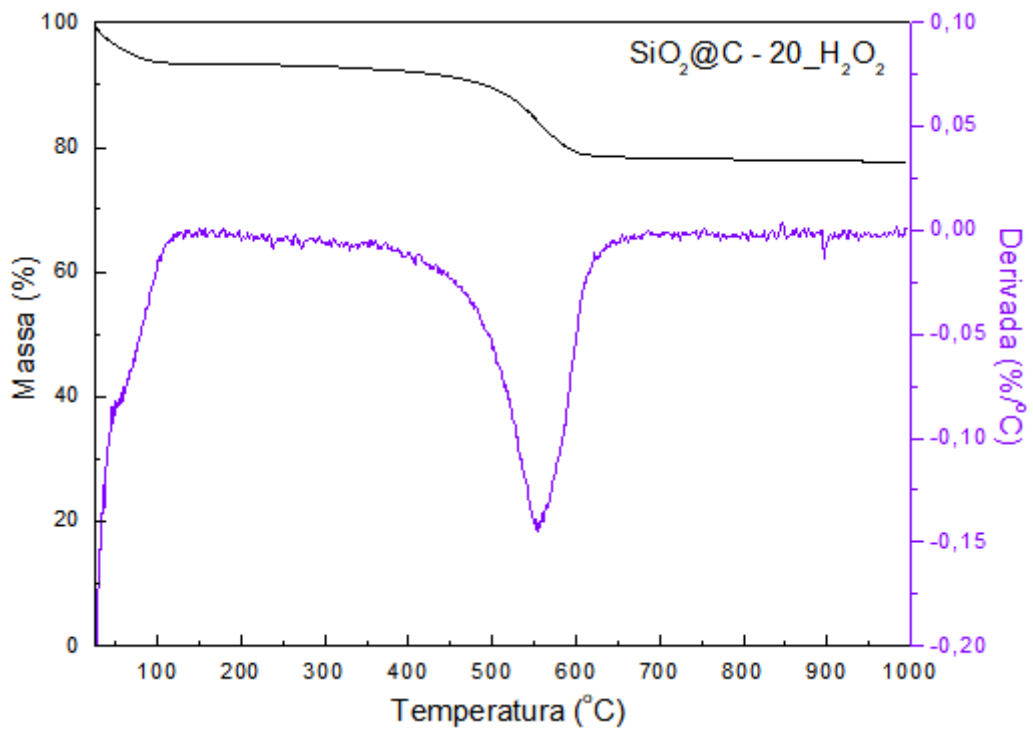


Figura 4.12 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra $\text{SiO}_2@\text{C}-20_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

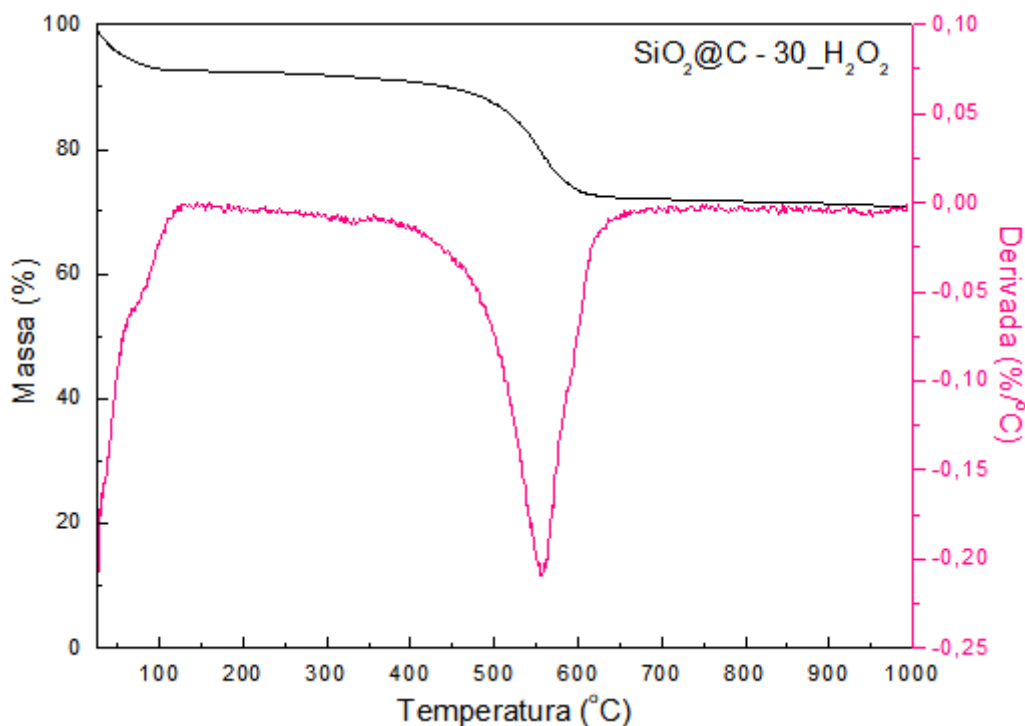


Figura 4.13 Termograma e curva da derivada de perda de massa da amostra SiO₂@C-30_H₂O₂.

Tabela 4.5 Porcentagem de perda de massa e temperatura máxima de decomposição dos suportes.

Amostra	Temperatura máxima de decomposição (°C)	Perda de massa (%)	Percentual mássico de carbono obtido por EDS
SiO ₂ @C-20	574	22,4	22,2
SiO ₂ @C-30	589	26,4	26,5
SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	554	17,1	-
SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	557	23,7	-

Onde “-“ significa que não foi realizado.

A análise dos resultados de termogravimetria mostra que os valores encontrados estão de acordo com o EDS realizado para as amostras SiO₂@C-20 e SiO₂@C-30, e a perda de massa de carbono aumenta com o aumento da espessura da camada de carbono, o que era esperado. A primeira queda no percentual de massa ocorre devido à

perda de umidade das amostras, que não foi contabilizado para cálculo do percentual. Nenhuma perda de massa é total, pois a sílica que compõe o interior das esferas é resistente às condições desta análise.

A análise da curva da derivada da perda de massa permite concluir que há a presença de carbono amorfo, uma vez que a combustão deste começa em cerca de 250 °C e se completa em torno de 500 °C, enquanto a combustão do carbono grafítico começa em torno de 600 °C e se completa por volta de 800 °C (CHEN *et al.*, 2014). Para todas as amostras analisadas, a combustão se inicia em aproximadamente 400 °C. Esta diferença se dá pela presença de impurezas como hidrocarbonetos e grupamentos superficiais oxigenados no carbono amorfo, que não estão presentes no grafite. Estes compostos se decompõem e degradam em temperaturas mais baixas (PENG *et al.*, 2006). O tratamento oxidativo com o peróxido contribuiu para criar mais grupamentos superficiais, promovendo uma redução da temperatura de decomposição das amostras. Os resultados estão de acordo com a análise de DRX, que mostrou que o carbono dos suportes era amorfo.

Quanto maior a camada de carbono, maior foi a temperatura de decomposição, o que deve indicar uma maior concentração de grupamentos superficiais nas amostras de espessura mais fina, uma vez que o aumento da concentração destes grupamentos promove uma redução da temperatura de decomposição.

4.1.5 Redução à temperatura programada (TPR)

A técnica de TPR foi empregada com o objetivo de investigar se nas temperaturas comumente empregadas durante a reação de Fischer-Tropsch (210 °C) e nas temperaturas de redução do óxido para partícula metálica, o hidrogênio pode reagir com os suportes empregados, segundo $\text{SiO}_2\text{@C-X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ (reação de metanação) conduzindo, desta forma, a uma destruição da camada de carbono, um fato altamente indesejável.

Os perfis de formação de H₂O, CH₄, CO, CO₂ e NO observados durante o TPR da amostra SiO₂@C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹ são apresentados na Figura 4.14. Fica claro que o material apresenta uma elevada resistência

à hidrogenação já que a formação de metano somente ocorre em temperaturas superiores a 600 °C, conforme Figura 4.14 (b).

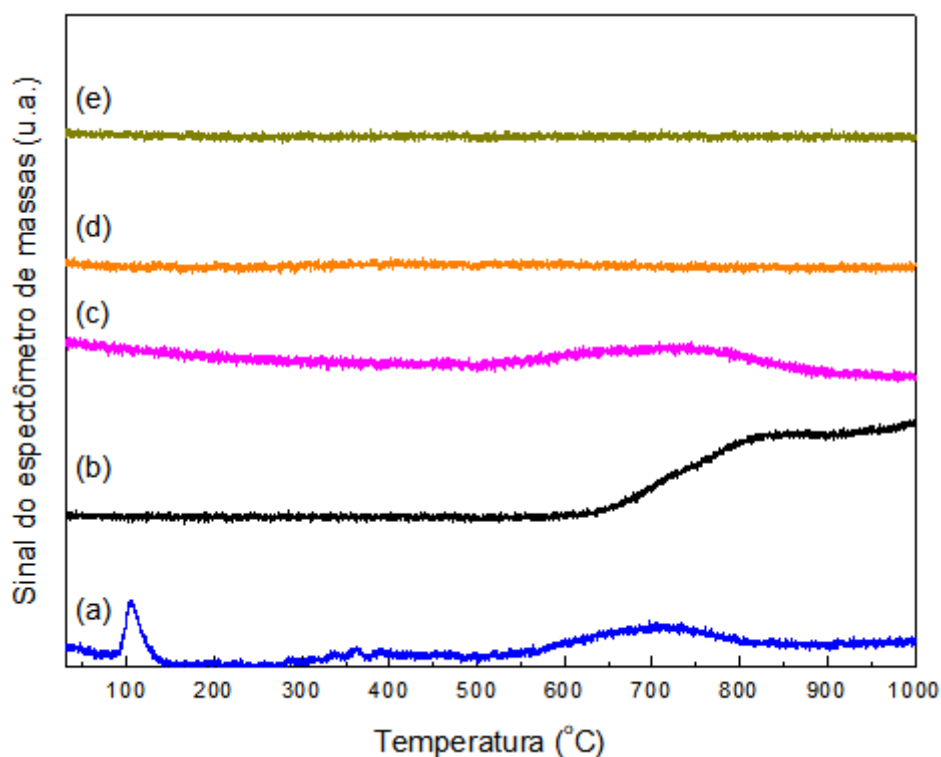


Figura 4.14 Perfis de formação de (a) H₂O, (b) CH₄, (c) CO, (d) CO₂ e (e) NO observados durante o TPR da amostra SiO₂@C-90.

O sinal de água apresentado em cerca de 100 °C se dá pela perda de umidade da amostra, que neste caso foi seca apenas em mufla, e não com a passagem de inerte.

A partir de 600 °C, observa-se a formação de pequena quantidade de CO, o que pode estar relacionado à decomposição de grupamentos superficiais presentes, vindo dos precursores de carbono. A Figura 4.15 mostra os diferentes grupos oxigenados e nitrogenados que podem estar presentes na superfície de um material de carbono.

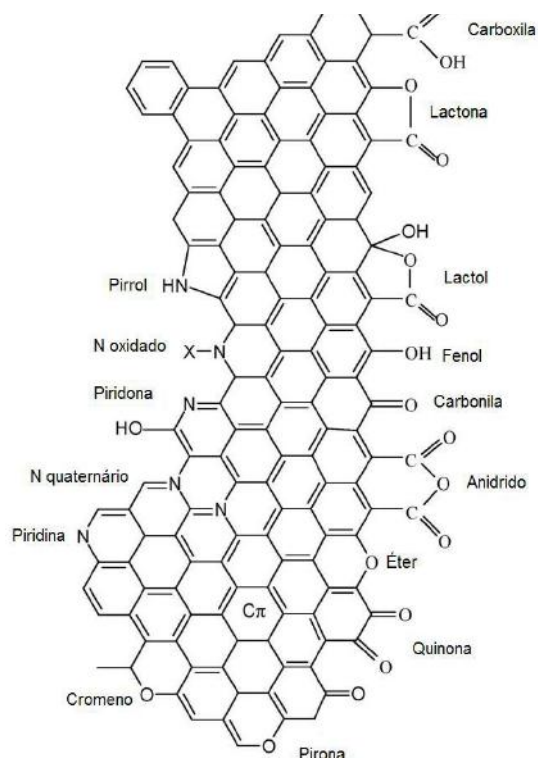


Figura 4.15 Grupos oxigenados e nitrogenados existentes na superfície do carbono Ref.: adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010.

A temperatura observada de saída de CO pode ser atribuída à decomposição de grupos fenóis no suporte, que podem estar presentes devido ao precursor resorcinol. A Figura 4.16 ilustra o perfil de formação do CO devido à decomposição de grupamentos funcionais oxigenados.

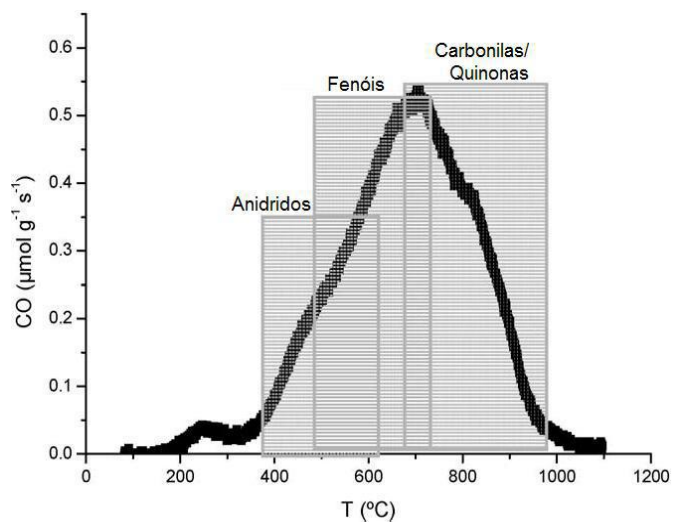


Figura 4.16 Evolução da formação de CO a partir da decomposição de vários tipos de grupos funcionais oxigenados Ref.: adaptado de FIGUEIREDO & PEREIRA, 2010.

4.1.6 Temperatura programada com hélio (TPHe)

A técnica de TPHe foi empregada com o objetivo de investigar os possíveis grupamentos superficiais presentes no suporte. O aquecimento da amostra, junto à passagem de um inerte, levaria à decomposição de tais compostos, podendo ser observado principalmente pela saída de CO, CO₂ e NO.

Os perfis de formação de H₂O, CH₄, CO, CO₂ e NO observados durante o TPHe da amostra SiO₂@C-90 carbonizada a 600 °C com rampa de 1 °C min⁻¹ são apresentados na Figura 4.17. A quantidade de amostra analisada foi de 100 mg, não sendo suficiente para conduzir a uma maior formação de metano, que pôde ser identificada no sinal em cerca de 700 °C, na faixa do ruído.

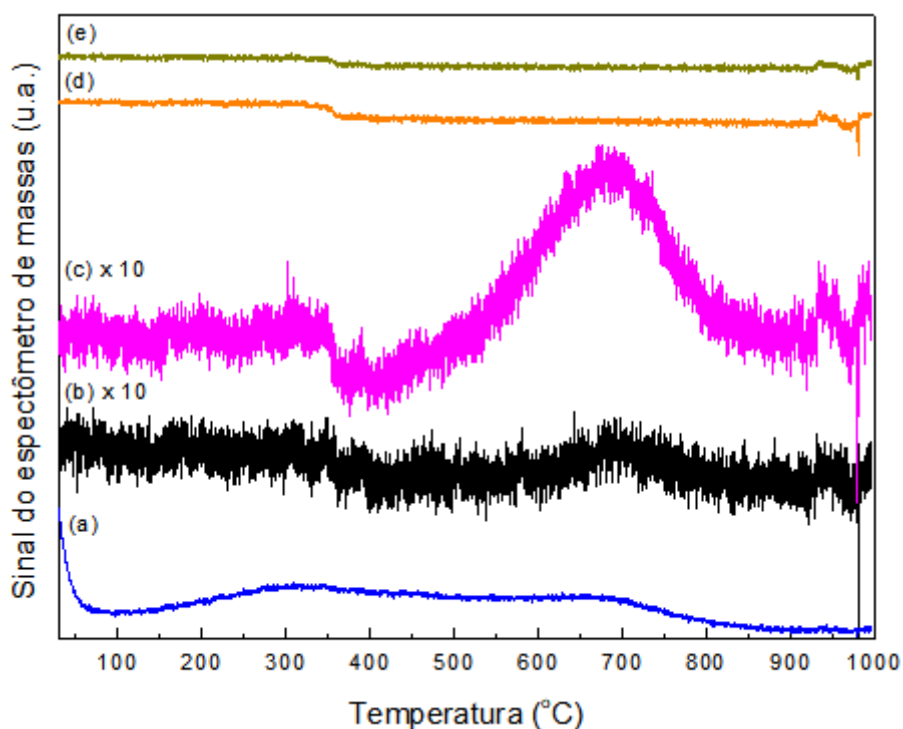


Figura 4.17 Perfis de formação de (a) H₂O, (b) CH₄, (c) CO, (d) CO₂ e (e) NO observados durante o TPHe da amostra SiO₂@C-90.

O sinal de água apresentado no início da análise se dá pela perda de umidade da amostra, que neste caso foi seca apenas em mufla, e não com a passagem de inerte.

A partir de 600 °C, observa-se a formação de pequena quantidade de CO, o que pode estar relacionado à decomposição de grupamentos de fenóis, carbonilas e quinonas, presentes nos precursores de carbono.

Seria necessário realizar análises de TPHe para as amostras carbonizadas a 800 °C, de forma a verificar se um aumento da temperatura diminuiria a quantidade de grupamentos superficiais.

4.1.7 Espectroscopia Raman

A Figura 4.18 apresenta os resultados de espectroscopia Raman dos suportes excetuando-se a sílica, devido à sua grande fluorescência que não permitiu sua correta detecção durante a análise. Para as demais amostras se observa a presença de três bandas relacionadas à presença da sílica, composta de grupamentos SiO_4 (em torno de 400 cm^{-1} e 600 cm^{-1}) e SiO_3 (em torno de 800 cm^{-1}) (MIR *et al.*, 2016, TALLANT *et al.*, 1988) e a presença de duas bandas relacionadas ao carbono, uma próxima de 1330 cm^{-1} , chamada de banda D, associada a possíveis defeitos ou a presença de carbono amorfo, e a banda localizada em torno de 1600 cm^{-1} , chamada de banda G, relacionada às ligações de carbono não defeituosas (WANG *et al.*, 2014).

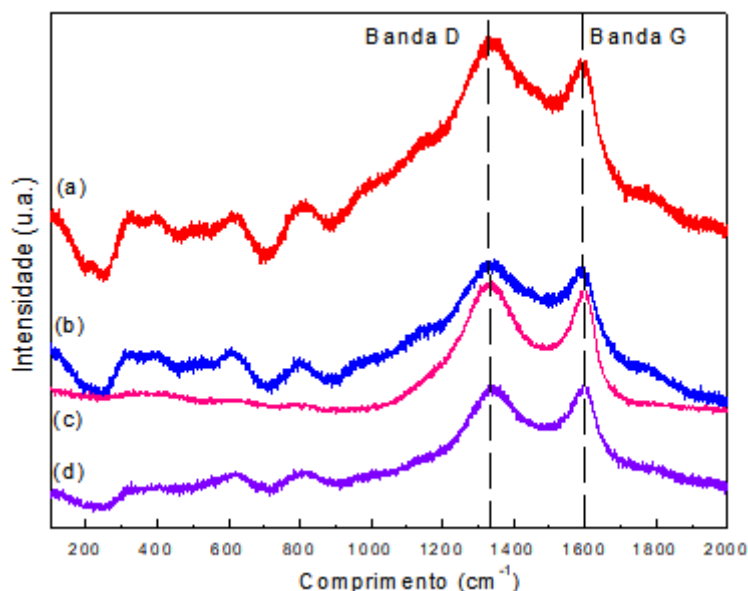


Figura 4.18 Espectros Raman do (a) $\text{SiO}_2@\text{C}-30$, (b) $\text{SiO}_2@\text{C}-20$, (c) $\text{SiO}_2@\text{C}-30_{\text{H}_2\text{O}_2}$, (d) $\text{SiO}_2@\text{C}-20_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

A partir dos dados da Figura 4.18, pode-se calcular o grau de grafitação das amostras através da razão entre as intensidades das bandas D e G, I_D/I_G . Para as amostras contendo defeitos ou presença de carbono amorfo, a razão I_D/I_G será superior a um (WANG *et al.*, 2014). Conforme pode ser observado na Tabela 4.6, os tratamentos oxidativos conduziram a um aumento dos defeitos, já que I_D/I_G aumentou.

Tabela 4.6 Valores da média da razão I_D/I_G dos suportes.

Amostra	I_D/I_G
SiO ₂ @C-20	1,02
SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	1,06
SiO ₂ @C-30	1,01
SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	1,03

Mesmo que a diferença seja pequena, o aumento relativo da razão I_D/I_G para os materiais funcionalizados em comparação aos não funcionalizados pode ser atribuído à inserção de grupos químicos na superfície das camadas de carbono, criando assim defeitos na estrutura (STOBINSKI *et al.*, 2010). Esses resultados corroboram com os encontrados por DRX e ATG, uma vez que comprovam que o material é amorfo.

4.2 Caracterização dos catalisadores sintetizados

4.2.1 Microscopia Eletrônica

As análises de STEM para os catalisadores foram realizadas nas amostras previamente reduzidas. Para a redução das amostras, 0,1 g de material são aquecidos, utilizando-se uma rampa de 5° C min⁻¹ e partindo-se da temperatura ambiente até 300 °C, mantendo-se a temperatura final constante por 5 horas. A atmosfera de redução foi H₂ puro a uma vazão de 30 mL min⁻¹. O material reduzido foi, então, resfriado sob corrente de H₂ até a temperatura ambiente, sendo posteriormente passivado com uma mistura gasosa 0,5% (v/v) O₂/He a uma vazão de 30 mL min⁻¹ por 18 horas. A passivação é realizada para que não ocorra a re-oxidação do cobalto em contato com o

ar. Este mesmo procedimento foi utilizado nas análises DRX e Raman para os catalisadores reduzidos. As micrografias podem ser observadas na Figura 4.19.

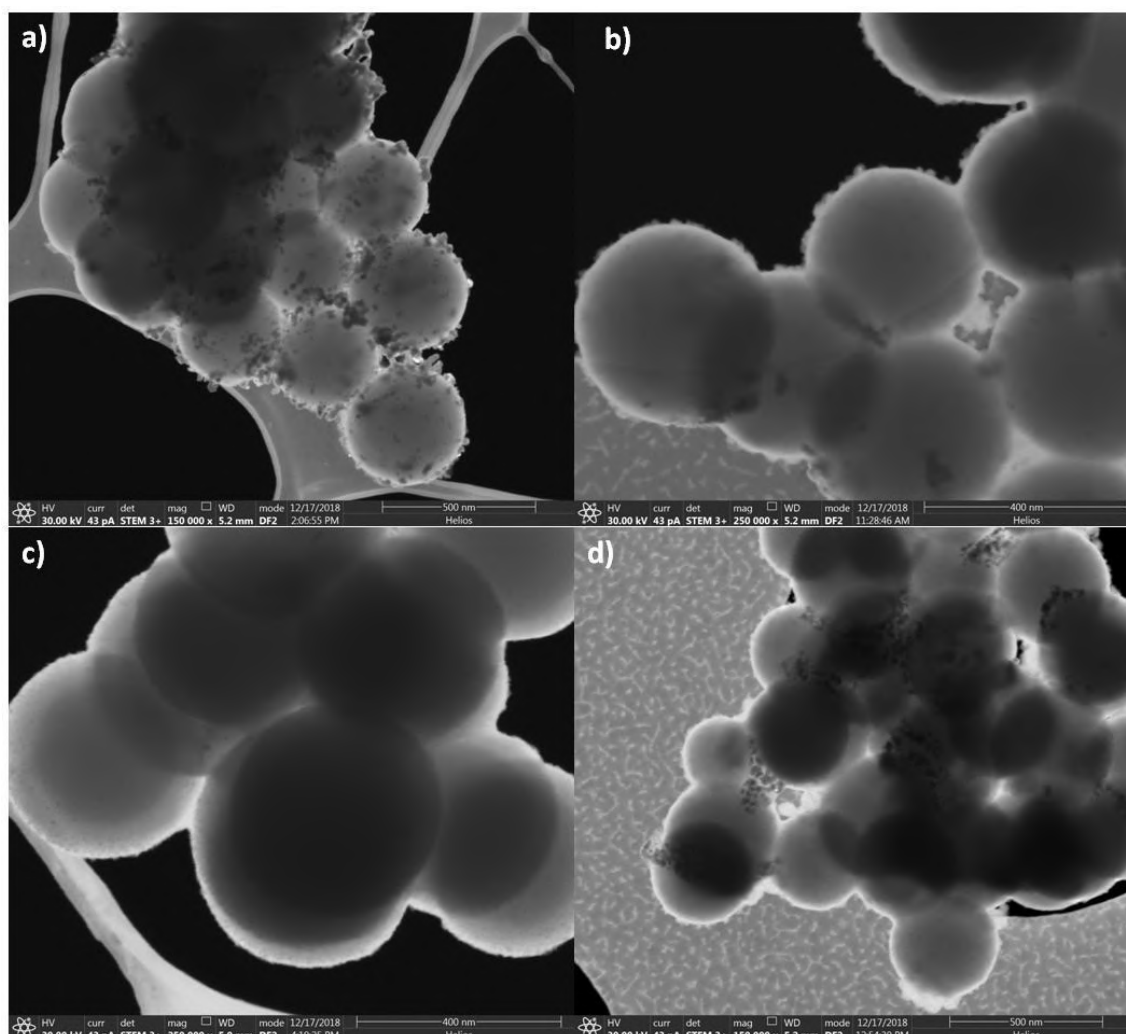


Figura 4.19 Imagem STEM , em que (a) 5%Co/SiO₂@C-20-r, 150 000 x, (b) 5%Co/SiO₂@C-30-r, 250 000 x, (c) 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂-r, 250 000 x e (d) 5%Co/SiO₂@C-30_H₂O₂-r, 150 000 x..

O mapeamento por EDS foi realizado somente no catalisador 5%Co/SiO₂@C-30-r, e revelou a presença do cobalto em quase todas as regiões analisadas, permitindo concluir que houve uma impregnação do cobalto no suporte, conforme ilustrado na Figura 4.20 e na Tabela 4.7.

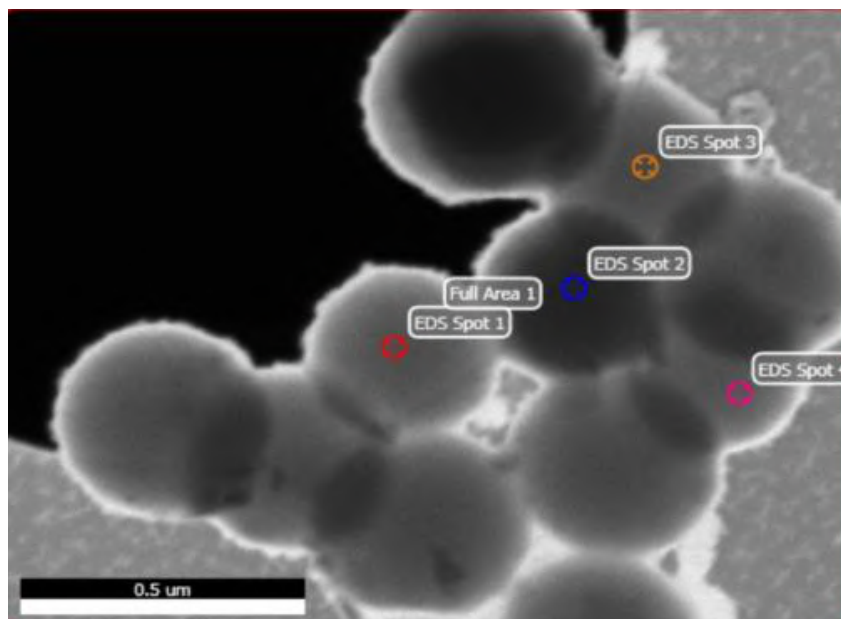


Figura 4.20 Imagem de mapeamento por EDS na superfície do catalisador 5%Co/SiO₂@C-30-r.

Tabela 4.7 Percentuais mássicos obtidos por mapeamento por EDS na superfície do catalisador 5%Co/SiO₂@C-30-r.

Full Area 1		EDS SPOT 2		EDS SPOT 3		EDS SPOT 4	
Elemento	% mássico	Elemento	% mássico	Elemento	% mássico	Elemento	% mássico
C	27,03	C	20,60	C	22,74	C	21,98
O	57,97	O	60,53	O	60,98	O	60,13
Si	14,45	Si	18,65	Si	16,18	Si	17,68
Co	0,55	Co	0,21	Co	0,09	Co	0,20

Entretanto, para melhor se visualizar a superfície destes materiais, seria necessário o uso de um MET, para somente assim ter certeza quanto à dispersão da fase ativa nos suportes.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os difratogramas de raios X dos catalisadores não reduzidos e dos catalisadores reduzidos, respectivamente.

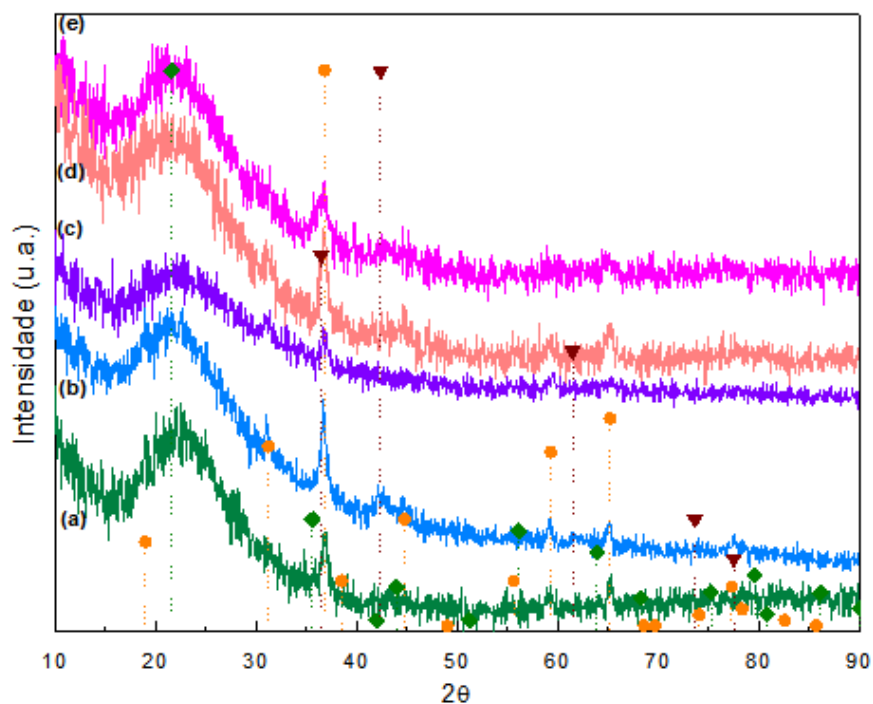


Figura 4.21 Difratoigramas de raios X de (a) 5%Co/SiO₂, (b) 5%Co/SiO₂@C-20, (c) 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂, (d) 5%Co/SiO₂@C-30, (e) 5%Co/SiO₂@C-30_H₂O₂; sendo ◆ óxido de silício, ▼ CoO e ● Co₃O₄.

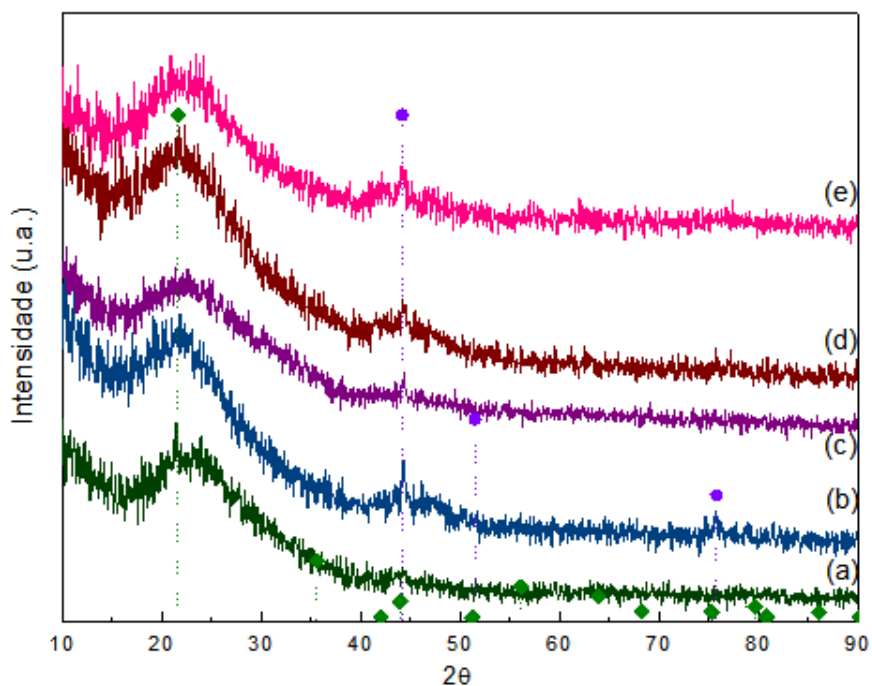


Figura 4.22 Difratoigramas de raios X de (a) 5%Co/SiO₂-r, (b) 5%Co/SiO₂@C-20-r, (c) 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂-r, (d) 5%Co/SiO₂@C-30-r, (e) 5%Co/SiO₂@C-30_H₂O₂-r; sendo ◆ óxido de silício e ● Co metálico.

Pode-se observar a presença do cobalto tanto na fase óxida como na fase reduzida. Entretanto, os picos referentes à espécie de cobalto são pequenos, o que indica que possivelmente as partículas deste material ficaram com um tamanho reduzido. Além disso, se for considerado que os tratamentos oxidativos com H_2O_2 promoveram o aumento do número de grupamentos superficiais que servem como pontos de ancoragem e que potencialmente podem ter conduzido a uma melhor distribuição das partículas, então é razoável supor que houve formação de partículas de menor tamanho, explicando assim os picos mais discretos encontrados principalmente nas amostras de $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@ \text{C-20}_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-r}}$.

4.2.3 Espectroscopia Raman

A Figura 4.23 apresenta os resultados de espectroscopia Raman das amostras calcinadas.

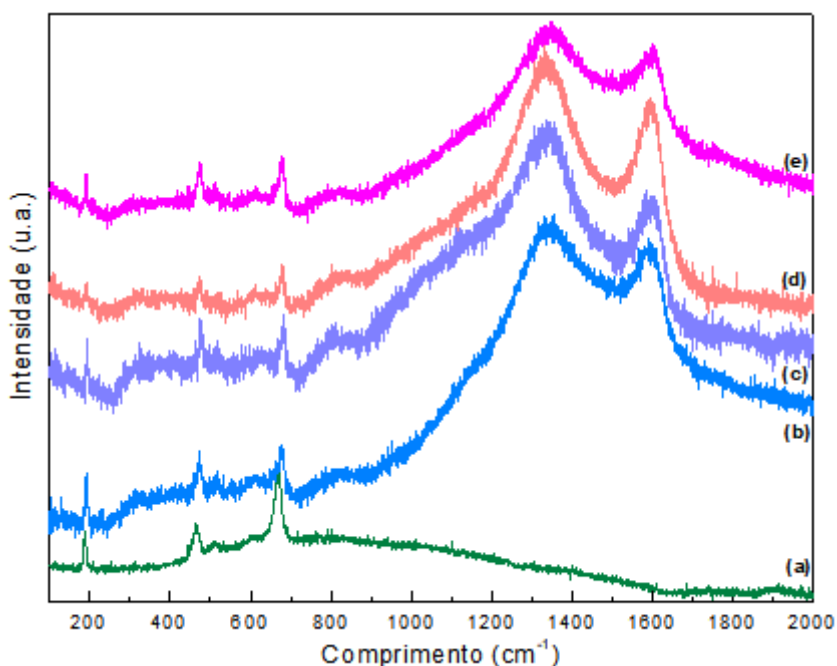


Figura 4.23 Espectros Raman dos óxidos (a) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2$, (b) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@ \text{C-20}$, (c) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@ \text{C-20}_{\text{H}_2\text{O}_2}$, (d) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@ \text{C-30}$, (e) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@ \text{C-30}_{\text{H}_2\text{O}_2}$.

Observa-se a presença do cobalto através das bandas em torno de 185 cm^{-1} , 465 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , que estão de acordo com os trabalhos de MARTENS *et al.*, (2015). Ainda é possível observar a banda em aproximadamente 800 cm^{-1} , correspondente à

presença dos grupamentos SiO_3 (MIR *et al.*, 2016, TALLANT *et al.*, 1988), para todas as amostras excetuando-se o $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2$, o que pode ter ocorrido devido à grande fluorescência da sílica, que pode ser notada observando-se o formato do espectro. A presença das duas bandas relacionadas ao carbono, uma próxima de 1330 cm^{-1} , chamada de banda D, e a banda localizada em torno de 1600 cm^{-1} , chamada de banda G (WANG *et al.*, 2014), podem ser detectadas para as amostras contendo a camada de carbono.

A Figura 4.24 apresenta os resultados de espectroscopia Raman dos catalisadores com a fase ativa reduzida. Observa-se a presença do cobalto através das bandas em torno de 185 cm^{-1} , 465 cm^{-1} e 670 cm^{-1} . É possível verificar a presença da banda em 605 cm^{-1} para os catalisadores $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-20-r$, $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-20_H_2O_2-r$ e $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-30-r$, assim com a banda em 510 cm^{-1} para a amostra $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-20-r$, ambas relacionadas à presença do cobalto. Ainda é possível observar a banda em aproximadamente 910 cm^{-1} , correspondente aos módulos vibracionais de Si-O-Si para a amostra $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-30_H_2O_2-r$ (MARTENS *et al.*, 2015).

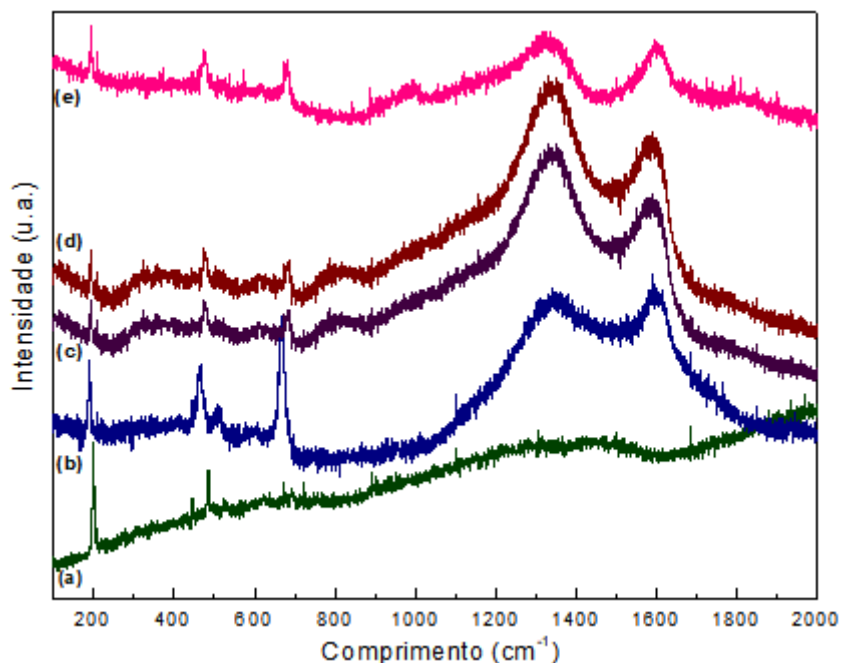


Figura 4.24 Espectros Raman das amostras (a) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2-r$, (b) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-20-r$, (c) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-20_H_2O_2-r$, (d) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-30-r$, (e) $5\% \text{Co}/\text{SiO}_2@C-30_H_2O_2-r$.

4.2.4 Fisissorção de nitrogênio

Os valores de área específica (S_g), diâmetro médio de poros (D_p), volume de poros (V_p) e volume de mesoporos ($V_{\text{mesoporos}}$) dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min⁻¹ e dos catalisadores contendo camada de carbono com o cobalto na forma óxida encontram-se listados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 Valores de área específica, diâmetro de poros, volume de poros e volume de mesoporos dos suportes carbonizados a 800 °C com rampa de 3°C min⁻¹ e dos catalisadores de 5% Co/SiO₂@C-X.

Amostra	S_g (m ² g ⁻¹)	D_p (nm)	V_p (cm ³ g ⁻¹)	$V_{\text{mesoporos}}$ (cm ³ g ⁻¹)
SiO ₂ @C-20	86	11,0	0,06	0,04
SiO ₂ @C-30	109	14,0	0,10	0,09
SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	85	9,5	0,07	0,05
SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	113	16,0	0,12	0,09
5% Co/SiO ₂ @C-20	96	12,0	0,08	0,07
5% Co/SiO ₂ @C-30	112	12,8	0,10	0,08
5% Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	100	9,5	0,08	0,05
5% Co/SiO ₂ @C-30_H ₂ O ₂	71	10,9	0,10	0,09

Excetuando-se a amostra 5% Co/SiO₂@C-30_H₂O₂, todas as demais não apresentaram entupimento de poros e tiveram um leve aumento da área específica, o que pode estar relacionado à presença do cobalto. As isotermas de adsorção dos catalisadores de 5% Co/SiO₂@C-X podem ser visualizadas na Figura 4.25.

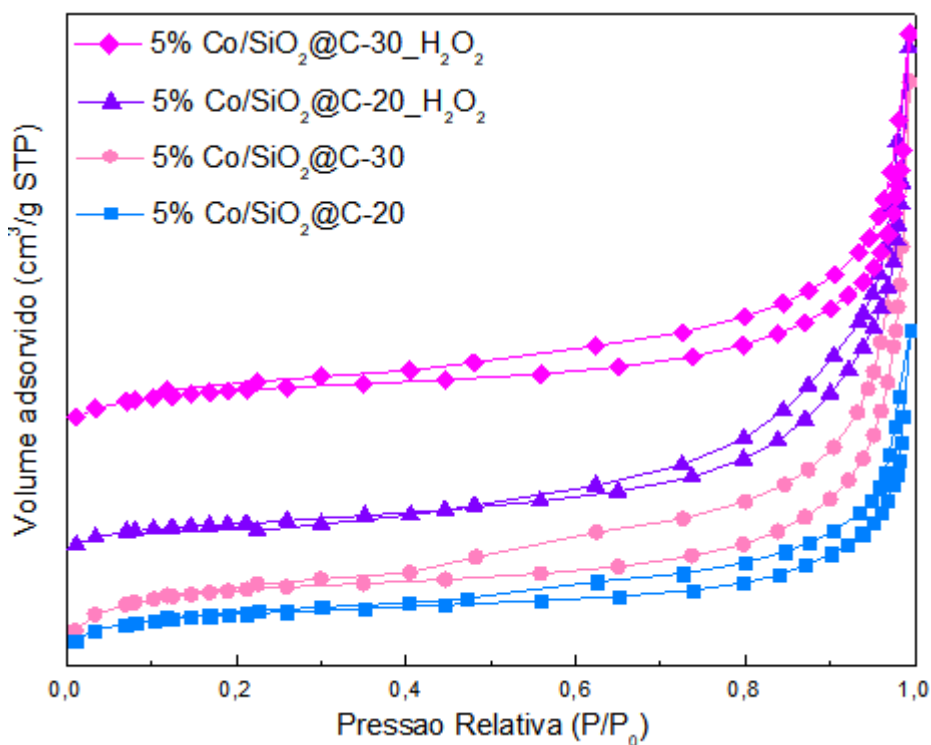


Figura 4.25 Isotermas de adsorção dos catalisadores de 5% Co/SiO₂@C-X.

Observa-se que, mesmo com um leve entupimento dos poros para a amostra 5% Co/SiO₂@C-30_H₂O₂, todas as amostras mantiveram histerese nas curvas de adsorção, característico de materiais mesoporosos.

4.2.5 Redução à temperatura programada (TPR)

Com o objetivo de verificar a temperatura de redução mais adequada para ativação das amostras, assim como analisar se a presença do cobalto altera a temperatura na qual a metanação dos suportes contendo carbono se inicia, foi empregada a técnica de redução à temperatura programada. Antes de iniciar o TPR, as amostras foram secas em He a 200 °C por 1 hora, a uma vazão de 50 ml min⁻¹ e rampa de 10 °C min⁻¹.

Os perfis de formação de H₂O, CH₄, CO, CO₂ e NO observados durante o TPR da amostra 5% Co/SiO₂ são apresentados na Figura 4.26.

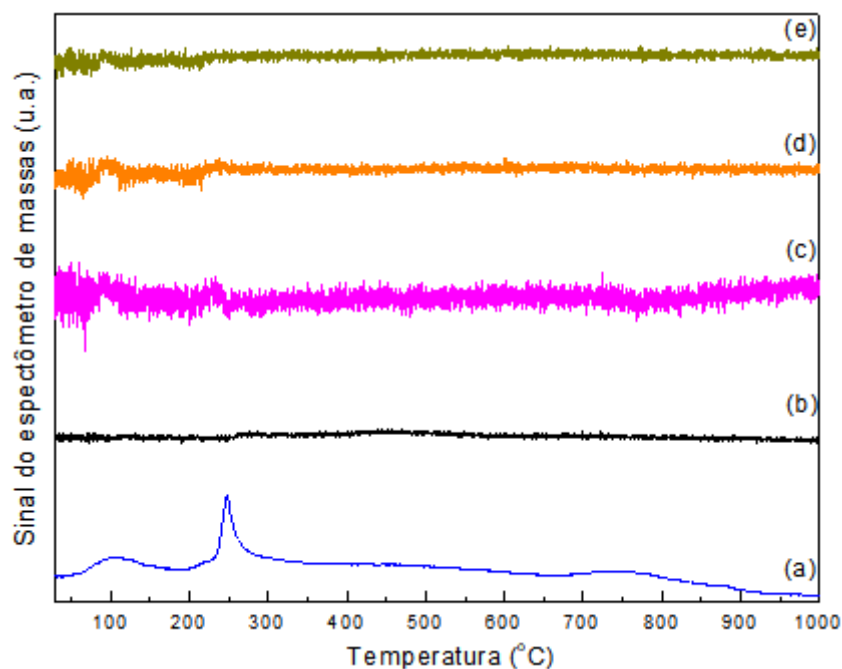


Figura 4.26 Perfis de formação de (a) H₂O, (b) CH₄, (c) CO, (d) CO₂ e (e) NO observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO₂.

O sinal de água apresentado em cerca de 250 °C é atribuído a redução do CoO ou Co₃O₄ ao Co metálico, segundo as equações:



Observa-se que não há saída de CO, pois não há a presença de grupamentos superficiais.

Os perfis da amostra 5% Co/SiO₂@C-20 são apresentados na Figura 4.27. O sinal de água apresentado em cerca de 250 °C é atribuído a redução do CoO ou Co₃O₄ ao Co metálico, conforme equações 4.1 e 4.2, enquanto o segundo pico iniciando em 400 °C pode ser atribuído à decomposição catalítica do suporte, uma vez que este vem acompanhado pela saída de metano. A formação concomitante de CH₄ (acompanhado pelo fragmento 15 no espectrômetro de massas) e H₂O (fragmento 18 no espectrômetro de massas) seria consequência do ataque do hidrogênio aos grupos oxigenados superficiais. A formação de metano exclusivamente em decorrência da metanação do suporte se daria a partir de temperaturas onde o sinal de água não acompanhasse o

metano, porém como o pico de metano é bem mais expressivo que o da água a 500 °C, podemos dizer que também ocorre a metanação do suporte. A presença do cobalto diminui a temperatura de metanação do suporte, o que pode ocorrer porque sua presença é capaz de catalisar a reação entre o carbono da superfície e o hidrogênio.

A partir de 900 °C, observa-se a formação de CO, o que pode estar relacionado à decomposição de grupamentos superficiais presentes, como por exemplo carbonilas e quinonas, vindos dos precursores de carbono, ou também à decomposição do carbono, junto à saída de metano.

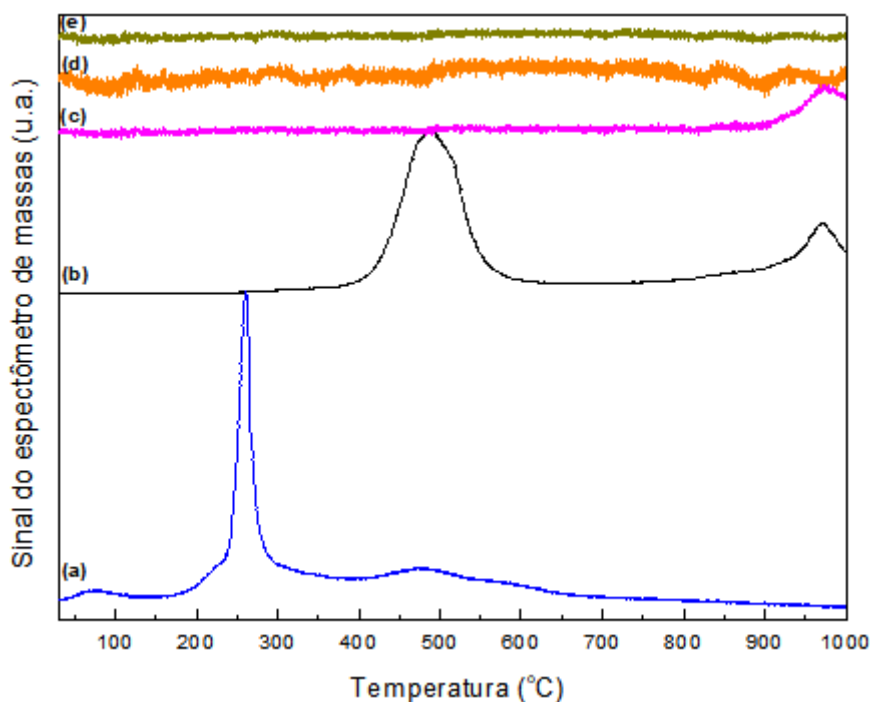


Figura 4.27 Perfis de formação de H₂O (a), CH₄ (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO₂@C-20.

Os perfis das amostras 5% Co/SiO₂@C-30 (Figura 4.28), 5% Co/SiO₂@C-30_H₂O₂ (Figura 4.29) e 5% Co/SiO₂@C-20_H₂O₂ (Figura 4.30) foram semelhantes ao observado na amostra 5% Co/SiO₂@C-20, e os resultados obtidos e comentados podem ser inferidos igualmente para estas amostras.

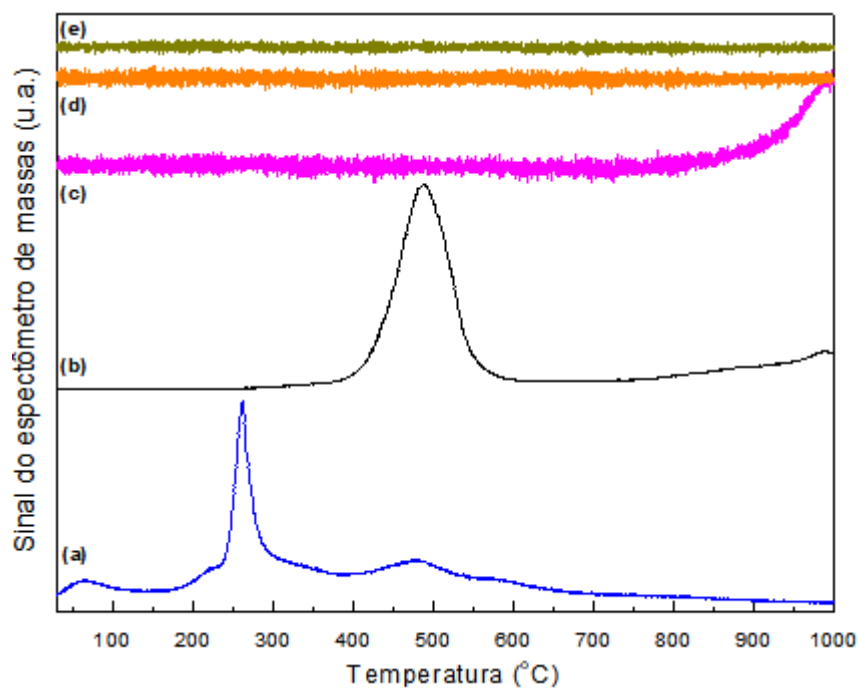


Figura 4.28 Perfis de formação de H₂O (a), CH₄ (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO₂@C-30.

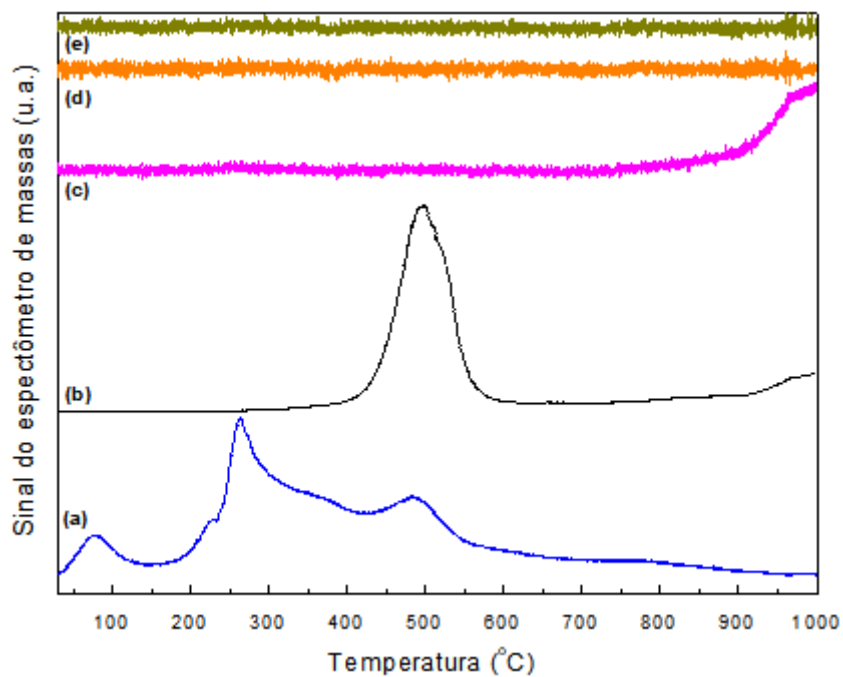


Figura 4.29 Perfis de formação de H₂O (a), CH₄ (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO₂@C-30_H₂O₂.

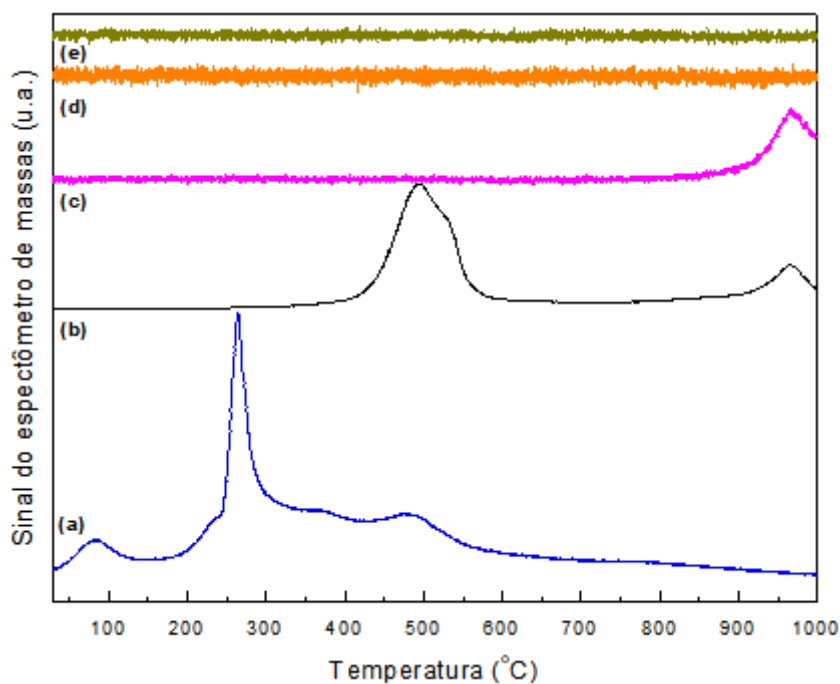


Figura 4.30 Perfis de formação de H₂O (a), CH₄ (b), CO (c), CO₂ (d) e NO (e) observados durante o TPR da amostra 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂.

Fazendo uma comparação entre os perfis de formação de H₂O para todas as amostras, percebemos que a única que apresenta um pico em cerca de 750 °C, sem a formação concomitante do metano, que seria devido ao ataque do hidrogênio aos grupos oxigenados superficiais, foi o catalisador 5% Co/SiO₂. Esse pico está relacionado aos silicatos formados da reação entre as espécies metálicas e os grupamentos silanóis superficiais do suporte de sílica, e pode ser visualizado na Figura 4.31. Os trabalhos de ZHOU *et al.* (2011), PRIETO *et al.* (2013) e JUNG *et al.* (2012) relacionaram a redução das espécies de silicatos à formação de água observada nas temperaturas de 550 °C, 534 °C e 450 °C, respectivamente. Estes compostos não são ativos na reação, e sua presença é indesejável.

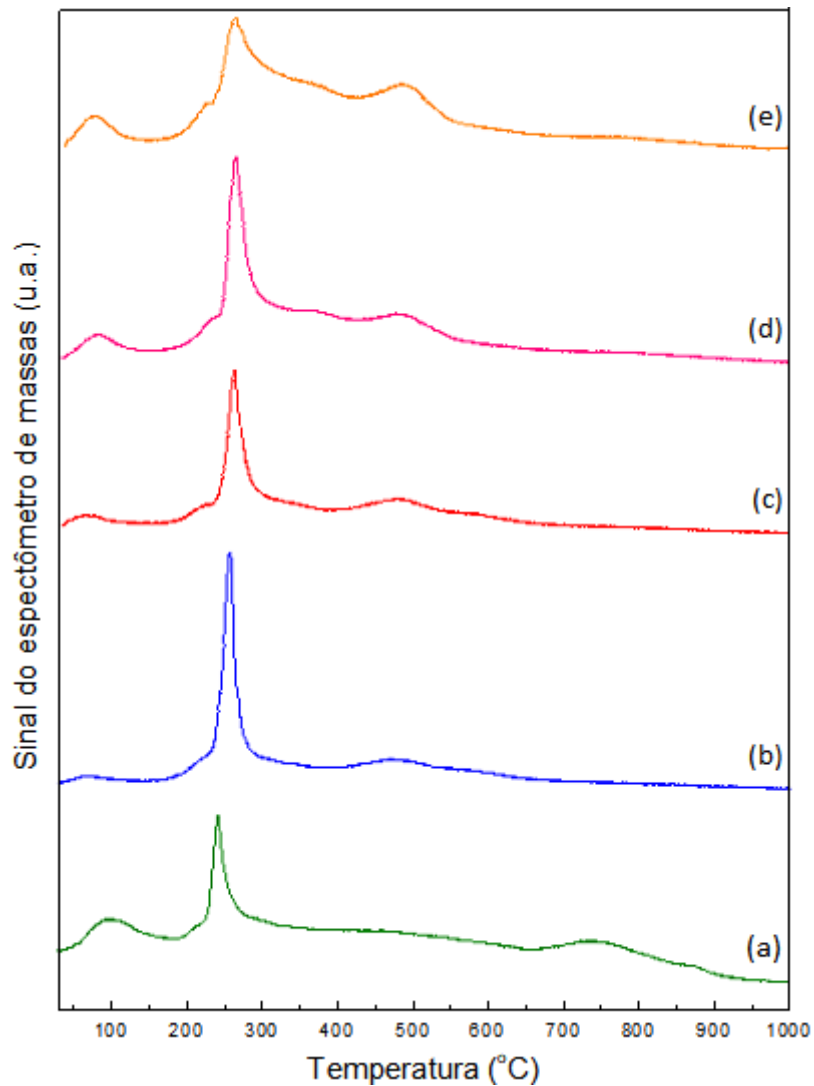


Figura 4.31 Perfis de formação de H₂O para os catalisadores 5%Co/SiO₂ (a), 5%Co/SiO₂@C-20 (b), 5%Co/SiO₂@C-30 (c), 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂ (d) e 5%Co/SiO₂@C-30_H₂O₂ (e) observados durante o TPR da amostra.

Portanto, a presença da camada de carbono influencia na interação metal-suporte, não sendo observada a presença de silicatos para os catalisadores de 5% Co/SiO₂@C-X e 5% Co/SiO₂@C-X_H₂O₂.

4.2.6 Avaliação Catalítica

A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida por 22 horas à pressão de 20 atm (ou, aproximadamente, 2 MPa), para favorecer a formação de alcanos de longas cadeias, e temperatura de 210 °C, de forma a evitar a reação de metanação e aumentar a

produção de ceras de elevada massa molar (ADESINA, 1995, DRY, 2002, MOTCHELAHO, 2011, WOOD, *et al.*, 2012).

Inicialmente os suportes foram testados na reação de Fischer-Tropsch e não apresentaram conversão durante as 22 h de teste.

A Tabela 4.9 mostra a distribuição de produtos derivados do petróleo quanto à faixa de número de carbonos:

Tabela 4.9 Distribuição de produtos quanto à faixa de carbonos Ref.: adaptado de ANP, 2019, FARAH, 2012.

Derivados do petróleo	Composição segundo ANP	Composição segundo FARAH
Gás de petróleo	C ₁ -C ₂	
Gás liquefeito de petróleo	C ₃ -C ₄	C ₃ -C ₄
Nafta	C ₅ -C ₁₀	
Gasolina	C ₅ -C ₈	C ₄ -C ₁₂
Querosene de aviação	C ₁₁ -C ₁₂	C ₉ -C ₁₅
Óleo diesel	C ₁₃ -C ₁₈	C ₁₀ -C ₂₀
Parafinas		C ₁₈ ⁺
Óleo lubrificante	C ₂₆ -C ₃₈	
Óleo combustível	Até C ₃₉	

E assim, a Tabela 4.10 foi utilizada para fazer a distribuição de produtos obtidos em cada teste catalítico.

Tabela 4.10 Distribuição de produtos utilizada para os testes catalíticos.

Derivados do petróleo	Distribuição de produtos utilizada
Metano	C ₁
Leves	C ₂ -C ₄
Gasolina	C ₅ -C ₁₂
Óleo diesel	C ₁₃ -C ₁₈

Para se verificar a mudança provocada pelo recobrimento da sílica com a camada de carbono, primeiramente foi testado o desempenho catalítico da amostra 5%Co/SiO₂ (amostra de referência), sendo apresentadas nas Figuras 4.32 e 4.33 a conversão de CO ao longo da reação e, a distribuição de produtos, respectivamente, deste catalisador.

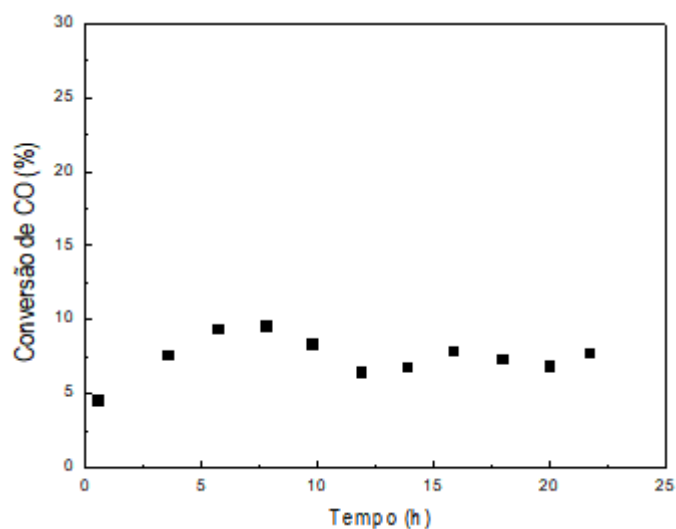


Figura 4.32 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO₂ na reação de Fischer-Tropsch.

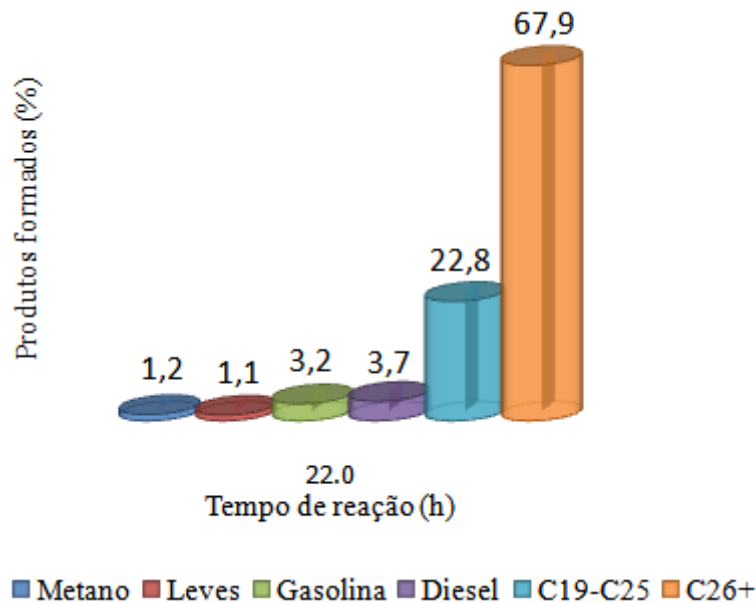


Figura 4.33 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO₂.

Analisando a Figura 4.32 observa-se que a conversão se manteve estável, após 10 h de reação, em torno de 8%. A análise da formação de produtos realizada após 22 horas de reação mostrou uma formação expressiva de C₂₆⁺ com baixa formação de metano e leves, característico de valores de alfa acima de 0,9 (MOTCHELAHO, 2011, ZHANG *et al.*, 2014b).

As Figuras 4.34 e 4.35 mostram a conversão de CO e a distribuição de produtos para o catalisador 5%Co/SiO₂@C-20. A conversão se manteve estável, porém um pouco menor que do catalisador 5%Co/SiO₂, o que indica que parte da fase ativa deve estar recoberta. Apesar do teor de todas as amostras ter sido fixado em 5%, seria necessária uma análise elementar como ICP (plasma indutivamente acoplado) e FRX (espectrometria de fluorescência de raios X) para afirmar se realmente todas possuem o mesmo teor, e análise de quimissorção de H₂ ou CO para quantificar a dispersão da fase ativa sobre o suporte e, assim, conseguir fazer uma comparação mais efetiva entre os diferentes catalisadores preparados.

Observa-se também que a camada de carbono influenciou na distribuição de produtos, sendo gerada uma menor quantidade de C₂₆⁺ e uma maior quantidade de hidrocarbonetos na faixa do diesel e gasolina, principais produtos visados na síntese de

Fischer-Tropsch. Isso é atribuído a uma possível maior dificuldade de formação de hidrocarbonetos de longa cadeia no interior dos poros da camada de carbono, dificultando assim sua locomoção e, portanto, maximizando a formação de produtos na faixa desejada.

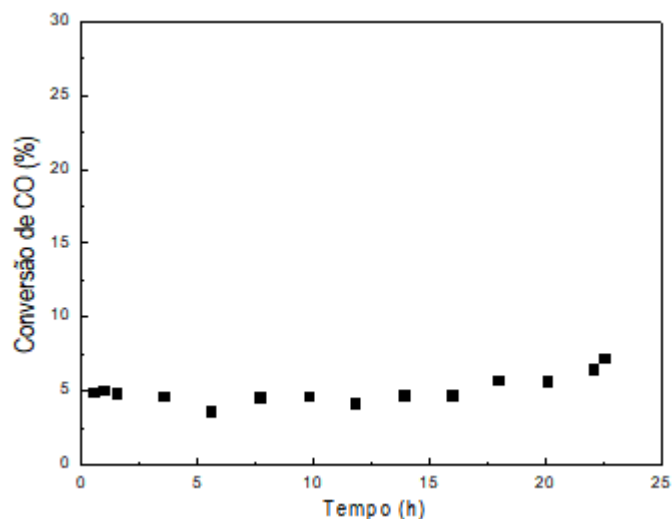


Figura 4.34 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO₂@C-20 na reação de Fischer-Tropsch.

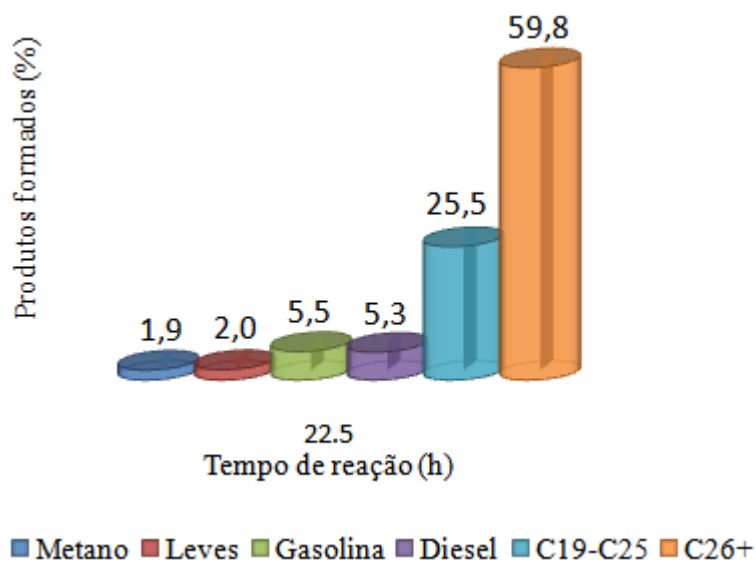


Figura 4.35 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO₂@C-20.

Para avaliar a influência das diferentes espessuras de camada de carbono na atividade e seletividade na síntese FT, foi testado o catalisador 5%Co/SiO₂@C-30, e as

Figuras 4.36 e 4.37 mostram a conversão de CO e a distribuição de produtos desta amostra.

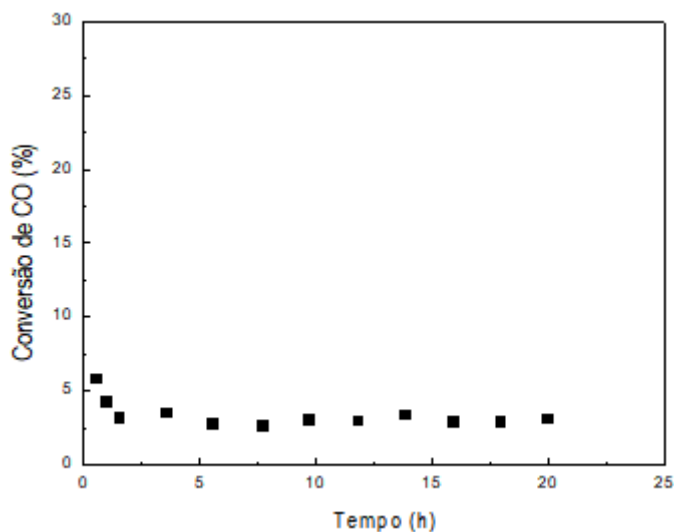


Figura 4.36 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO₂@C-30 na reação de Fischer-Tropsch.

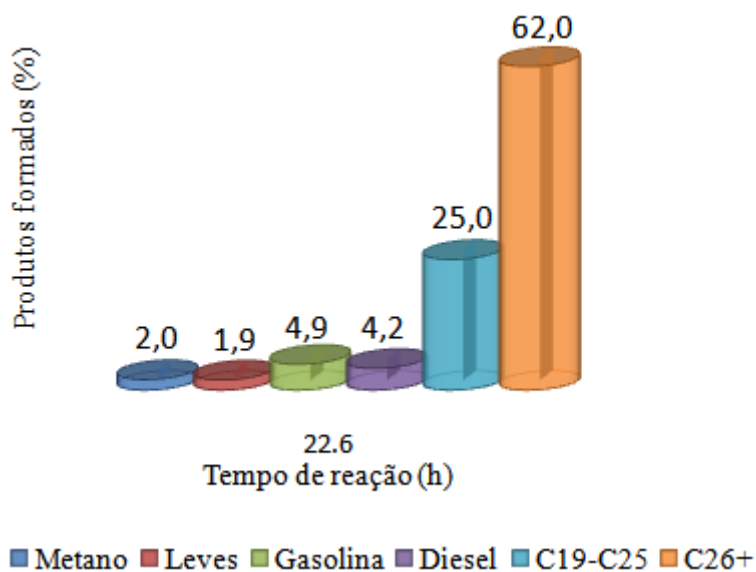


Figura 4.37 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5%Co/SiO₂@C-30.

Conclui-se que quase não houve mudanças na atividade e seletividade na reação, o que pode ter ocorrido porque a diferença de espessura das camadas de carbono das duas amostras é muito pequena.

A conversão se manteve estável, após 1,5 h de reação, em torno de 3%. Além disso, observa-se que houve uma pequena queda na quantidade de diesel e gasolina produzidas e uma maior formação de hidrocarbonetos na faixa de C_{26}^+ , se comparado ao catalisador 5%Co/SiO₂@C-20, o que pode ter ocorrido devido à uma maior mobilidade de produção de produtos dentro de uma camada mais espessa.

Foi então realizado um teste com a amostra funcionalizada 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂, e sua análise permitiu concluir que houve um craqueamento dos produtos mais pesados formados na faixa do C_{26}^+ , uma vez que sua quantidade diminuiu e a faixa de metano, leves, gasolina e diesel aumentou. Este resultado está de acordo com o que era esperado, uma vez que a funcionalização do suporte promove a criação de grupamentos ácidos na superfície da camada de carbono, que irão quebrar as ligações carbono-carbono dos hidrocarbonetos de cadeia mais longa em moléculas mais simples.

Os resultados de conversão e distribuição de produtos podem ser visualizados nas Figuras 4.38 e 4.39.

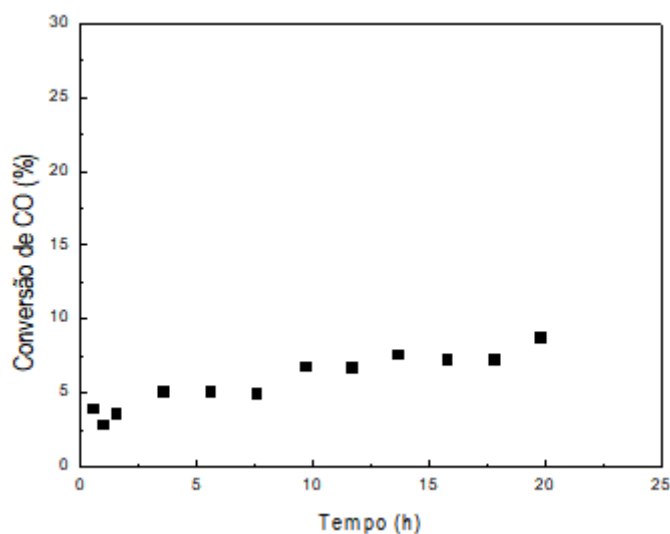


Figura 4.38 Conversão de CO para o catalisador 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂ na reação de Fischer-Tropsch.

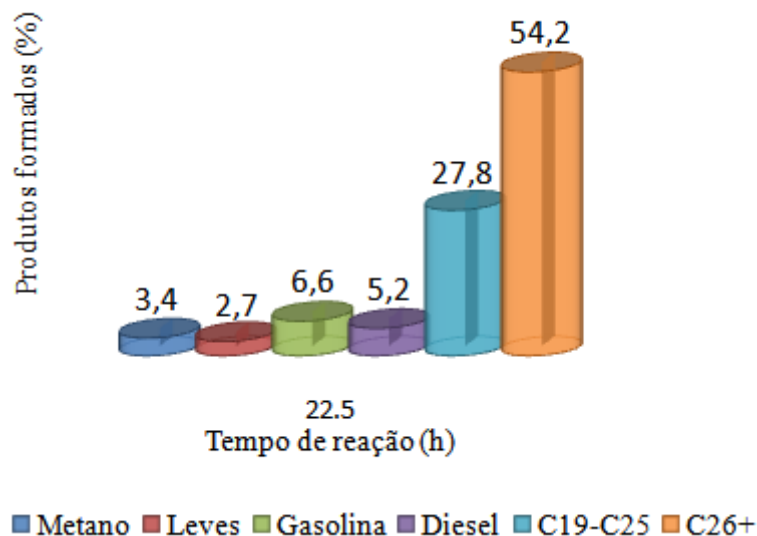


Figura 4.39 Distribuição de produtos para a reação de Fischer-Tropsch empregando o catalisador 5% Co/SiO₂@C-20_H₂O₂.

O último valor de conversão para as amostras 5% Co/SiO₂@C-30 e 5% Co/SiO₂@C-20_H₂O₂ foi retirado porque aparentava um aumento na atividade do catalisador, quando na realidade não era um valor confiável, uma vez que após 22 horas foi realizada, em cada teste, uma injeção na coluna cromatográfica acoplada ao detector FID para análise do perfil de formação de produtos.

Os valores de alfa podem ser visualizados na Tabela 4.11 junto com a distribuição de produtos de cada catalisador. Para o cálculo de α , foram utilizadas as equações (MOTCHELAHO, 2011, ZHANG *et al.*, 2014b):

$$Mn_{\text{experimental}} - Mn_{\text{teórica}} = 0$$

$$Mn_{\text{teórica}} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1}$$

$$Mn_{\text{experimental}} - (1 - \alpha) \alpha^{n-1} = 0$$

Tabela 4.11 Distribuição de produtos e probabilidade de crescimento de cadeia para os diferentes catalisadores.

Catalisador	Seletividade (%) após 22 hrs						α
	Metano	Leves	Gasolina	Diesel	C ₁₉ -C ₂₅	C ₂₆ ⁺	
5% Co/SiO ₂	1,2	1,1	3,2	3,7	22,8	67,9	0,98
5% Co/SiO ₂ @C-20	1,9	2,0	5,5	5,3	25,5	59,8	0,91
5% Co/SiO ₂ @C-30	2,0	1,9	4,9	4,2	25,0	62,0	0,98
5% Co/SiO ₂ @C-20_H ₂ O ₂	3,4	2,7	6,6	5,2	27,8	54,2	0,91

Os valores de alfa elevados estão coerentes com a Figura 2.2, uma vez que, para todos os catalisadores avaliados, a seletividade para C₁₉⁺ é maior que 80%. Ao mesmo tempo, observa-se que para as amostras 5%Co/SiO₂@C-20 e 5%Co/SiO₂@C-20_H₂O₂ este valor é menor, devido à maior quantidade de produtos na faixa da gasolina e diesel formados.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

A partir dos resultados de caracterização e de avaliação catalítica obtidos, conclui-se que:

- Com os resultados de ATG, STEM e EDS, verificou-se que foram produzidas esferas de sílica com diferentes quantidades de carbono, o que reflete nas diferentes espessuras das camadas obtidas de 20 e 30 nm;
- Foi possível verificar uma distribuição uniforme dos tamanhos das esferas e de camadas através do STEM, MET e MEV;
- Com o TPR das amostras, verificou-se que estas são resistentes, na temperatura dos testes catalíticos (210° C), à reação de metanação quando na presença de hidrogênio ($\text{SiO}_2@\text{C-X} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$), uma vez que a formação de metano ocorre somente em temperaturas superiores a 600 °C para o suporte, e 400 °C com a incorporação do cobalto nos suportes. Esta redução na temperatura de metanação ocorre devido à presença do Co que catalisa a reação entre o carbono da superfície e o H_2 ;
- Os catalisadores de cobalto suportados em sílica e em sílica revestida por carbono mostraram-se ativos na síntese de Fischer-Tropsch. A seletividade para diesel e gasolina aumenta com a presença da camada de carbono, porém a conversão diminui, indicando um possível recobrimento da fase ativa nestes materiais;
- A diferença entre as espessuras das camadas de carbono não é suficiente para provocar mudanças significativas na distribuição dos produtos;
- A funcionalização do suporte promove um craqueamento dos produtos, levando à maior formação de metano, leves, gasolina e diesel;
- Os catalisadores são estáveis, não desativando ao longo das 22 horas de reação.

5.2 Sugestões

Para trabalhos futuros, sugere-se:

- Realizar TPH e dos suportes carbonizados a 600 °C e 800 °C para verificar se o aumento da temperatura de carbonização influencia em uma diminuição da quantidade de CO formada com a decomposição de grupamentos superficiais;
- Realizar um MET e quimissorção de hidrogênio nos catalisadores para avaliar a dispersão das partículas de cobalto nas diferentes amostras;
- Verificar se os teores de cobalto nos catalisadores são realmente iguais através de análise elementar;
- Analisar os catalisadores em FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) para identificar os grupamentos superficiais gerados com a funcionalização dos suportes;
- Sintetizar e analisar catalisadores com outras espessuras de camadas de carbono, de forma a verificar melhor sua influência na reação de Fischer-Tropsch.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADESINA, A. A., 1996, “Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs”, *Applied Catalysis A: General*, v. 138, pp. 345-367.

AWANO, C. M., 2012, *Preparação e caracterização de sílicas mesoporosas*. M.Sc. dissertation, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, São Paulo, Brasil.

BALAKRISHNAN, N., 2013, *Theoretical Studies of Co Based Catalysts on CO Hydrogenation and Oxidation*. D. Sc. dissertation, University of South Florida, Florida, Estados Unidos.

BALASUBRAMANIAN, K., BURGHARD, M., 2005, “Chemically Functionalized Carbon Nanotubes”, *Small*, v. 1, n. 2, pp. 180 – 192.

BAHRIG, L.; HICKEY, S. G.; EYCHMÜLLER, A., 2014, “Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment – a review”, *CrystEngComm*, v.16, pp. 9408-9424.

BERTOLE, C. J., MIMS, C. A., KISS, G., 2002, “The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis”, *Journal of Catalysis*, v.210, pp. 84-96.

BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., *et al.*, 2006, “Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, pp. 3956-3964.

BEZEMER, G. L., LAAK, A., DILLEN, A. J., *et al.*, “Cobalt supported on carbon nanofibers - a promising novel Fischer-Tropsch catalyst”. In: BAO, X, XU, Y.,

Natural Gas Conversion VII, v.147, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Dalian, China, Elsevier, pp. 259-264, 2004.

BILOEN, P., SACHTLER, W. M. H., “Mechanism of Hydrocarbon Synthesis over Fischer-Tropsch Catalysts”. In: ELEY, D. D., PINES, H., WEISZ, P. B., *Advances in Catalysis*, v. 30, The Netherlands, Elsevier, pp. 165- 216, 1981.

BLIGAARD, T., NØRSKOV, J.K., DAHL, S. *et al.*, 2004, “The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis”, *Journal of Catalysis*, v.224, pp. 206-217.

BOND, G. C., “Chemisorption at metal surfaces”. In: ATKINS, P. W., HOLKER, J. S. E., HOLLIDAY, A. K., *Heterogeneous Catalysis Principles and Applications*, 2 ed, chapter 3, Oxford, Reino Unido, Oxford Science Publications, 1987.

BRUSHAN, B., 2004, **Springer Handbook of Nanotechnology**, 1 ed. Ohio, EUA, Springer.

BUKUR, D. B., TODIC, B., ELBASHIR, N., 2015, “Role of water-gas-shift reaction in Fischer–Tropsch synthesis on iron catalysts: A review”, *Catalysis Today*, v.275, pp. 66-75.

COUBLE, J., BIANCHI, D., 2013, “Experimental Microkinetic Approach of the Surface Reconstruction of Cobalt Particles in Relationship with the CO/H₂ Reaction on a Reduced 10% Co/Al₂O₃ Catalyst”, *J. Phys. Chem. C*, v. 117, pp. 14544–14557.

CHEN, A.; YU, Y.; LI, Y. *et al.*, 2016, “Synthesis of macro-mesoporous carbon materials and hollow core/mesoporous shell carbon spheres as supercapacitors”, *J Mater Sci*, v.51, pp.4601-4608.

CHEN, S., XIN, Y., ZHOU, Y., *et al.*, 2014, “Branched CNT@SnO₂ nanorods@carbon hierarchical heterostructures for lithium ion batteries with high reversibility and rate capability”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, pp. 15582-15589.

CHEN, W., FAN, Z., PAN, X. *et al.*, 2008, “Effect of Confinement in Carbon Nanotubes on the Activity of Fischer-Tropsch Iron Catalyst”, *J. AM. CHEM. SOC.*, v.130, pp. 9414-9419.

CHENG, J.; HU, P.; ELLIS, P *et al.*, 2008, “A First-Principles Study of Oxygenates on Co Surfaces in Fischer-Tropsch Synthesis”, *J. Phys. Chem. C*, v. 112, pp. 9464-9473.

Crude Oil Prices, BP. Disponível em:
https://www.quandl.com/data/BP/CRUDE_OIL_PRICES-Crude-Oil-Prices-from-1861.
Acesso em: 08 mar. 2018, 15:01:01.

DA SILVA, 2010, *Hidroxiapatita Mesoporosa Pura e Modificada Organicamente com Grupos Nitrogenados – síntese, caracterização e uso como carreadora de fármacos*. D.Sc. dissertation, Universidade Federal de Paraíba, Paraíba, Brasil.

DE JONG, K. P., GEUS, J. W., 1982, “Production of supported silver catalysts by liquid-phase reduction”, *Applied Catalysis*, v.4, pp. 41-51.

DEN BREEJEN, J. P., RADSTAKE, P. B., BEZEMER, G. L.,*et al.*, 2009, “On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch catalysis”, *J Am Chem Soc*, v. 131(20), pp.7197–7203.

DEN BREEJEN, J.P., SIETSMA, J.R.A., FRIEDRICH, H., *et al.*, 2010, “Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 270, pp. 146 – 152.

DRESSELHAUS, M. S., JORIO, A., SAITO, R., 2010, “Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy”, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, v. 1, pp. 89–108.

DRY, M. E., 1996, “Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process”, *Applied Catalysis A: General*, v. 138, pp. 319-344.

DRY, M. E., 2002, “The Fischer–Tropsch process: 1950–2000”, *Catalysis Today*, v.71, pp. 227-241.

DRY, M. E., “FT catalysts”. In: STEYNBERG, A., DRY, M., *Fischer-Tropsch Technology*, v. 152, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, pp. 533- 600, 2004.

DRY, M. E., “The Fischer-Tropsch (FT) synthesis processes”. In: ERTL, G., KNOZINGER H., SCHUTH, F., WEITKAMP, J., *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2 ed, chapter 13, Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.

FARAH, M. A., 2012, *Petróleo e seus derivados*. 1 ed. Brasil, LTC.

FIGUEIREDO, J. L. & PEREIRA, M. F. R., 2010, “The Role of Surface Chemistry in Catalysis with Carbons”, *Catalysis Today*, v. 150, pp. 2-7.

FILOT, I. A. W., 2015, *Quantum Chemical and Microkinetic Modeling of the Fischer-Tropsch Reaction*. D. Sc. dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Holanda.

FREIMAN, S., HOOKER, S., MIGLER, K., AREPALLI, S., 2008, **Measurement Issues in Single Wall Carbon Nanotubes**, 1 ed. Washington, NIST.

GEERLINGS, J. J. C., WILSON, J. H., KRAMER, G. J. *et al.*, 1999, “Fischer–Tropsch technology—from active site to commercial process”, *Applied Catalysis A*, v.186, pp. 27-40.

GHOLAMI, T., SALAVATI-NIASARI, M., BAZARGANIPOUR, M., *et al.*, 2013, “Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by organic ligand”, *Superlattices and Microstructures*, v. 61, pp. 33-41.

GRADASSI, M. J., “Economics of Gas to Liquids Manufacture”. In: PARMALIANA, A., SANFILIPPO, D., FRUSTERI, F *et al.*, *Natural Gas Conversion V*, v.119, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, pp. 35-44, 1998.

HEINRICHS, B., LAMBERT, S., JOB, N., *et al.*, “Sol-Gel Synthesis of Supported Metals”. In: REGALBUTO, J., *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 1 ed, chapter 8, Boca Raton, USA, Taylor and Francis Group, LLC, 2007.

HU, J., YU, F., LU, Y., 2012, “Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion”, *Catalysts*, v.2, pp. 303-326.

INAGAKI, M; PARK, C. R.; SKOWRONSKI, J. M. *et al.*, 2008, "Glass-like Carbon Spheres — Activation, Porosity and Application Possibilities", *Adsorption Science & Technology*, v. 26, No. 10, pp. 735-787.

JIA, R., WANG, C., WANG, S., 2005, “Effect of surface oxygen groups of the supports on platinum dispersion in Pt/C catalysts”, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 86, n. 1, pp. 135-139.

JOHANSSON, E. M., 2010, *Controlling the Pore Size and Morphology of Mesoporous Silica*. Ph.D. dissertation, Linköping University, Suíça.

JUNG, J.; KIM, S. W., MOON, D. J., 2012, “Fischer–Tropsch Synthesis over cobalt based catalyst supported on different mesoporous silica”, *Catalysis Today*, v. 185, pp. 168-174.

KANG, J., ZHANG, S., ZHANG, Q., *et al.*, 2009, “Ruthenium Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Efficient Catalysts for Selective Conversion of Synthesis Gas to Diesel Fuel”, *Angew. Chem. Int.*, v. 48, pp. 2565-2568.

KERNER, D., “Flame Hydrolysis for Oxide Supports”. In: REGALBUTO, J., *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 1 ed, chapter 1, Boca Raton, USA, Taylor and Francis Group, LLC, 2007.

KHODAKOV, A. Y., CHU, W., FONGARLAND, P., 2007, “Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels”, *Chem. Rev.*, v.107, pp. 1692-1744.

KIM, S. S., PINNAVAIA, T. J., 2011, “A low cost route to hexagonal mesostructured carbon molecular sieves”, *Chem. Commun.*, v. 0, pp. 2418-2419.

KONICKI, W., CENDROWSKI, K., CHEN, X., *et al.*, 2013, “Application of hollow mesoporous carbon nanospheres as an high effective adsorbent for the fast removal of acid dyes from aqueous solutions”, *Chem. Eng. J.*, v. 228, pp. 824–833.

KRAUM, M., BAERNS, M., 1999, “Fischer–Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance”, *Applied Catalysis A: General*, v. 186, pp. 189-200.

LANCELOT, C., ORDOMSKY, V., STEPHAN, O., *et al.*, 2014, “Direct evidence of surface oxidation of cobalt nanoparticles in alumina supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis”, *ACS Catalysis*, v. 4 (12), pp. 4510-4515.

LASKOWSKI, J., MILOW, B., RATKE, L., 2014, “Subcritically dried resorcinol–formaldehyde aerogels from a base–acid catalyzed synthesis route”, *Microporous Mesoporous Materials*, v. 197, pp. 308-315.

LEONG, Z. Y.; YANG, H. Y., 2016, “Porous carbon hollow spheres synthesized via a modified Stöber method for capacitive deionization”, *The Royal Society of Chemistry*, v.6, pp.53542-53549.

LI, N., ZHANG, Q., LIU, J., *et al.*, 2013, “Sol–gel coating of inorganic nanostructures with resorcinol–formaldehyde resin”, *Chem. Commun.*, v. 49, pp. 5135-5137.

LI, S.; PASC, A.; FIERRO, V. *et al.*, 2016, “Hollow carbon spheres, synthesis and applications – a review”, *J. Mater. Chem. A*, v. 4, n. 33, pp. 12686–12713.

LIANG, C.; LI, Z.; DAI, S., 2008, “Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and Modification”, *Angewandte Chemie*, v.47, pp. 3696-3717.

LIU, J.; WANG, P.; XU, W. *et al.*, 2017, “Particle Size and Crystal Phase Effects in Fischer-Tropsch Catalysts”, *Engineering*, v.3, pp. 467-476.

LIU, R., MAHURIN, S. M., LI, C., *et al.*, 2011, “Dopamine as a Carbon Source: The Controlled Synthesis of Hollow Carbon Spheres and Yolk-Structured Carbon Nanocomposites”, *Angew. Chem. Int.*, ed. 50, pp. 6799-6802.

LIU, W.; ZHU, F.; LIU, Y. *et al.*, 2015, “One-pot synthesis of hollow mesoporous carbon materials and their drug release properties”, *J Mater Sci*, v.50, pp.717-724.

LOUIS, C., “Deposition-Precipitation Synthesis of Supported Metal Catalysts”. In: REGALBUTO, J., *Catalyst Preparation Science and Engineering*, 1 ed, chapter 1, Boca Raton, USA, Taylor and Francis Group, LLC, 2007.

MAI, E. F., 2011, *Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio*. M.Sc. dissertation, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

MAITLIS, P. M., QUYOUN, R., LONG, H. C. *et al.*, 1999, “Towards a chemical understanding of the Fischer–Tropsch reaction: alkene formation”, *Applied Catalysis A*, v.186, pp. 363-374.

MAITLIS, P. M., ZANOTTI, V., 2009, “The role of electrophilic species in the Fischer–Tropsch reaction”, *Chemical Communications*, v. 0, pp. 1619-1634.

MANOCHA, S., 2003, "Porous carbons", *Sadhana*, v. 28, parts 1 & 2, pp. 335-348.

MARTENS, D. L., WANG, D. K., MOTUZAS, J *et al.*, 2015, “Modulation of microporous/mesoporous structures in self-templated cobalt-silica”, *SCIENTIFIC REPORTS*, v. 5, n. 7970 (Jan).

MCKEE, D. W., 1967, “Interaction of Hydrogen and Carbon Monoxide on Platinum Group Metals”, *Journal of Catalysis*, v. 8, pp. 240-249.

MELAET, G., LINDEMAN, A.E., SOMORJAI, G.A., 2014, “Cobalt Particle Size Effects in the Fischer–Tropsch Synthesis and in the Hydrogenation of CO₂ Studied with Nanoparticle Model Catalysts on Silica”, *Topics in Catalysis*, v.57, pp. 500-507.

MIR, A. H., TOULEMOND, M., JEGOU, C *et al.*, 2016, “Understanding and simulating the material behavior during multi-particle irradiations”, *SCIENTIFIC REPORTS*, v. 6, n. 30191 (Jul).

MOTCHELAHO, A. M. M., 2011, *Iron and cobalt catalysts supported on carbon nanotubes for use in the Fischer-Tropsch synthesis*. D.Sc. dissertation, University of the Witwatersrand, Johannesburg, South Africa.

MORALES, F., WECKHUYSSEN, B. M., 2006, “Promotion Effects in Co-based Fischer–Tropsch Catalysis”, *Catalysis*, v.19, pp.1-40.

MORIGUCHI, I., OZONO, A., MIKURIYA, K., 1999, *et al.*, “Micelle-Templated Mesophases of Phenol-Formaldehyde Polymer”, *Chem. Lett.*, v. 28, no. 11, pp. 1171-1172.

NISHIYAMA, N., ZHENG, T., YAMANE, Y., *et al.*, 2005, “Microporous carbons prepared from cationic surfactant–resorcinol/formaldehyde composites”, *Carbon*, v. 43, pp. 269-274.

NOLDIN, J. H. J., 2002, *Contribuição ao estudo da cinética de redução de briquetes auto-redutores*. D.Sc. dissertation, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, Brasil.

OJEDA, M., NABAR, R., NILEKAR, A.U., *et al.*, 2010, “CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis*, v. 272, pp. 287-297.

PAN, X., BAO, X., 2011, “The Effects of Confinement inside Carbon Nanotubes on Catalysis”, *Acc. Chem. Res.*, v.44 (8), pp. 553-562.

PAN, X., FAN, Z., CHEN, W., *et al.*, 2007, “Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles”, *Nature Materials*, v. 6, pp. 507 – 511.

PENG, Y., LIU, H., 2006, “Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 45, pp. 6483 – 6488.

PEREZ-CARBAJO, J., GÓMEZ-ÁLVAREZ, P., BUENO-PEREZ, R. *et al.*, 2014, “Optimisation of the Fischer–Tropsch process using zeolites for tail gas separation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.16, pp. 5678-5688.

Petróleo e Derivados, ANP. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/precos-e-defesa/2-uncategorised/709-petroleo-e-derivados>. Acesso em: 08 fev. 2019, 10:50:01.

PHAAHLOMOHLAKA, T. N.; KUMIA, D. O.; DLAMINI, M. W. *et al.*, 2016, “Ruthenium nanoparticles encapsulated inside porous hollow carbonspheres: A novel catalyst for Fischer–Tropsch synthesis”, *Catalysis Today*, v.275, pp.76-83.

POUR, A. N., SHAHRI, S. M. K., BOZORGZADEH, H. R. *et al.*, 2008, “Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 348, pp. 201-208.

PRIETO, G.; CONCEPCION, P., MURCIANO, R. *et al.*, 2013, “The impact of pre-reduction thermal history on the metal surface topology and site-catalytic activity of Co/SiO₂ Fischer–Tropsch catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 302, pp. 37-48.

RAHMAN, I.A.; PADAVETTAN, V., 2012, “Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites – A Review”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2012.

RALSTON, W. T., MELAET, G., SAEPHAN, T. *et al.*, 2017, “Evidence of Structure Sensitivity in the Fischer–Tropsch Reaction on Model Cobalt Nanoparticles by Time-Resolved Chemical Transient Kinetics”, *Angewandte Chemie*, v.56, pp. 7415-7419.

RAS, E., LOUWERSE, M.J., MITTELMEIJER-HAZELEGER, M.C. *et al.*, 2013, “Predicting adsorption on metals: simple yet effective descriptors for surface catalysis”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.15, pp. 4436-4443.

REUEL, R. C., BARTHOLOMEW, C. H., 1984, “Effects of Support and Dispersion on the CO Hydrogenation Activity/Selectivity Properties of Cobalt”, *Journal of Catalysis*, v. 85, pp. 78-88.

SCHULZ, H., 1999, “Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A*, v.186, pp. 3-12.

SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., 2003, “Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 253, pp. 337-358.

SHANOV, V., YUN, Y., SCHULZ, M. J., 2006, “Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review)”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v. 41, n. 4, pp. 377 – 390.

SIE, S. T., SENDEN, M. M. G., VAN WEICHEM, H. M. H., 1991, “Conversion of natural gas to transportation fuels via the shell middle distillate synthesis process (SMDS)”, *Catalysis Today*, v.8, pp. 371-394.

SOLEAD, S. L., IGLESIA, E., FIATO, R. A., ET al., 2003, “Control of metal dispersion and structure by changes in the solid-state chemistry of supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts”, *Topics in Catalysis*, v. 26, pp. 101-109.

STEYNBERG, A. P., “Electrochemically Controlled Deposition-Precipitation. A New Method for the Production of Supported Catalysts.” In: DELMON, B., GRANGE, P., JACOBS, P. A., *et al.*, *Preparation of Catalysts IV*, v. 31, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, pp. 55- 70, 1987.

STEYNBERG, A. P., “Introduction to Fischer-Tropsch Technology”. In: STEYNBERG, A., DRY, M., *Fischer-Tropsch Technology*, v. 152, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, pp. 1- 63, 2004.

STÖBER, W., FINK, A., 1968, “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range”, *Journal of colloid and interface science*, v. 26, pp. 62-69.

STOBINSKI, L., LESIAK, B., KOVER, L., *et al.*, 2010, “Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electrospectroscopy methods”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 501, pp. 77-84.

STORSAETER, S., CHEN, D., HOLMEN, A., 2006, “Microkinetic modelling of the formation of C1 and C2 products in the Fischer–Tropsch synthesis over cobalt catalysts”, *Surface Science*, v.600, pp. 2051-2063.

SUN, Z., SUN, B., QIAO, M., *et al.*, 2012, “A General Chelate-Assisted Co-Assembly to Metallic Nanoparticles Incorporated Ordered Mesoporous Carbon Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, pp. 17653–17660.

SWART, I., 2008, *Adsorption of CO and H₂ on Transition Metal Clusters, insights from Vibrational Spectroscopy and Density Functional Theory*. D. Sc. dissertation, Universiteit Utrecht, Utrecht, Holanda.

TAIARIOL, T. S., KAWACHI, E. Y., PARDINI, L. C., 2015, "Influência do catalisador em soluções poliméricas para o preparo de géis orgânicos de resorcinol-formaldeído", *Quim. Nova*, v. XY, No. 00, pp. 1-5.

TALLANT, D. R., MICHALSKE, T. A., SMITH, W. L., 1988, “The effects of tensile stress on the Raman spectrum of silica glass”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 106, pp. 380-383.

TAN, T. T. Y., LIU, S., ZHANG, Y., *et al.*, “Microemulsion preparative method (Overview)”. In: HASHMI, S., MRIDHA, S., *Comprehensive Nanoscience and Technology*, v. 5, *Materials Science and Materials Engineering*, The Netherlands, Elsevier, pp. 399–441, 2011.

TRÉPANIER, M., TAVASOLI, A., DALAI, A. K., *et al.*, 2009, “Co, Ru and K loadings effects on the activity and selectivity of carbon nanotubes supported cobalt catalyst in Fischer–Tropsch synthesis”, *Applied Catalysis A: General*, v. 353, pp. 193-202.

VALERO, M. C., RAYBAUD, P., 2013, “Cobalt Catalyzed Fischer–Tropsch Synthesis: Perspectives Opened by First Principles Calculations”, *Catal Lett*, v.143, pp. 1-17.

VANSANT, E. F., VOORT, P. V. D., VRANCKEN, K. C., *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*, v. 93, *Studies in Surface Science and Catalysis*, New York, NY, USA, Elsevier Science, 1995.

VAN SANTEN, R. A., CIOBÎCA, I. M., VAN STEEN, E., et al., “Mechanistic Issues in Fischer–Tropsch Catalysis”. In: GATES, B., KNOEZINGER, H., JENTOFT, F., *Advances in Catalysis*, v. 54, The Netherlands, Elsevier, pp. 127- 187, 2011 a.

VAN SANTEN, R. A., GHOURI, M. M., SHETTY, S. *et al.*, 2011 b, “Structure sensitivity of the Fischer–Tropsch reaction; molecular kinetics simulations”, *Catalysis Science & Technology*, v. 1, pp. 891-911.

VAN SANTEN, R. A., MARKVOORT, A. J., FILOT, I. A. W. *et al.*, 2013, “Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v.15, pp. 17038-17063.

VAN STEEN, E., CLAEYS, M., DRY, M. E., *et al.*, 2005, “Stability of Nanocrystals: Thermodynamic Analysis of Oxidation and Re-reduction of Cobalt in Water/Hydrogen Mixtures”, *J. Phys. Chem. B*, v. 109, pp. 3575–3577.

XIAO-DONG, W.; ZHENG-XIANG, S.; SANG, T. *et al.*, 2010, “Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, pp. 23-29.

XIONG, H.; MOTCHELAHO, M. A. M.; MOYO, M. *et al.*, 2011, “Correlating the preparation and performance of cobalt catalysts supported on carbon nanotubes and carbon spheres in the Fischer–Tropsch synthesis”, *Journal of Catalysis*, v.278, pp. 26-40.

XIONG, H.; MOYO, M.; MOTCHELAHO, M. A. M. *et al.*, 2010a, “Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of

iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters”, *Applied Catalysis A: General*, v.388, pp.168-178.

XIONG, H.; MOYO, M.; RAYNER M. K. *et al.*, 2010b, “Autoreduction and Catalytic Performance of a Cobalt Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Supported on Nitrogen-Doped Carbon Spheres”, *ChemCatChem*, v.2, pp.514-518.

XU, D., LI, W., DUAN, H., *et al.*, 2005, “Effect of Pt, Ru and Pd Promoters on the Performance of Co/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis”, *Chin. J. Catal.*, v. 26, pp. 780–784.

WANG, C., GUO, S., PAN, X., CHEN, W., BAO, X., 2008, “Tailored cutting of carbon nanotubes and controlled dispersion of metal nanoparticles inside their channels”, *Journal Materials Chemistry*, v. 18, pp. 5782 – 5786.

WANG, H., SHI, L., YAN, T *et al.*, 2014, “Design of graphene-coated hollow mesoporous carbon spheres as highperformance electrodes for capacitive deionization”, *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, pp. 4739-4750.

WICKRAMARATNE, N. P.; JARONIEC, M., 2013, “Activated Carbon Spheres for CO₂ Adsorption”, *Appl. Mater. Interfaces*, v.5, pp.1849-1855.

WOOD, D. A., NWAHA, C., TOWLER, B. F., 2012, “Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 9, pp. 196-208.

YANG, Y., JIA, L., MENG, Y., *et al.*, 2012, “Fischer–Tropsch Synthesis over Ordered Mesoporous Carbon Supported Cobalt Catalysts: The Role of Amount of Carbon Precursor in Catalytic Performance”, *Catal Lett*, v. 142, pp. 195-204.

YU, G., SUN, B., PEI, Y., *et al.*, 2010, “Fe_xO_y@C Spheres as an Excellent Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis”, *J. Am. Chem. Soc.*, v. 132, pp. 935–937.

YU, J. H., LEE, C. W., IM, S. S., *et al.*, 2003, “Structure and magnetic properties of SiO₂ coated Fe₂O₃ nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation process”, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, v. 4, pp. 55-59.

ZARUBOVA, S., RANE, S., YANG, J., *et al.*, 2011, “Fischer–Tropsch Synthesis on Hierarchically Structured Cobalt Nanoparticle/Carbon Nanofiber/Carbon Felt Composites”, *ChemSusChem*, v. 4, pp. 935-942.

ZHANG, C.; HATZELL, K. B.; BOOTA, M. *et al.*, 2014 a, “Highly porous carbon spheres for electrochemical capacitors and capacitive flowable suspension electrodes”, *Carbon*, v. 77, pp. 155-164.

ZHANG, P.; QIAO, Z.; DAI, S., 2015, “Recent advances in carbon nanospheres: synthetic routes and applications”, *Chem. Commun.*, v.51, pp. 9246-9256.

ZHANG, Q., KANG, J., WANG, Y., 2010, “Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity”, *ChemCatChem*, v. 2, pp. 1030-1058.

ZHANG, Q.; CHENG, K; KANG, J. *et al.*, 2014 b, “Fischer–Tropsch Catalysts for the Production of Hydrocarbon Fuels with High Selectivity”, *ChemSusChem*, v.7, pp. 1251-1264.

ZHAO, S.; XIANG, J.; WANG, C. Y. *et al.*, 2012, “Characterization and electrochemical performance of activated carbon spheres prepared from potato starch by CO₂ activation”, *J Porous Mater*, v.20, pp. 15-20.

ZHOU, X.; CHEN, Q.; TAO, Y. *et al.*, 2011, “Effect of vacuum impregnation on the performance of Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 20, pp 350-355.

APÊNDICE A: CROMATOGRAMAS

Os cromatogramas para cada reação podem ser visualizados das Figuras A.1 à A.4.

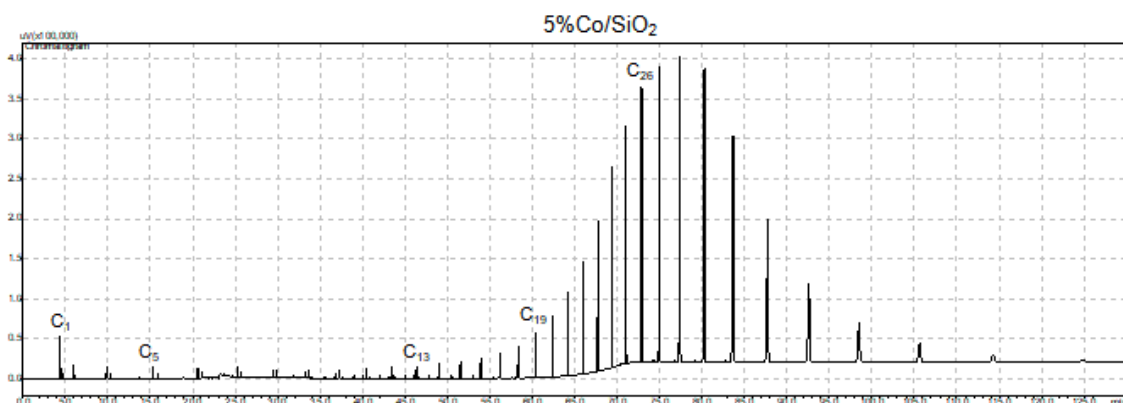


Figura A.1 Cromatograma para a SFT utilizando o catalisador 5% Co/SiO₂.

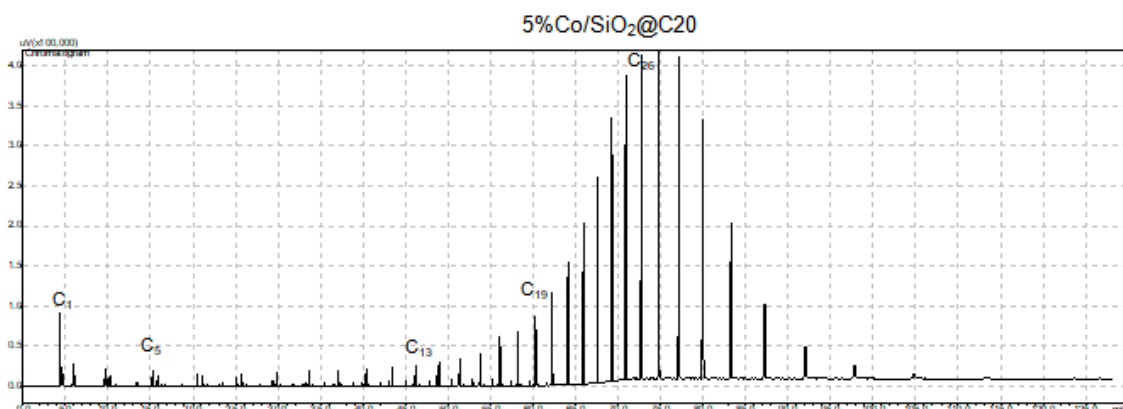


Figura A.2 Cromatograma para a SFT utilizando o catalisador 5% Co/SiO₂@C-20.

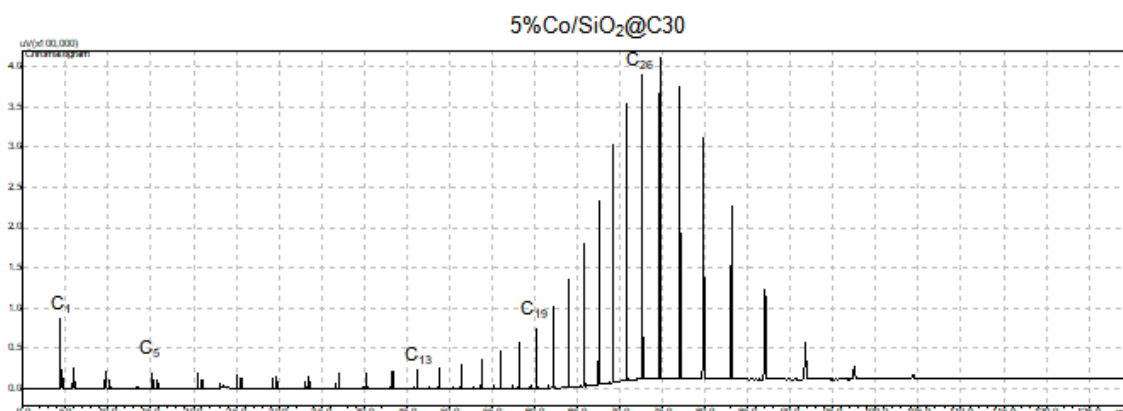


Figura A.3 Cromatograma para a SFT utilizando o catalisador 5% Co/SiO₂@C-30.

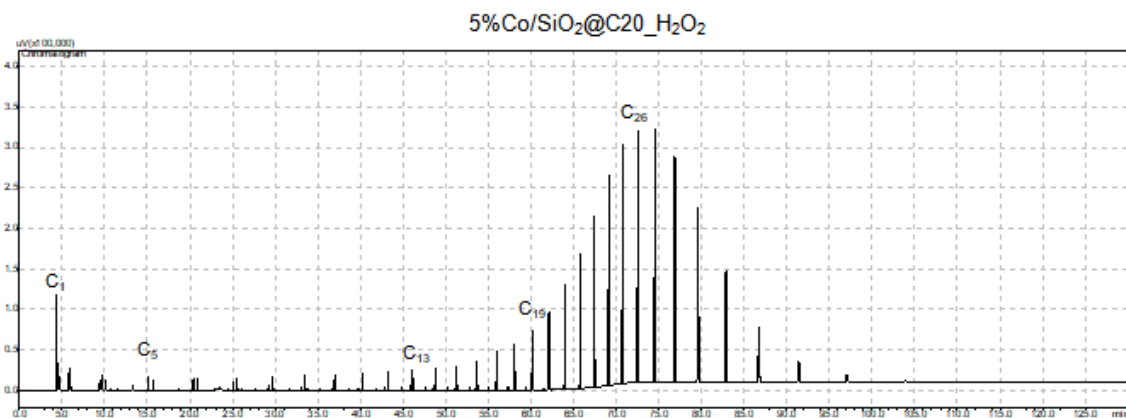


Figura A.4 Cromatograma para a SFT utilizando o catalisador 5%Co/SiO₂@C-20-
_H₂O₂.

APÊNDICE B: FORMAÇÃO DAS CAMADAS DE CARBONO

A explicação detalhada sobre a formação indesejada de esferas de carbono e espessura de camada de carbono inferior à desejada na amostra de SiO₂@C-90 podem ser visualizadas nas Tabelas B.1 à B.10.

Tabela B.1 Parâmetros para o etanol.

Etanol (solvente)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	Quantidade usada (mL)
	C ₂ H ₆ OH	46,07	0,789	100	300
Letra indicativa	(f)	(g)			
Parâmetros	Quantidade usada (g)	Número de mols totais			
	236,7	5,14			
Cálculo	$\frac{(c) \times (d) \times (e)}{100}$		$\frac{(f)}{(b)}$		

Tabela B.2 Parâmetros para a água.

Água (solvente)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	Quantidade usada (mL)
	H ₂ O	18	0,997	100	300
Letra indicativa	(f)	(g)			
Parâmetros	Quantidade usada (g)	Número de mols totais			
	299,1	16,60			
Cálculo	$\frac{(c)x(d)x(e)}{100}$	$\frac{(f)}{(b)}$			

Tabela B.3 Parâmetros para o hidróxido de amônio.

Hidróxido de Amônio - controle de pH, catalisa reações de polimerização dos precursores e de hidrólise e condensação do TEOS para formar camada porosa					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	Quantidade usada (mL)
	NH ₄ OH	35,04	0,880	30	7,8
Letra indicativa	(f)	(g)			
Parâmetros	Quantidade usada (g)	Número de mols totais			
	2,06	0,06			
Cálculo	$\frac{(c)x(d)x(e)}{100}$	$\frac{(f)}{(b)}$			

Tabela B.4 Parâmetros para a sílica.

Sílica (núcleo do suporte)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	Quantidade usada (g)
	SiO ₂	60,08	2,650	100	0,75
Letra indicativa	(f)				
Parâmetros	Número de mols totais				
	0,01				
Cálculo	$\frac{(e)}{(b)}$				

Tabela B.5 Parâmetros para o TEOS.

TEOS (formar camada porosa)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	Quantidade usada (mL)
	SiC ₈ H ₂₀ O ₄	208,33	0,94	100	1,26
Letra indicativa	(f)	(g)			
Parâmetros	Quantidade usada (g)	Número de mols totais			
	1,18	0,006			
Cálculo	$\frac{(c)x(d)x(e)}{100}$		$\frac{(f)}{(b)}$		

Tabela B.6 Parâmetros para o CTAB.

CTAB (permitir junção entre sílica e camada polimérica)						
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	MM Carbono (g/mol)	Quantidade usada (mL)
	C ₁₉ H ₄₂ BrN	364,45	0,0364	100	12,01	34,62
Cálculo						$\frac{(g)}{(c)} \times \frac{(d)}{100}$
Letra indicativa	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)
Parâmetros	Quantidade usada (g)	Número de mols totais	Massa Carbono (g)	Mols de Carbono	Solução Total Computada (L)	[] mM
	1,26	0,003	-	-	0,6	5,8
Cálculo	-	$\frac{(g)}{(b)}$	-	-	=etanol+ água	$\frac{(h)}{(l)}$
<p>Observações: A partir de análises de potencial Zeta realizados por de LI <i>et al.</i> (2013), a superfície da sílica fica positiva a partir de uma concentração de CTAB em cerca de 0,1 mM. Ou seja, há excesso de surfactante que pode ter conduzido à formação de esferas de carbono.</p>						

Tabela B.7 Parâmetros para o formaldeído.

Formaldeído (precursor de carbono)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	MM Carbono (g/mol)
	CH ₂ O	30,03	1,09	36,5	12,01
Letra indicativa	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
Parâmetros	Quantidade usada (mL)	Quantidade usada (g)	Número de mols totais	Massa Carbono (g)	Mols de Carbono
	0,9	0,36	0,012	0,14	0,012
Cálculo	-	$\frac{(c)x(d)x(f)}{100}$	$\frac{(g)}{(b)}$	$\frac{=}{1x(e)x(g)} \frac{=}{(b)}$	$\frac{(i)}{(e)}$
Parâmetros a serem observados	R/F ideal (molar)	R/F obtida (molar)			
	0,4-0,7	0,46			
Observações: A relação molar resorcinol/formaldeído atende aos requisitos, em que, se a quantidade de formaldeído for grande o suficiente para fazer com que essa relação seja menor que 0,4, poderá haver o colapso da estrutura e diminuição do tamanho dos poros.					

Tabela B.8 Parâmetros para o resorcinol.

Resorcinol (precursor de carbono)					
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Parâmetros	Fórmula	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	% pureza	MM Carbono (g/mol)
	C ₆ H ₆ O ₂	110,1	1,26	100	12,01
Letra indicativa	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
Parâmetros	Quantidade usada (mL)	Quantidade usada (g)	Número de mols totais	Massa Carbono (g)	Mols de Carbono
	300	0,6	0,005	0,39	0,033
Cálculo	$\frac{(g)}{(c)} \times \frac{(d)}{100}$	-	$\frac{(g)}{(b)}$	$\frac{6 \times (e) \times (g)}{(b)}$	$\frac{(i)}{(e)}$
Parâmetros a serem observados	[R] mM máximo para não nuclear	Solução Total Computada (L)	[R] na solução (mM)		
	6	0,6	9,08		
Cálculo	-	=água + etanol	$\frac{(h)}{(solução)}$		
Observações: Concentração de resorcinol acima do limite para não nuclear → formação de esferas de carbono.					

Tabela B.9 Cálculo da quantidade de carbono para a camada de 90 nm de espessura.

Cálculo da quantidade de carbono para camada de 90 nm de espessura										
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)
	Massa usada (g)	Diâmetro (nm)	Raio (nm)	Volume/Esfera (nm ³)	Volume/Esfera (cm ³)	Volume (cm ³ /g)	Volume (cm ³)	Quantidade de esferas	Densidade (g/cm ³)	Massa por quantidade de esferas (g)
SiO ₂	0,75	380	190	2,87x10 ⁷	2,87x10 ⁻¹⁴	0,38	0,28	9,85x10 ¹²	2,65	0,75
Cálculo	-	-	=(b)/2	$=\frac{4}{3}\pi(c)^3$	=(d)x10 ⁻²¹	=1/(i)	=(a)x(f)	=(g)/(e)	-	=(g)x(i)
Letra indicativa	(k)	(l)	(m)	(n)	(o)	(p)	(q)	(r)	(s)	(t)
	Massa usada (g)	Diâmetro (nm)	Raio (nm)	Volume/Esfera (nm ³)	Volume/Esfera (cm ³)	Volume casca/esfera (cm ³)	Volume casca (cm ³)	Quantidade de esferas	Densidade (g/cm ³)	Massa por quantidade de esferas (g)
Carbono usado para gerar 1 esfera com 90 nm de camada	-	560	280	9,19x10 ⁷	9,19x10 ⁻¹⁴	6,32x10 ⁻¹⁴	6,32x10 ⁻¹⁴	1	2,27	1,43x10 ⁻¹³
Cálculo	-	=(b)+2x90	=(l)/2	$=\frac{4}{3}\pi(m)^3$	=(n)x10 ⁻²¹	=(o)-(e)	=(a)x(f)	-	-	=(q)x(s)
Letra indicativa	(u)	(v)	(x)	(w)	(y)	(z)	(α)	(β)	(δ)	(Ω)
	Massa usada (g)	Diâmetro (nm)	Raio (nm)	Volume/Esfera (nm ³)	Volume/Esfera (cm ³)	Volume casca/esfera (cm ³)	Volume casca (cm ³)	Quantidade de esferas	Densidade (g/cm ³)	Massa por quantidade de esferas (g)
Carbono usado para gerar esferas com 90 nm de camada	0,54	560	280	9,19x10 ⁷	9,19x10 ⁻¹⁴	6,32x10 ⁻¹⁴	0,62	9,85x10 ¹²	2,27	1,41
Cálculo	-	=(b)+2x90	=(l)/2	$=\frac{4}{3}\pi(m)^3$	=(n)x10 ⁻²¹	=(o)-(e)	=(h)x(z)	=(h)	-	=(α)x(δ)

Tabela B.10 Cálculo da quantidade de carbono para a camada de 90 nm de espessura considerando os poros.

Cálculo da quantidade de carbono para camada de 90 nm de espessura – considerando poros								
Letra indicativa	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
	Massa usada (g)	Volume casca (cm ³)	Massa por quantidade de esferas (g)	Densidade (g/cm ³)	Volume Poros (cm ³ /g)	Volume Poros total (cm ³)	Volume Total de C (cm ³)	Massa real C que deveria ser usada (g)
Carbono usado para gerar esferas com 90 nm de camada	0,54	0,62	1,41	2,27	0,16	0,23	0,39	0,9
Cálculo	-	-	-	-	ASAP	=(c)x(e)	=(b)-(f)	=(d)x(g)
Observações: A quantidade colocada de carbono (vindo do resorcinol e formaldeído) foi inferior à quantidade necessária para formar uma camada de carbono de 90 nm de espessura.								