

4. Resultados e Discussões

4.1. Determinação da Composição Química

Os resultados das análises químicas para determinação dos teores metálicos de Co e/ou Fe nas amostras monometálicas e bimetálicas estão listados na tabela 24.

Tabela 24 - Percentual metálico (Co e/ou Fe) determinado através de E.A.A.

Amostras	Co (%)	Fe (%)
Co/HMS (DDA)	23	-
Fe/HMS (DDA)	-	24
Co-Fe/HMS (DDA)	14	10
Co/HMS (TDA)	28	-
Fe/HMS (TDA)	-	25
Co-Fe/HMS (TDA)	15	12
Co/SBA-15	24	-
Fe/SBA-15	-	24
Co-Fe/SBA-15	15	13

Pode ser evidenciado, pela tabela 24, que os resultados indicaram teores metálicos medidos bem próximos dos valores nominais pretendidos a partir da etapa de preparação das amostras. Isto sugere, que a incorporação dos metais via o método de impregnação do ponto úmido foi eficiente e reproduziu bem os valores esperados.

4.2. Análise Termogravimétrica

4.2.1. Silica Mesoporosa Hexagonal, HMS (DDA)

As curvas típicas referentes à ATG e ATD para o suporte HMS (DDA) na forma não calcinada está ilustrado na figura 14. As perdas de massa e os efeitos térmicos associados foram medidos, sob fluxo de N₂, entre 298 e 873 K. As curvas ATG/ATD para o material HMS (DDA) foram similares às obtidas para o HMS (TDA). O suporte HMS preparado com dodecilamina registrou uma perda de massa total de 32,6% na região de temperatura de 311 a 665 K em três eventos. O primeiro ocorrido no intervalo de 311 a 378 K, onde a curva ATG mostrou uma perda de massa de 4,8% associada a um pico especificamente a 333 K, relativo à

remoção de água adsorvida, em virtude do fato de que as sílicas mesoporosas são bastante susceptíveis à presença de umidade. O segundo, correspondente à principal perda de massa de 18,5%, ocorreu entre 378 e 517 K, com um pico a 495 K, atribuído, principalmente, à decomposição do agente direcionador de estrutura. Finalmente, o terceiro mostrou uma perda de massa de 9,3% na faixa de temperatura de 565 a 665 K, com um pico a 639 K, devido a remoção de alguns resíduos orgânicos ou um indicativo da condensação de grupos silanóis (Si-OH) situados no interior dos poros do material [82].

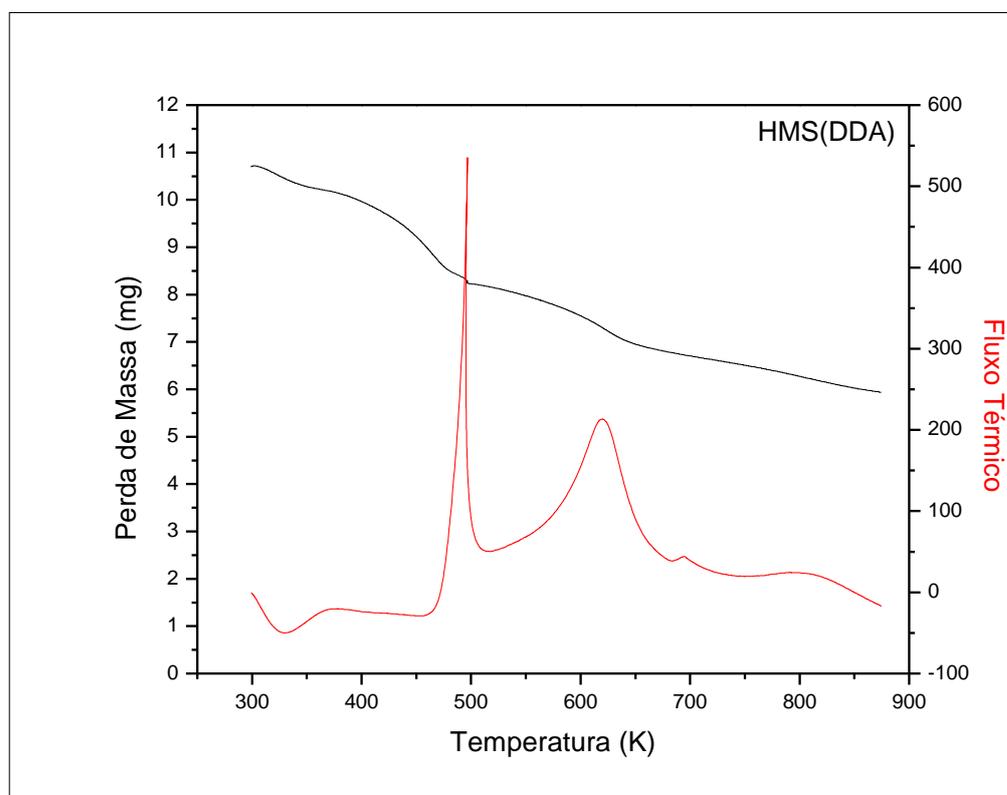


Figura 14 – Curvas ATG/ATD da sílica mesoporosa hexagonal, HMS (DDA), não calcinada

4.2.2. Silica Mesoporosa Hexagonal, HMS (TDA)

As curvas resultantes da análise ATG/ATD para o HMS sintetizado com tetradecilamina estão apresentadas na figura 15. O comportamento é semelhante ao encontrado para o HMS (DDA). O suporte registrou uma perda de massa total de 35,4%; 29,3% do total atribuídos à decomposição das espécies orgânicas. Na região de temperatura de 302 a 375 K, com um pico a 334 K, foi registrada uma perda de massa ligeiramente superior (6,1%) comparado ao HMS (DDA) no

evento correspondente a dessorção da água. Com relação à segunda etapa, a perda de massa foi de 18,5% na faixa de 401 a 547 K, com um pico a 488 K relativo à decomposição do direcionador de estrutura. A terceira região de 577 a 680 K, com um pico a 641 K mostrou uma perda de massa de 10,8% devido à remoção de resíduos orgânicos remanescentes e/ou condensação de grupos silanóis (Si-OH).

A análise ATG/ATD indicou uma faixa de temperatura de decomposição maior para o direcionador DDA do que para o TDA. Além disso, as curvas indicaram menores percentuais de água adsorvida no material HMS (DDA).

A termogravimetria mostrou uma maior perda de massa para a sílica HMS (TDA), com cadeia orgânica mais extensa, em relação à sílica HMS (DDA). De acordo com as curvas ATG/ATD, pode ser sugerido que ambas as sílicas HMS (DDA) e HMS (TDA) apresentaram perdas de massa características de materiais mesoporosos [82] e para ambos os suportes, os agentes direcionadores de estrutura foram principalmente removidos até a temperatura atingir 700 K; embora uma contínua perda de massa tenha sido verificada em temperaturas mais elevadas.

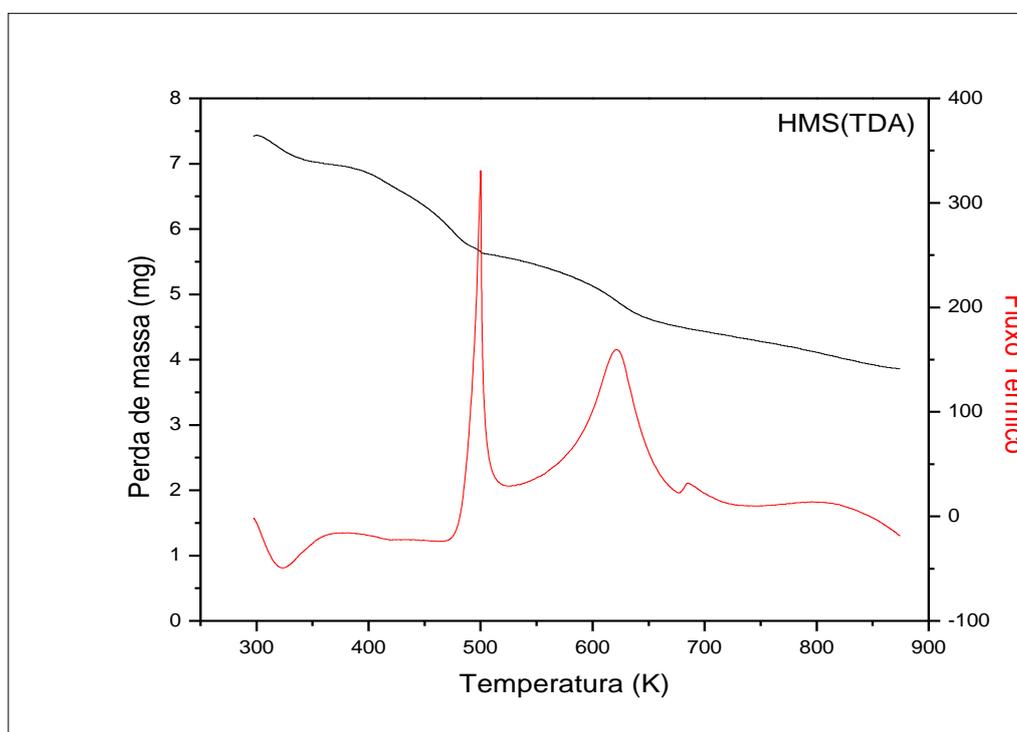


Figura 15 – Curvas ATG/ATD da sílica mesoporosa hexagonal, HMS (TDA), não calcinada.

4.2.3. Silica Mesoporosa, SBA-15

As curvas ATG/ATD referentes à sílica mesoporosa SBA-15 na forma não calcinada estão representadas na figura 16.

A análise ATG/ATD realizada para o material SBA-15 revelou uma perda total de massa de 51,5% na faixa de temperatura de 303 a 675 K atribuídas as seguintes etapas: a primeira apresentou uma perda de 6,5% na região de 303 a 383 K acompanhado de um pico à 322 K devido a dessorção da água. A segunda etapa registrou uma perda de massa de 39,3% entre 392 e 537 K, com um pico a 447 K associado à decomposição do copolímero P123. Por último, uma perda de massa de 5,7% ocorrida no intervalo de 538 a 675 K, com um pico característico a 626 K, pode ser um indicativo da condensação de grupos silanóis e/ou decomposição de resíduos orgânicos. Os resultados obtidos neste trabalho são concordantes com os reportados por Zhao et al [60], que verificaram que a faixa de temperatura onde as espécies do copolímero tri-bloco foram decompostas e dessorvidas dos canais do SBA-15 foi menor que a temperatura de decomposição do copolímero puro (~523 K).

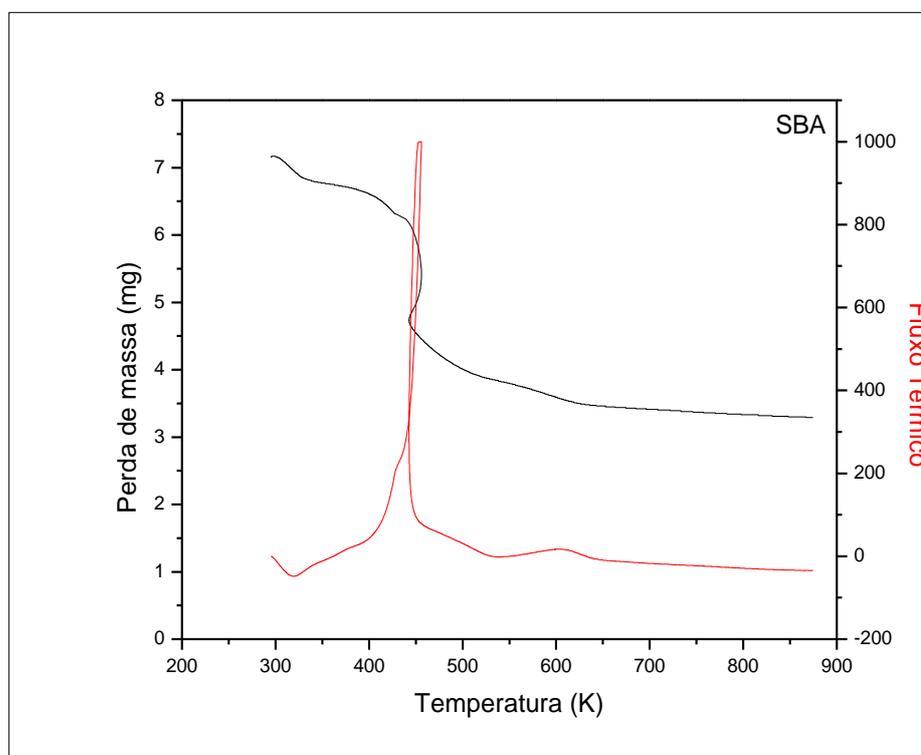


Figura 16- curvas ATG/ATD da sílica mesoporosa SBA-15, não calcinada.

Na tabela 25 estão listadas as faixas de temperatura e as perdas de massa correspondentes a cada etapa para as sílicas mesoporosas HMS e SBA-15.

Tabela 25 - Quantificação dos eventos de perda de massa das sílicas mesoporosas HMS e SBA-15.

Amostra	Faixa de Temperatura (K)			Perda de Massa (%)		
	I	II	III	I	II	III
HMS (DDA)	311-378	378-517	565-665	4,8	18,5	9,3
HMS (TDA)	302-375	401-547	577-680	6,1	18,5	10,8
SBA-15	303-383	392-537	538-675	6,5	39,3	5,7

4.3. Propriedades Texturais

4.3.1. HMS e amostras suportadas na sílica mesoporosa HMS

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio das sílicas mesoporosas, HMS (DDA) e HMS (TDA) e das amostras metálicas suportadas estão mostradas nas figuras 17 e 18, respectivamente. A partir dos dados de fisissorção com N₂ foi possível observar que todas as amostras calcinadas exibiram isotermas do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC com ponto de inflexão em pressões relativas (p/po) altas, característico dos materiais mesoporosos com uma estreita distribuição de poros. As histereses formadas, tipo H1, acentuadas, indicam a presença de mesoporos texturais e poros cilíndricos [77].

Ambas as sílicas mesoporosas HMS exibiram mesoporosidade de estrutura indicado pela primeira histerese, na pressão relativa (p/po) na faixa de 0,1 a 0,45 nas respectivas isotermas de N₂. Já a segunda histerese na região de (p/po) maior que 0,45 foram relacionadas à mesoporosidade de textura [83]. Contudo, foi observado que o HMS (DDA) apresentou uma isoterma de adsorção com uma inflexão mais acentuada na região (p/po) de 0,1 a 0,45, ocasionando uma maior mesoporosidade de estrutura. Contudo, para o material HMS (TDA), foi observada uma maior mesoporosidade de textura em pressões relativas mais elevadas, (p/po) > 0.45; este fato é característico de um maior volume de poros.

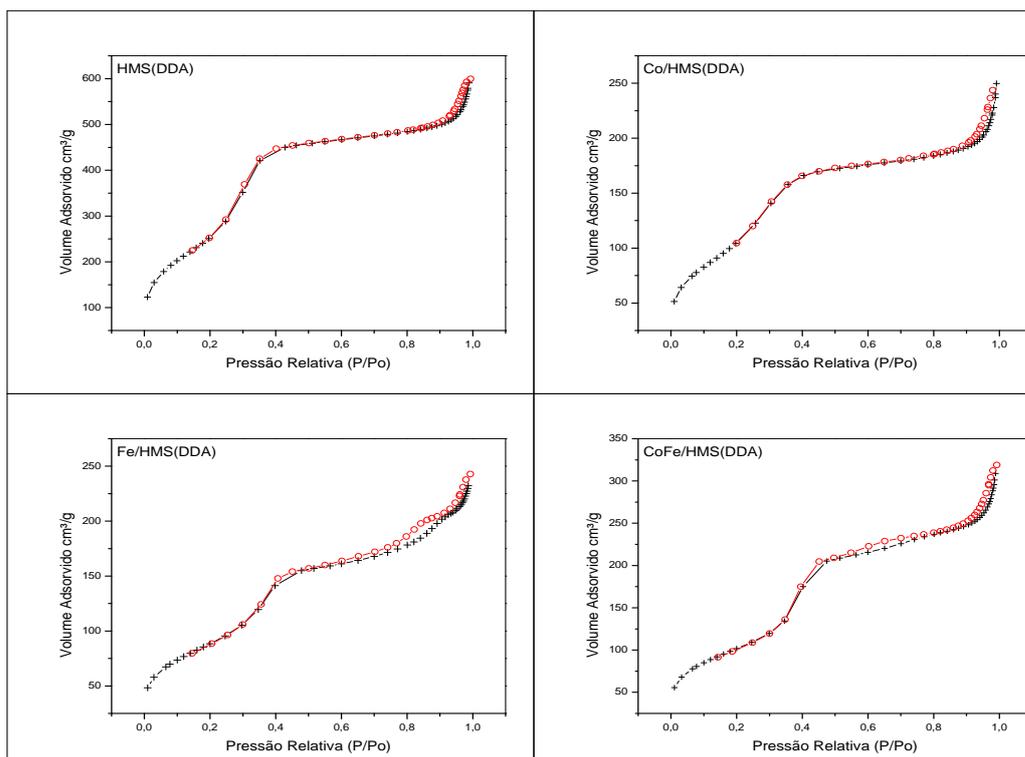


Figura 17 – Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ do suporte HMS (DDA) e amostras mono/bimetálica suportadas.

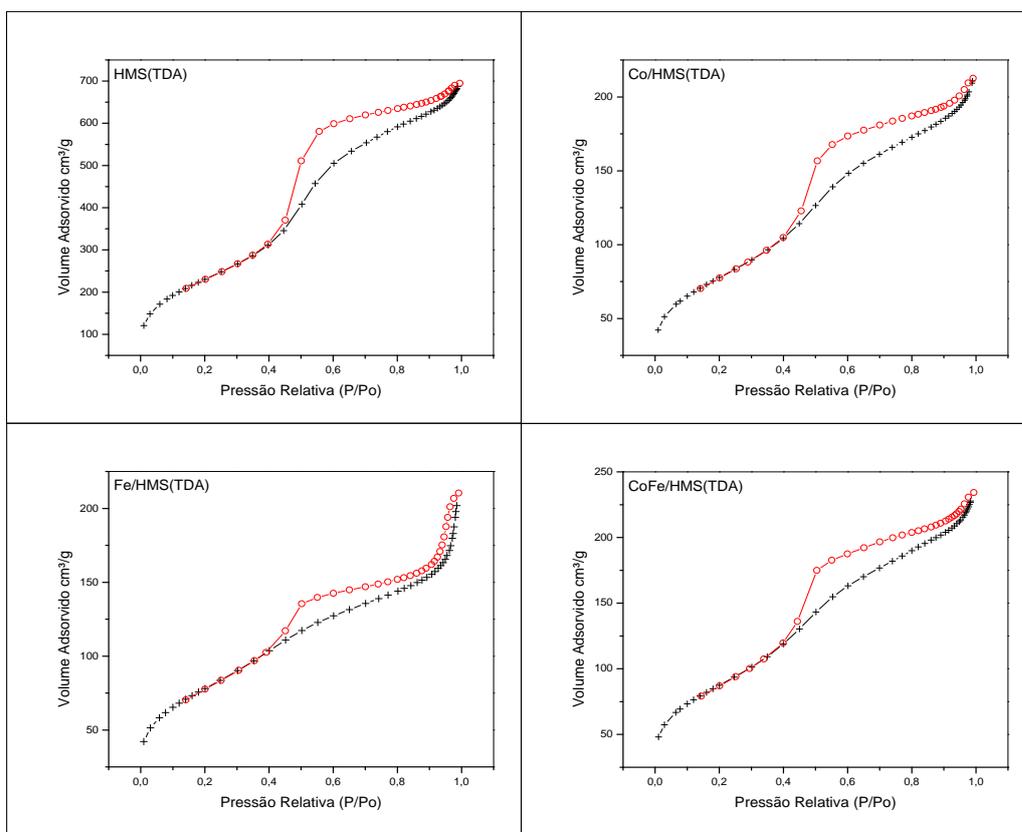


Figura 18 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte HMS (TDA) e amostras mono/bimetálica suportadas em HMS (TDA).

Zhang et al [84] constataram resultados similares, referentes às propriedades de estrutura, em estudos realizados com peneiras moleculares mesoporosas do tipo HMS, sintetizadas com diferentes composições de mistura de reagentes água e etanol.

As isothermas de adsorção-dessorção de N_2 das amostras suportadas mono e bimetalicas foram similares à do suporte original HMS, sugerindo que a estrutura mesoporosa da sílica mesoporosa foi preservada após a etapa de impregnação e de calcinação.

Na tabela 26 estão listados a área específica (BET), o volume total de poros e o diâmetro médio de poro de ambos os suportes e amostras metálicas suportadas. Verificou-se que a área específica (BET), referente aos suportes, diminuiu com o aumento do diâmetro médio de poro e do comprimento da cadeia do direcionador de estrutura.

O suporte HMS (DDA) apresentou uma maior área específica (939 m²/g) e um tamanho menor de poro (3,9 nm), em relação ao suporte HMS (TDA), que pode estar associado a uma maior contração do poro ocorrida na amostra HMS (DDA) após o tratamento da calcinação. Os valores correspondentes à área específica, ao volume de poros e o diâmetro de poro das sílicas tipo HMS estão em concordância com resultados publicados anteriormente [78,80].

A introdução do cobalto e/ou ferro nas sílicas HMS (DDA) e HMS (TDA) provocou um ligeiro deslocamento das isotermas de dessorção para pressões relativas menores, entretanto, a forma das isotermas de adsorção praticamente não sofreram alterações.

Tabela 26 – Propriedades de textura para o suporte HMS e amostras suportadas

Amostras	Área Específica (m²/g)	Volume total de poros (cm³/g)	Diâmetro médio de poro (nm)
HMS (DDA)	939	1,01	3,9
HMS (TDA)	844	1,12	5,1
Co/HMS (DDA)	393	0,42	3,8
Fe/HMS (DDA)	323	0,40	4,6
Co-Fe/HMS (DDA)	371	0,51	5,2
Co/HMS (TDA)	284	0,32	4,6
Fe/HMS (TDA)	285	0,35	4,5
Co-Fe/HMS (TDA)	319	0,38	5,0

O decréscimo significativo na área específica (BET) e no volume total de poros após a incorporação do cobalto e/ou ferro nas sílicas mesoporosas, foi um indício que parte das nanopartículas de óxidos metálicos foi depositada nos poros dos respectivos suportes; ocasionando um bloqueio parcial relativo à formação de alguns aglomerados, principalmente, em presença de alto teor de carga metálica. É importante ressaltar que este fato foi também evidenciado através de imagens obtidas por análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Segundo trabalhos anteriores [68,80], além do efeito do bloqueio parcial dos poros, a impregnação seguida de calcinação também é um fator que pode causar um forte impacto na estrutura ordenada dos materiais mesoporosos acarretando decréscimos significativos na área específica e no volume de poros. Por outro lado, parte do decréscimo ocorrido na área específica pode, também, estar relacionada com o efeito de “diluição” do suporte, a base de silício, com o

óxido metálico; especialmente, para amostras com elevado teor de metal incorporado, segundo alguns pesquisadores [68].

Para Hong et al [73] a magnitude da diminuição do valor da área específica sugere que o efeito do bloqueio dos poros contribuiu mais significativamente para esta variação do que o efeito de diluição da sílica. O presente trabalho verificou a mesma tendência em relação ao decréscimo da área específica devido ao bloqueio dos poros, tendo em vista o alto teor de metal impregnado

Contudo, notou-se que para o material HMS (TDA), este comportamento ocorreu em menor escala para a amostra bimetálica do que para as monometálicas. Além disso, a amostra Co-Fe/HMS (TDA) apresentou maior diâmetro de poro (5,0 nm) em relação a Co/HMS (TDA) e Fe/HMS (TDA) e um valor muito próximo do diâmetro de poro original do suporte HMS (TDA), isto é, 5,1 nm.

Entretanto, observou-se um aumento no diâmetro médio de poro em relação ao suporte, após a introdução do ferro e de cobalto e ferro na sílica HMS (DDA) atribuído a uma possível aglomeração de partículas na superfície externa do suporte formando partículas de tamanhos maiores com espaços vazios (space voids) entre elas. Resultado semelhante foi obtido por Lira et al [80] para catalisadores de cobalto (10 e 20% p/p) suportados em HMS, com impregnação efetuada através de solução de nitrato de cobalto. Os dados referentes ao diâmetro de poro para o catalisador de Co/HMS mostraram um aumento correspondente a 5 e 20% em relação ao diâmetro de poro do suporte HMS, para o catalisador com 20% p/p e 10% de Co respectivamente.

As curvas de distribuição de tamanho de poros para as amostras bimetálicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA), obtidas a partir das respectivas isotermas de adsorção, estão mostradas nas figuras 19 e 20. Cálculos baseados no método BJH indicam uma distribuição estreita de tamanho de poros, com um diâmetro médio de poro de 5,2 nm para amostra Co-Fe/HMS (DDA) e de 5,0 nm para Co-Fe/HMS (TDA). Consequentemente foi verificado uma menor variação do tamanho do poro para Co-Fe/HMS (TDA) comparado a Co-Fe/HMS (DDA). Com relação aos valores referentes ao volume de poros e área específica para as amostras bimetálicas, foi observado um decréscimo de ambos, com o aumento do número de átomos de carbono do agente direcionador de estrutura (12 para 14).

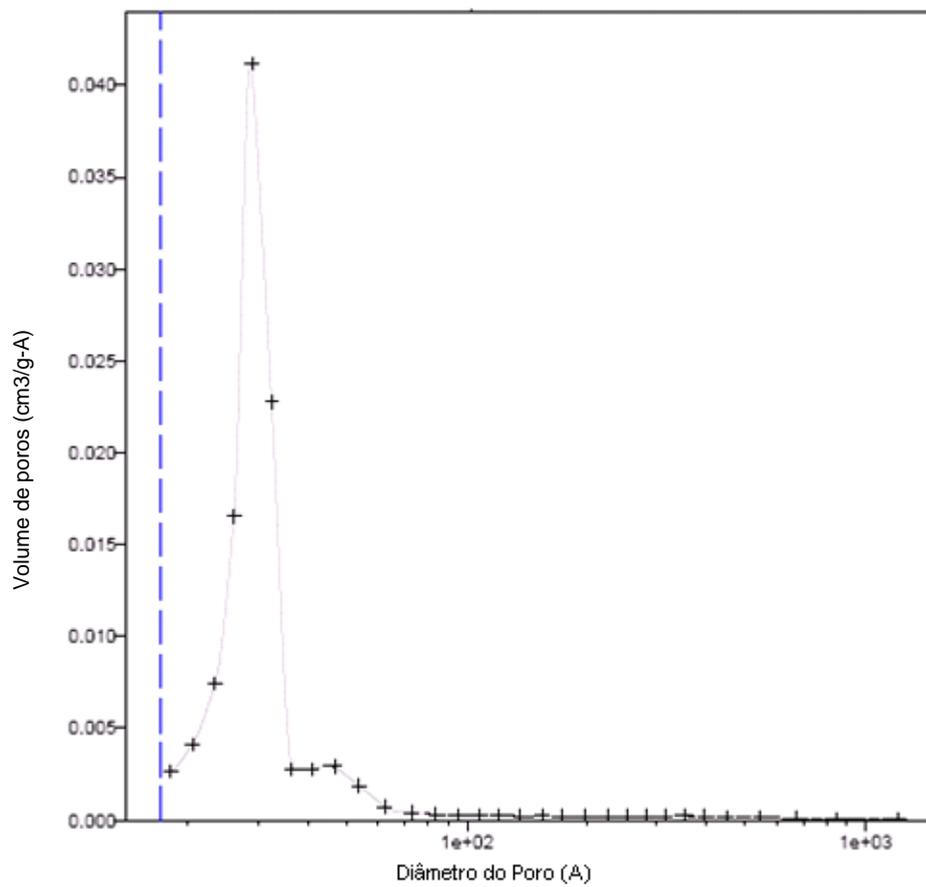


Figura 19 – Curva de distribuição de diâmetro de poros para a amostra Co-Fe/HMS (DDA).

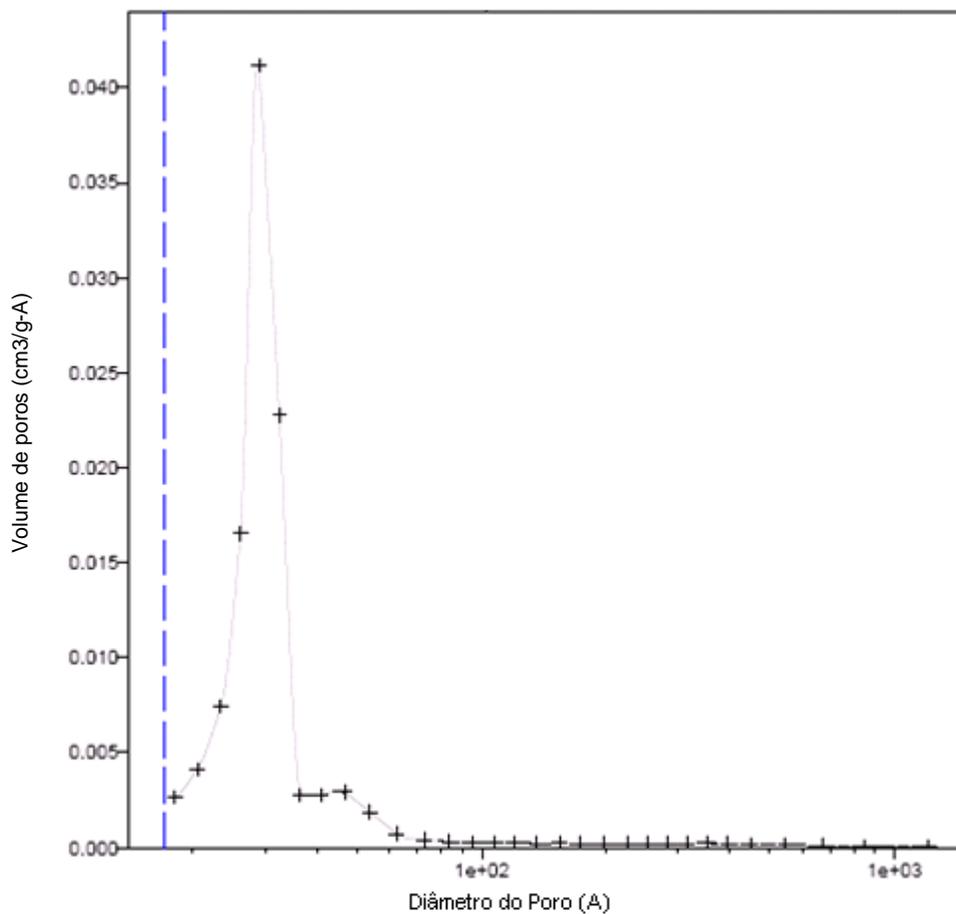


Figura 20 – Curva de distribuição de diâmetro de poros para a amostra Co-Fe/HMS (TDA)

4.3.2. SBA-15 e amostras suportadas na sílica mesoporosa SBA-15

As isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio da sílica mesoporosa SBA-15 e das amostras metálicas suportadas estão mostradas na figura 21. O material calcinado SBA-15 apresentou uma isoterma do tipo IV, de acordo com a classificação IUPAC, com histerese do tipo H1, indicativa da presença de uma estrutura mesoporosa regular e hexagonal, com canais cilíndricos. Foi verificado um aumento na adsorção de nitrogênio na faixa de pressão relativa de 0,65 a 0,8, associado a uma boa porosidade da sílica mesoporosa SBA-15 [60,64], com uma distribuição estreita de tamanho de poros [68].

As isotermas de adsorção de N_2 das amostras mono e bimetálicas calcinadas e suportadas em SBA-15 foram similares à do suporte original, sugerindo que a estrutura mesoporosa do material foi preservada após as etapas de

impregnação metálica e calcinação. Para ambos os casos, mono e bimetálico, o ponto de inflexão da curva de adsorção declinou para uma pressão relativa ligeiramente menor, sugerindo um decréscimo do diâmetro médio de poro da amostra.

A amostra de SBA-15 pura apresentou resultados relativos as propriedades texturais próximos aos apresentados em diversas publicações na literatura [61,68].

As propriedades texturais do suporte SBA-15 e metais suportados estão listados na tabela 27.

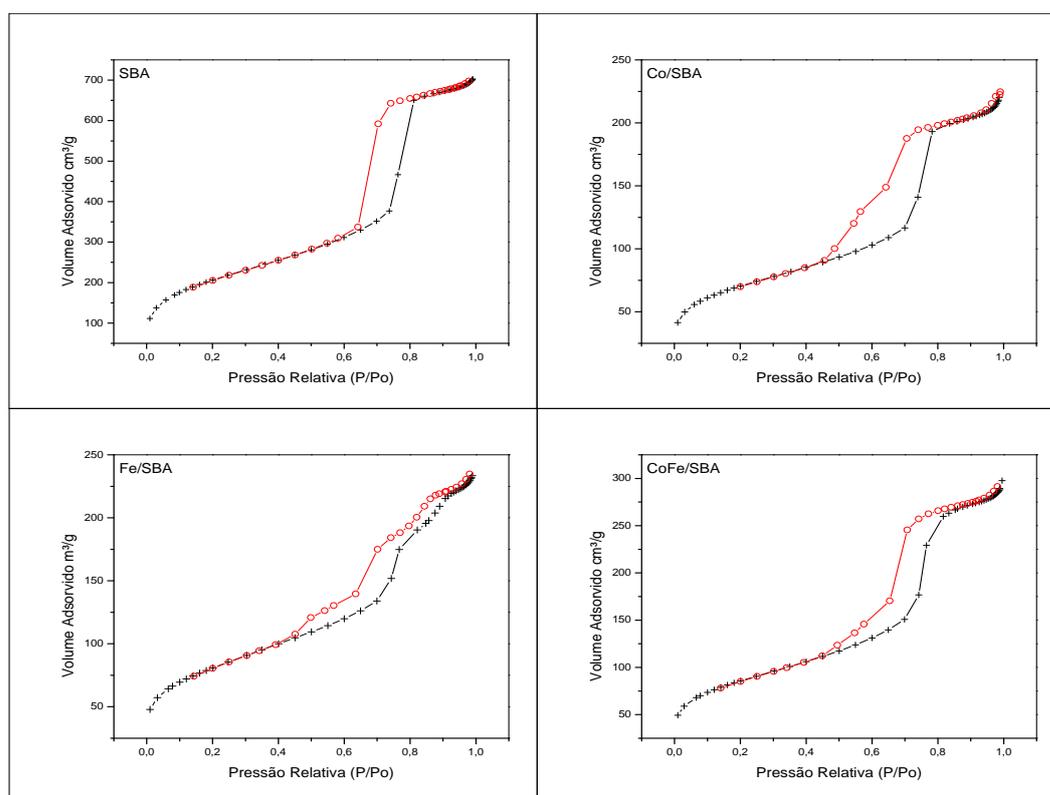


Figura 21 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 do suporte SBA-15 e amostras mono/bimetálica suportadas em SBA-15.

Tabela 27 – Propriedades de textura para o suporte SBA-15 e amostras suportadas.

Amostras	Área Específica (m^2/g)	Volume total de poros (cm^3/g)	Diâmetro médio de poro (nm)
SBA-15	748	1,12	5,8
Co/SBA-15	252	0,36	5,4
Fe/SBA-15	291	0,39	5,0
Co-Fe/SBA-15	309	0,47	5,7

A área específica BET, o volume total de poros e, em menor extensão, o diâmetro de poro, decresceram após a introdução do cobalto e/ou ferro no suporte SBA-15, provavelmente devido à um bloqueio parcial, pela entrada de parte das nanopartículas nos poros do suporte e também pela presença de alguns aglomerados. Este bloqueio torna difícil o acesso do gás inerte aos poros. Micrografias das diversas amostras obtidas por análise MET corroboraram a formação de aglomerados.

Para a amostra bimetálica, Co-Fe/SBA-15, os valores determinados para área específica, volume total de poros e diâmetro médio de poro foram maiores em relação às amostras monometálicas suportadas em SBA-15.

A curva de distribuição de tamanho de poro obtida a partir da isoterma de adsorção, usando método BJH, é apresentada na figura 22 para a amostra de Co-Fe/SBA-15. Um diâmetro médio em torno de 5,7 nm foi revelado.

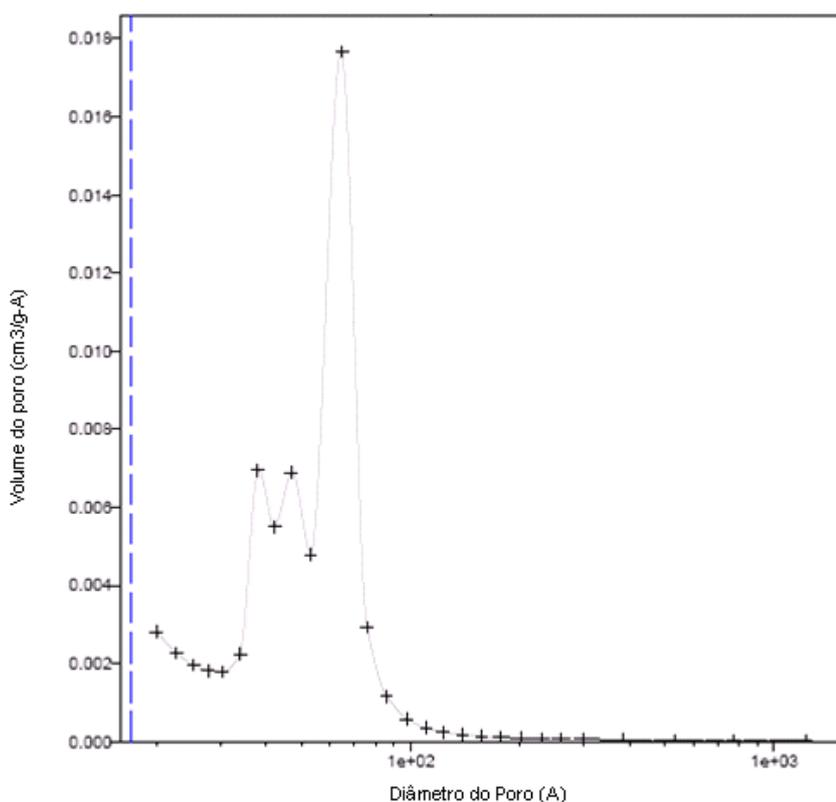


Figura 22 – Curva de distribuição de diâmetro de poros para a amostra Co-Fe/SBA-15

Foi possível observar que a amostra bimetálica de Co-Fe/SBA-15 apresentou um percentual menor de decréscimo nos valores da área específica e diâmetro de poro em comparação à amostra de Co-Fe/HMS (DDA).

Neste caso, a área específica dos suportes decresceu na seguinte ordem: $SBA-15 < HMS (TDA) < HMS (DDA)$; isto é, o decréscimo ocorreu com o aumento do diâmetro de poro da sílica mesoporosa.

4.4. Difração de raios-X

4.4.1. HMS e Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS

Os difratogramas de raios-X obtidos para os suportes HMS (DDA), HMS (TDA) e para as amostras mono/bimetálicas suportadas e calcinadas estão mostrados nas figuras 23 e 24. A difração de raios-X foi introduzida para caracterizar a estrutura dos suportes calcinados e das amostras suportadas. As sílicas HMS exibiram um único e intenso pico de difração, em baixo ângulo, de aproximadamente $0,84^\circ$, o qual pode ser indexado à reflexão (100), de uma estrutura hexagonal, com uma distância interplanar de 10,48 nm. O parâmetro de célula unitária (a) foi calculado a partir da seguinte expressão: $a = 2d_{100} / \sqrt{3}$

Para as sílicas, HMS (DDA) e HMS (TDA), foram estimados valores idênticos de 12,1 nm para o parâmetro a . Os resultados obtidos para as amostras mono e bimetálicas, através das medidas de difração de raios-X, confirmaram que a estrutura ordenada dos suportes HMS foi preservada após as etapas de impregnação e calcinação, corroborando as indicações apresentadas pelos resultados de fisissorção com N_2 .

As espessuras de parede obtidas subtraindo-se os parâmetros de célula dos diâmetros de poro, isto é, ($W = a - \text{diâmetro de poro}$), para todas as amostras da série HMS estão listadas na tabela 28. Os valores estimados das espessuras de parede de 8,2 nm para suporte HMS (DDA) e 7,0 nm para HMS (TDA) foram maiores em relação a valores publicados na literatura [78], sugerindo a formação de material mais resistente, isto é, hidrotêrmicamente mais estável em comparação, por exemplo, ao material MCM-41, que apresenta aplicação limitada devido à baixa estabilidade hidrotérmica.

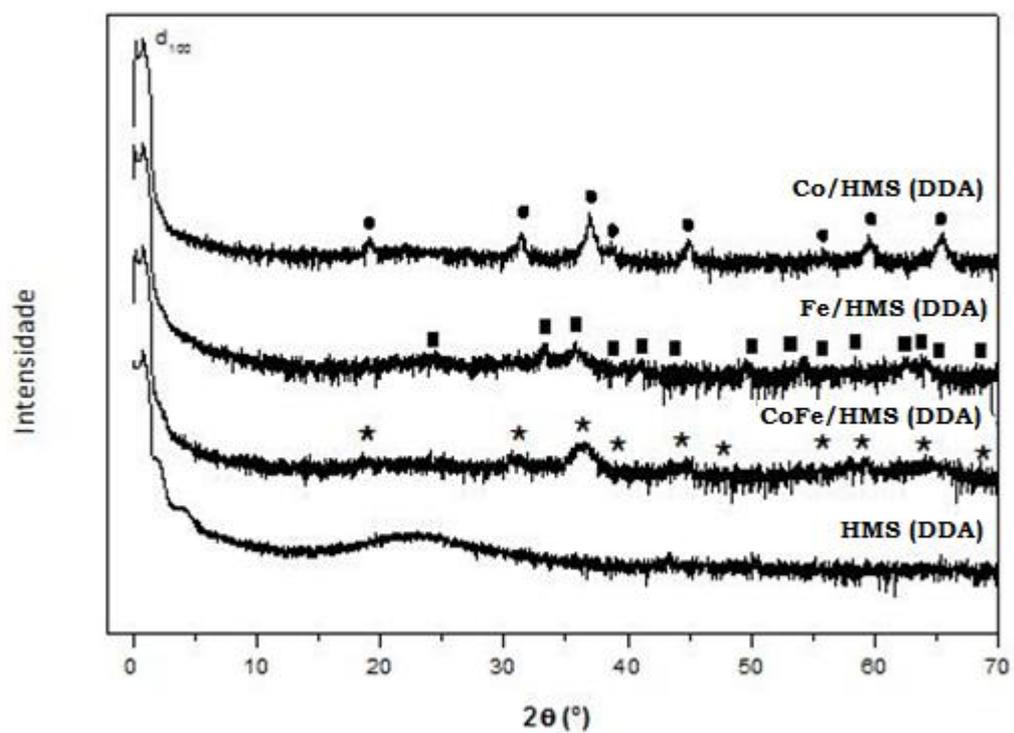


Figura 23 – Análise de DRX do suporte HMS (DDA) e amostras mono/bimetálica suportadas em HMS (DDA). Co_3O_4 (●); Fe_2O_3 (■); CoFe_2O_4 (*)

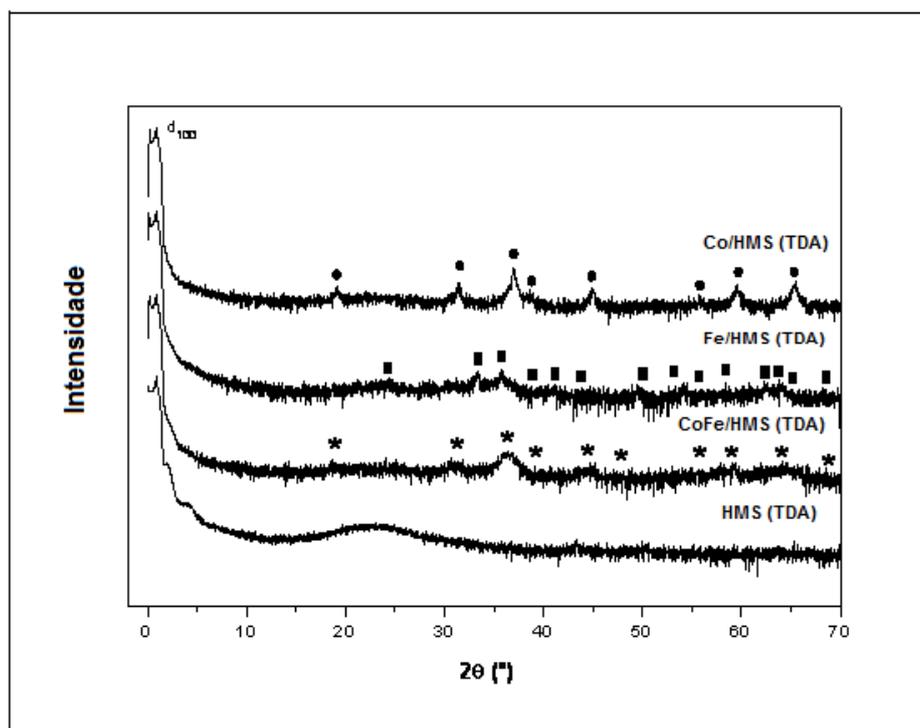


Figura 24 – Análise de DRX do suporte HMS (TDA) e amostras mono/bimetálica suportadas em HMS (TDA). Co_3O_4 (●); Fe_2O_3 (■); CoFe_2O_4 (*)

A localização dos picos na faixa de ângulos de difração de 10 a 70° mostrou que a espécie Co_3O_4 , na forma cúbica, foi a única fase cristalina de cobalto presente nas amostras mono e bimetalicas baseadas em cobalto, indicado pelos sinais característicos em $2\theta = (19^\circ / 31,3^\circ / 36,8^\circ / 38,5^\circ / 44,8^\circ / 49,1^\circ / 55,6^\circ / 59,3^\circ / 65,2^\circ / 68,6^\circ / 69,7^\circ)$. O índice de qualidade do ajuste, para ambas as amostras de cobalto suportadas em HMS ficou em torno de 1,1. Portanto foi considerado aceitável.

A presença do cobalto nas amostras monometálicas não alterou a distância interplanar nem o respectivo parâmetro de célula de ambos os suportes HMS originais, sendo encontrados os valores de 10,48 e 12,1 nm, respectivamente.

Os diâmetros médios dos cristalitos Co_3O_4 foram determinados pelo método de Rietveld. Para as amostras de Co/HMS (DDA) e Co/HMS (TDA) foram estimados os valores de 19 e 20 nm, respectivamente, indicando um pequeno aumento do tamanho do cristalito com o aumento do tamanho de poro da sílica HMS e, de acordo com Castner et al [85], o tamanho do cristalito diminuiu ligeiramente com o aumento da área específica da sílica mesoporosa.

Os valores dos diâmetros dos cristalitos de cobalto metálico estão listados na tabela 28, baseado na relação $d(\text{Co}^0) = 0,75 d(\text{Co}_3\text{O}_4)$ [86].

Através do diâmetro de cobalto metálico foi possível determinar o valor da dispersão D , em %, de 6,7% para Co/HMS (DDA) e 6,4% para a amostra Co/HMS (TDA), baseado na relação $D = 96/d$ [86,87].

Uma concordância razoável de valores, referentes à dispersão (%), foram encontrados para as amostras de cobalto suportadas a partir de dados de difração de raios-X e quimissorção com hidrogênio.

Para ambas as amostras monometálicas baseadas em ferro suportadas em HMS, foram observados picos de difração similares através dos sinais característicos em $2\theta = (24^{\circ}/33,1^{\circ}/35,5^{\circ}/39,2^{\circ}/40,7^{\circ}/43,3^{\circ}/49,2^{\circ}/53,9^{\circ}/55,9^{\circ}/57,2^{\circ}/57,4^{\circ}/62,1^{\circ}/63,7^{\circ}/65,7^{\circ}/69,3^{\circ})$ indicativo da presença da fase cristalina de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na forma trigonal. O índice de qualidade do ajuste, para ambas as amostras de ferro suportadas em HMS ficou em torno de 1,2. Portanto foi considerado aceitável.

A impregnação do ferro no suporte HMS (DDA) praticamente não alterou a distância interplanar e o parâmetro da célula para o caso do Fe/HMS (DDA), entretanto para a amostra Fe/HMS (TDA), a distância interplanar aumentou para 10,99 nm, ocorrendo uma diminuição da intensidade do pico de reflexão (d_{100}). Conseqüentemente, um valor maior do parâmetro de célula de 12,7 nm foi estimado, atribuído a uma pequena deformação do cristalito de ferro.

Os diâmetros médios dos cristalitos de Fe_2O_3 determinados pelo método de Rietveld, para as amostras de Fe/HMS (DDA) e Fe/HMS (TDA) foram de 8 e 9,7 respectivamente. Logo, pode ser observado que o tamanho do cristalito de ferro aumentou significativamente com o incremento do diâmetro de poro do suporte.

No caso do ferro, o diâmetro médio do cristalito calculado através da relação $d(\text{Fe}^0) = 0,78 d(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ [88], foi utilizado para o cálculo da dispersão através da expressão $D = 122/d$ [88]. Os dados referentes ao diâmetro médio de cristalito e dispersão metálica das amostras monometálicas de ferro estão listados na tabela 28. Os resultados obtidos por DRX referente ao diâmetro médio do cristalito de ferro não foram compatíveis com os observados pela análise de microscopia, possivelmente por não estar o ferro totalmente reduzido ou pela expressão usada não estar adequada.

Os picos de difração para as amostras bimetálicas de Co-Fe/HMS indicaram praticamente, nenhuma alteração na distância interplanar e no parâmetro de célula comparado aos suportes originais, HMS(DDA) e HMS(TDA). Para a amostra Co-Fe/HMS (DDA), os picos localizados em $2\theta = (18,8^\circ / 31,0^\circ / 36,5^\circ / 38,2^\circ / 44,4^\circ / 48,6^\circ / 55,2^\circ / 58,8^\circ / 64,6^\circ / 68,0^\circ / 69,1^\circ)$ e $(18,4^\circ / 30,4^\circ / 35,8^\circ / 37,4^\circ / 43,4^\circ / 47,6^\circ / 53,9^\circ / 57,5^\circ / 63,2^\circ / 66,4^\circ / 67,5^\circ)$ correspondem as fases cristalinas de Co_3O_4 , cúbico, e CoFe_2O_4 cúbico respectivamente. A composição, em peso, obtida foi de 51,2% para a fase Co_3O_4 e 48,8% para a fase CoFe_2O_4 .

Para a amostra Co-Fe/HMS (TDA), além das fases cristalinas de Co_3O_4 e CoFe_2O_4 , foi detectado a presença da fase cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ trigonal, mostrado através dos picos característicos em $2\theta = (24,3^\circ / 33,4^\circ / 35,9^\circ / 39,5^\circ / 41,1^\circ / 43,8^\circ / 49,8^\circ / 54,4^\circ / 56,5^\circ / 57,8^\circ / 62,9^\circ / 64,5^\circ / 66,5^\circ)$. A seguinte composição de fases, em peso, foi encontrada: $\text{Co}_3\text{O}_4 = 43,7\%$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 22,3\%$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 34\%$. Em ambos verificou-se a formação da fase mista CoFe_2O_4 , sendo em maior proporção na amostra preparada com dodecilamina (cadeia menor). O índice de qualidade do ajuste (gof) para ambas as amostras bimetálicas suportadas em HMS, ficou em torno de 1,1. Logo, o valor foi considerado aceitável.

Os diâmetros médios dos cristalitos estimados para a amostra Co-Fe/HMS (DDA) foram de: $\text{Co}_3\text{O}_4 = 6,3$ nm e $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 9,9$ nm. No caso da amostra Co-Fe/HMS (TDA) os valores calculados foram de: $\text{Co}_3\text{O}_4 = 11,8$ nm, $\text{CoFe}_2\text{O}_4 = 16,4$ nm e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 = 12,4$ nm. Portanto, pode ser observado que a presença do suporte HMS (TDA) favoreceu a formação de fases cristalinas, no caso de Co_3O_4 e CoFe_2O_4 , de maiores dimensões. Em comparação a amostra monometálica de Fe/HMS (TDA), o tamanho do cristalito de óxido de ferro presente na amostra bimetálica foi também superior ao da referida amostra monometálica.

Os dados referentes à espessura de parede e tamanho médio de cristalitos, obtidos por difração de raios-X, estão resumidamente listados na tabela 28, para as séries de amostras baseadas nos suportes HMS.

Tabela 28 – Resultados DRX para o suporte HMS e amostras suportadas.

Amostra	Espessura de parede (nm)	Diâmetro médio de cristalitos óxidos (nm)	Diâmetro médio de cristalitos Co/Fe (nm)	Dispersão (%)
HMS (DDA)	8,2	-	-	-
HMS (TDA)	7,0	-	-	-
Co/HMS (DDA)	8,3	19	14,3	6,7
Fe/HMS (DDA)	7,5	8	6,2	19,6
Co-Fe/HMS (DDA)	6,9	Co ₃ O ₄ = 6,3 CoFe ₂ O ₄ = 9,9		
Co/HMS (TDA)	7,5	20	15	6,4
Fe/HMS (TDA)	8,2	9,7	7,6	16,1
Co-Fe/HMS (TDA)	7,1	Co ₃ O ₄ = 11,8 CoFe ₂ O ₄ = 16,4 Fe ₂ O ₃ = 12,4		

Foi verificado a não ocorrência da fase α -Fe₂O₃ para a amostra Co-Fe/HMS (DDA). Em contrapartida, ocorreu uma maior formação da liga quando do uso desse suporte.

Os resultados obtidos para as composições, em % p/p, considerando os ajustes de curvas no refinamento de Rietveld estão em concordância com os valores fornecidos pela análise química para a amostra Co-Fe/HMS (TDA). Neste caso, o valor da razão Co/Fe estimado foi de 1,1 por Rietveld e de 1,25 pela análise química (EAA). Mas no caso da amostra de Co-Fe/HMS (DDA), os valores encontrados foram de 2 e 1,4, respectivamente. A diferença do valor da razão entre cobalto e ferro estimados através de DRX e EAA pode ser devido a presença de fases de óxido de ferro na forma amorfa resultantes da interação com o suporte, que não foi quantificado no cálculo. Esse fato, possivelmente, foi devido à maior interação metálica com o suporte HMS (DDA), formando espécies do tipo silicato de ferro, em concordância com os resultados de RTP.

Yin et al [78] não detectaram nos difratogramas de DRX para o catalisador de Co/HMS, com teor de 15% em peso de cobalto, picos referentes a reflexões do óxido de cobalto. O referido catalisador foi preparado por impregnação com solução de nitrato de cobalto. Os resultados obtidos por esses autores sugeriram a

presença de cristalitos de cobalto muito pequenos e dispersos, ou a possível formação de silicatos de cobalto (amorfo) resultante de forte interação cobalto-suporte.

Lira et al [80] identificaram picos característicos de Co_3O_4 para catalisadores do Co/HMS, com teores de 10 e 20% em peso de cobalto, preparados com solução de nitrato de cobalto. Com o aumento do teor de cobalto, os picos tornaram-se mais estreitos, indicando a presença de cristalitos maiores. Os tamanhos médios dos cristalitos, calculados pela equação de Scherrer, foram 15 e 16 nm para os catalisadores com 10 e 20% em peso de cobalto respectivamente.

Os resultados DRX obtidos neste trabalho para o cobalto seguem a mesma tendência dos resultados anteriores de Lira et al [80].

A análise de resultados referente à DRX realizada por O'Shea et al [46] para catalisadores bimetálicos a base de Co-Fe/ SiO_2 , com teor fixo de Co = 10% e teores de ferro de 1 e 5%, revelou a formação de fases cristalinas de Co_3O_4 e Fe_2O_3 nas amostras calcinadas e de fases de Co^0 e uma liga Co-Fe para as amostras reduzidas com hidrogênio. Os tamanhos dos cristalitos para a amostra calcinada com 10% de Co e 5% de Fe foram de 14 nm para ambas as fases, próximos aos encontrados para o caso do catalisador Co-Fe/HMS (TDA).

4.4.2. SBA-15 e Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa SBA-15

Os difratogramas de raios-X obtidos, para o suporte SBA-15 e para as amostras mono/bimetálicas suportadas e calcinadas estão mostradas na figura 25.

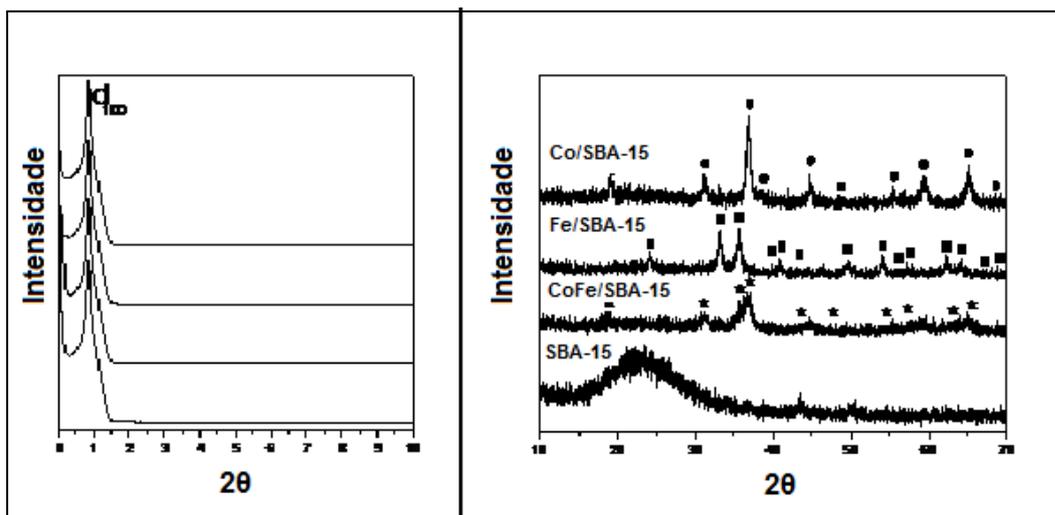


Figura 25 – Análise de DRX do suporte SBA-15 e amostras mono/bimetálica suportadas em SBA-15. Co_3O_4 (●); Fe_2O_3 (■); CoFe_2O_4 (*).

O SBA-15 exibiu estrutura hexagonal bem definida com dois picos de difração, em baixo ângulo, $2\Theta \sim 1^\circ$, correspondentes as reflexões dos planos (100) (110), com a reflexão (110) ligeiramente deslocada e a reflexão (100) a mais visivelmente intensa. Foram estimados para a sílica mesoporosa, SBA-15, uma distância interplanar de 10,38 nm e um parâmetro de célula de 11,99 nm. Esses valores são concordantes com os resultados obtidos por Zhao et al [60] que sintetizaram SBA-15 em condições semelhantes as utilizadas neste trabalho, especialmente, a temperatura de 373 K empregada durante o tratamento hidrotérmico. Em tal condição, o valor de d_{100} determinado foi de 10,4 nm, correspondendo a um parâmetro de célula de 12 nm.

Os resultados mostraram que mesmo após a etapa de calcinação realizada, sob fluxo de ar a 823 K durante 10 horas, ocorreu a preservação da morfologia hexagonal e comportamento térmico estável.

As espessuras de parede para o suporte SBA-15 e amostras suportadas estão listadas na tabela 29. O valor calculado para o suporte SBA-15 foi de 6,2 nm e está de acordo com resultados publicados na literatura [60], sugerindo a formação de paredes espessas.

Para a amostra monometálica de Co/SBA-15, foi estimada uma distância interplanar de 10,38 nm e um parâmetro de célula de 11,99 nm, indicando que a estrutura ordenada do SBA-15 foi preservada após as etapas de impregnação e

calcinação. Esses dados confirmaram as indicações apresentadas pelos resultados de fisissorção de N_2 .

A espécie cristalina de cobalto presente foi de Co_3O_4 , cúbica, mostrada pelos mesmos picos característicos assinalados para as amostras de Co/HMS. O índice de qualidade do ajuste ficou em torno de 1,1. Portanto, um valor aceitável.

O diâmetro médio do cristalito de cobalto (óxido), tabela 29, determinado pela técnica de Rietveld foi de 13 nm. Portanto, a dimensão do cristalito de cobalto suportado em SBA-15 foi menor em relação ao cristalito de cobalto suportado em HMS (DDA) e HMS (TDA).

A dispersão, em %, calculada para a amostra Co/SBA-15 foi de 9,8% (tabela 28) inferior ao valor encontrado através da análise de quimissorção com H_2 . Em comparação com as amostras suportadas em HMS, a dispersão (%) foi superior, sugerindo então, que os cristalitos de cobalto, menores, encontram-se mais dispersos no suporte SBA-15 de acordo com a avaliação de resultados fornecidos por DRX.

Para a amostra monometálica de ferro suportado em SBA-15, a distância interplanar (10,38 nm) e o parâmetro de célula (11,99 nm) praticamente não sofreram alteração em relação aos valores do suporte original, SBA-15, indicando que a ordenação da estrutura foi mantida após as etapas de impregnação e calcinação.

Os picos de difração, idênticos aos obtidos para as amostras de Fe/HMS, apontaram a presença da principal fase cristalina, α - Fe_2O_3 – trigonal (~100%). Um pequeno percentual (1,6%) de magnemita (γ - Fe_2O_3) possivelmente foi encontrado, mas seus sinais característicos são muito próximos dos sinais da hematita, ocorrendo dificuldade de identificação da espécie. O índice de qualidade do ajuste ficou em torno de 1,2. Logo, um valor considerado aceitável.

O diâmetro médio do cristalito de ferro (óxido) determinado pelo modelo de Rietveld foi de 16 nm. Para este caso, o tamanho do cristalito de ferro foi maior para o suporte SBA-15 do que para os suportes HMS. Conseqüentemente foi observado, um significativo incremento do diâmetro do cristalito com o aumento do diâmetro de poro dos suportes estudados. Este fato pode ser ainda mais evidenciado quando a amostra de Fe/SBA-15 foi comparada a de Fe/HMS (DDA) apresentando uma dimensão de cristalito de cerca do dobro da dimensão da

segunda amostra. Portanto, foi verificado que o diâmetro de poro maior evidenciado pela amostra de Fe/SBA-15 favoreceu a formação de cristais maiores.

Os picos de difração para as amostras bimetálicas de Co-Fe/SBA-15 não apontaram alterações relevantes de valores para a distância interplanar (10,38 nm) e para o parâmetro de célula (11,98 nm) em relação aos valores do suporte original SBA-15, sugerindo também para o caso da impregnação simultânea de metais, a preservação da mesoestrutura ordenada.

A localização dos picos de difração indicou, como no caso da amostra Co-Fe/HMS (DDA), a formação de duas fases cristalinas: Co_3O_4 (cúbico) e CoFe_2O_4 (cúbico), com composição, em peso, de 55% e 45% respectivamente. O índice de qualidade do ajuste (gof) ficou em torno de 1,1. Portanto, um valor aceitável. Como no caso da amostra de Co-Fe/HMS (DDA), também ocorreu uma diferença entre o valor da razão entre cobalto e ferro estimada por DRX (2,3) e EAA (1,2), sugerindo a presença, como no caso anterior, de fases amorfas de ferro.

Os diâmetros médios dos cristalitos determinados para a amostra Co-Fe/SBA-15 foram de: 4 nm para Co_3O_4 e 10 nm para CoFe_2O_4 . Comparativamente, aos suportes HMS, valores menores de cristalitos de Co_3O_4 foram estimados no suporte SBA-15; Para os cristalitos de CoFe_2O_4 , o valor encontrado para o suporte SBA-15 foi semelhante ao do suporte HMS (DDA), mas inferior ao do suporte HMS (TDA). Consequentemente, o tamanho menor do cristalito de cobalto na amostra bimetálica Co-Fe/SBA-15 sugere uma maior dispersão dos cristalitos de cobalto comparado às amostras de Co-Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/HMS (TDA). Entretanto, a formação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unicamente na amostra bimetálica de Co-Fe/HMS (TDA) tende a desfavorecer a dispersão do cobalto no suporte.

Para as amostras bimetálicas, independentemente, do tipo de suporte utilizado, foi observada a formação da fase cristalina CoFe_2O_4 (ferrita). A presença de ferrita é proveniente de possíveis interações entre óxidos de Co e Fe.

Os dados referentes à espessura de parede, tamanho médio de cristalito e dispersão obtidos por difração de raios-X, estão resumidamente listados na tabela 29, para a série de amostras SBA-15.

Tabela 29 - Resultados DRX para o suporte SBA-15 e amostras suportadas.

Amostra	Espessura de parede (nm)	Diâmetro médio de cristalito (óxido) (nm)	Diâmetro médio de cristalitos Co/Fe (nm)	Dispersão (%)
SBA-15	6,2			
Co/SBA-15	6,6	13	9,8	9,8
Fe/SBA-15	7,0	16	12,5	9,8
Co-Fe/SBA-15	6,2	Co ₃ O ₄ = 4 CoFe ₂ O ₄ = 10		

Conforme pode ser observado, os valores estimados para os diâmetros médios dos cristalitos de cobalto suportados em HMS (DDA), HMS (TDA) e SBA-15 das amostras monometálicas excederam o diâmetro de poro correspondente das amostras e dos suportes, calculados através de medidas de fisissorção de N₂ (tabela 27). O mesmo fato foi verificado também, no caso das amostras monometálicas de ferro. Para a série de amostras bimetálicas, estas seguiram o mesmo comportamento, exceto para o diâmetro de Co₃O₄ encontrado na amostra de Co-Fe/SBA-15.

Logo, esses resultados sugerem que um dado percentual de partículas esteja localizado na superfície externa dos suportes, contudo, sem excluir a ocorrência de partículas no interior dos suportes, já que se trata de uma média.

Segundo Borg et al [89], o modelo BJH considera apenas a presença de poros cilíndricos e a ausência de poros de redes, simplificando demasiadamente a geometria do poro.

Estudos de DRX realizados anteriormente [66,70] em catalisadores de cobalto suportados em sílicas mesoporosas e também em aluminas comerciais encontraram tamanhos de cristalitos de Co₃O₄ maiores que os diâmetros de poro dos respectivos suportes. De acordo com esses estudos, esse fato não excluiu a localização de cristalitos de cobalto no interior dos poros do suporte.

As principais justificativas atribuídas a esses resultados são: as partículas de Co₃O₄ poderiam possuir uma morfologia alongada em vez de uma morfologia esférica, conforme considerado nos cálculos de DRX; geralmente, as dimensões dos cristalitos baseados no cálculo da meia largura dos perfis de difração poderiam superestimar os diâmetros dos cristalitos, e por último, alguns cristalitos

muito pequenos poderiam não ser detectados por DRX em função de um significativo alargamento da linha de DRX [66].

Khodakov et al [51] sintetizaram catalisadores de cobalto suportados na sílica mesoporosa SBA-15, com teores do metal variando de 5 até 50% em peso. Resultados obtidos por DRX revelaram para a amostra com 25% em peso de cobalto, um diâmetro de cristalito (Co_3O_4) de 12,5 nm (cálculo baseado na equação de Scherrer). Este valor está em concordância com o resultado obtido neste trabalho para a amostra de Co/SBA-15 (13 nm).

Martinez et al [70] também obtiveram para catalisadores de Co/SBA-15 valores próximos aos mencionados acima, isto é, diâmetros médios de cristalitos (Co_3O_4) de 11,4 e 13,8 nm para teores de 20 e 30% de cobalto, respectivamente. A dispersão em %, calculada de forma análoga à utilizada neste trabalho, apresentou os seguintes resultados: 11,2 e 9,3% para os catalisadores com 20 e 30% de teor metálico, respectivamente. O valor encontrado neste trabalho para a amostra Co/SBA-15, com 25% aproximadamente de cobalto, ficou próximo desses resultados (9,8%).

Kim et al [75] sintetizaram catalisadores de ferro suportados na sílica mesoporosa SBA-15, com teor fixo do metal de 20% em peso. Resultados obtidos através de difratogramas detectaram a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ predominantemente presente, conforme também observado neste trabalho.

4.5. Redução com Temperatura Programada (RTP)

4.5.1. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS

Os perfis de redução em função da temperatura para as amostras mono/bimetálicas calcinadas e suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) estão mostradas nas figuras 26 e 27.

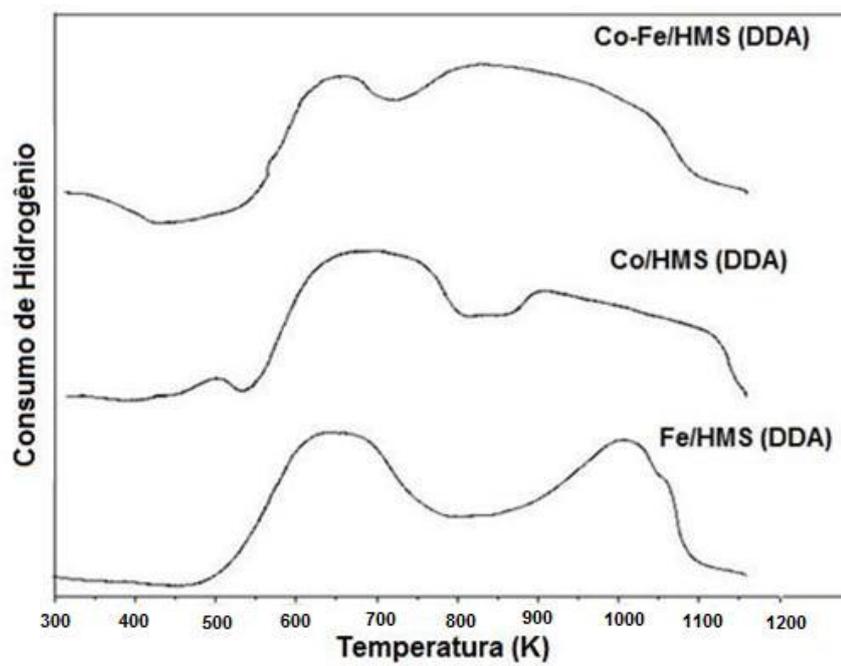


Figura 26 – Análise de RTP para as amostras mono/bimetálica suportadas em HMS (DDA).

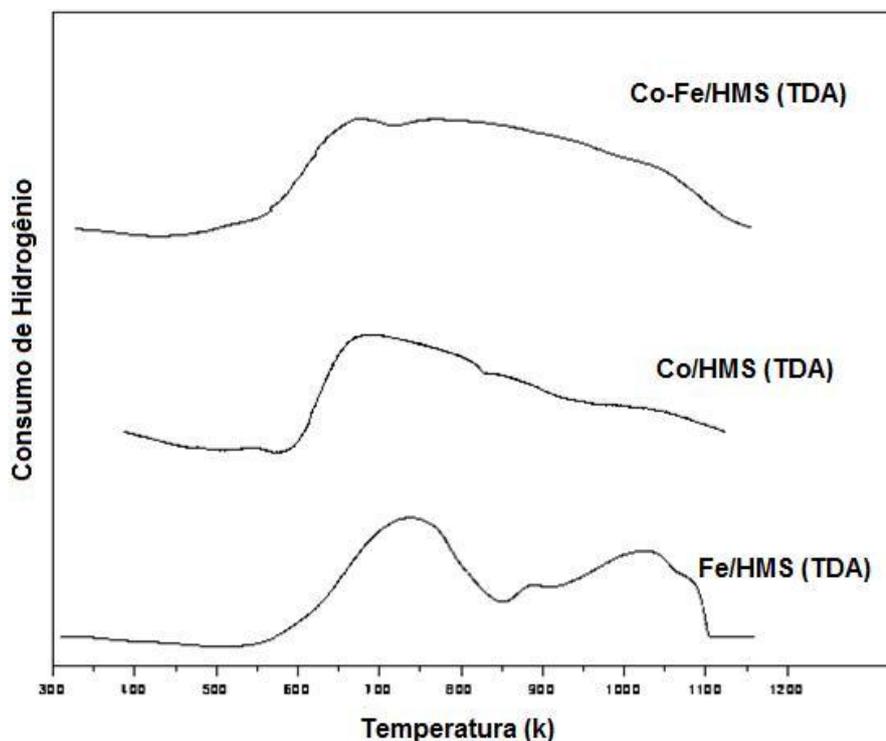


Figura 27 – Análise de RTP para as amostras mono/bimetálica suportadas em HMS (TDA).

Para a amostra de Co/HMS (DDA), dois picos de redução foram identificados; um pico pouco intenso na faixa de 500 a 520 K, e outro mais largo e intenso entre 660 - 740 K. Em geral, esses dois picos são atribuídos às etapas de redução do Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO}$) e posterior redução de CoO ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$), respectivamente [90,91]. Um terceiro pico, à alta temperatura, estendendo-se na faixa de temperatura de 900 a 920 K foi observado. Este último, normalmente, está associado à presença de espécies de Co (silicatos) amorfos, que reduzem em temperaturas elevadas, originárias de possíveis interações com o suporte HMS (DDA) [70].

A amostra de Co/HMS (TDA) apresentou dois picos localizados nos intervalos de temperaturas de 530 a 560 K e 650 a 720 K, respectivamente. Um

terceiro pico alargado em temperaturas acima de 800 K, correspondendo a possíveis efeitos de interação metal-suporte pode ser também observado.

Para ambos os suportes são notáveis as intensidades relativas do segundo pico em relação ao primeiro pico. Este fato poderia sugerir que parte da redução do Co_3O_4 para CoO também ocorre neste segundo estágio; outra possibilidade, segundo alguns autores, para a presença de picos em temperaturas de redução diferentes seria a ocorrência de tamanhos diferentes de partículas de óxido de cobalto nos suportes HMS (DDA) e HMS (TDA). Neste caso, as partículas de tamanho menor apresentam maior dificuldade de redução e acarretam o uso de temperaturas mais elevadas [67,92].

O pico mais intenso observado na faixa de temperatura de 900 a 920 K para a amostra de Co/HMS (DDA) sugere uma interação mais acentuada do cobalto com o suporte HMS (DDA) comparativamente ao suporte HMS (TDA), apesar de este último possuir um teor mais elevado de Co (28%)

Na tabela 30, estão listados os graus de redução obtidos através do consumo de hidrogênio durante os experimentos de RTP para todas as amostras monometálicas

No caso do cobalto, foi determinado um menor grau de redução para a amostra Co/HMS (DDA), 66%, em relação à amostra Co/HMS (TDA), 84%. Conforme já exposto acima, este fato pode estar relacionado à maior intensidade de interação do cobalto com o suporte HMS (DDA). Outra possível explicação para esses graus diferentes de redução poderia ser atribuída à presença do menor diâmetro de poro do suporte HMS (DDA), em relação ao suporte HMS (TDA), que diminui a taxa de difusão da água, formada durante a redução. Isto, conseqüentemente, inibe o processo de redução [78]. No presente trabalho, esta última explicação está de acordo com os resultados obtidos na análise de fisissorção com N_2 , onde um diâmetro de poro, 23% menor foi estimado para o suporte HMS (DDA) em relação ao HMS (TDA).

Estudos realizados por Lira et al [80] mostraram através de resultados de RTP uma possível interação mais forte do cobalto com o suporte HMS em relação ao suporte de sílica comercial, através da identificação de picos mais intensos e em temperaturas elevadas para catalisadores de Co/HMS com teor de 10 e 20% em peso do metal. Segundo os autores, foram identificados picos de redução em temperaturas acima de 900 K para catalisadores de Co/HMS (20% em peso de Co)

calcinados em diferentes temperaturas. O presente trabalho apresentou resultados concordantes com os estudos realizados pelos autores supracitados.

Yin et al [78] estudaram o comportamento de redução de catalisadores de Co/HMS (7,5 e 15% em peso de Co). Para o catalisador de Co/HMS (15% em peso Co), dois picos foram identificados em 598 e 628 K, atribuídos às duas etapas de redução do Co_3O_4 ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$), respectivamente. Foi observado pelos autores, que o aumento do teor de cobalto provocou, provavelmente, uma aglomeração de partículas maiores localizadas no canal ou na superfície externa. Consequentemente, a redução do Co_3O_4 para cobalto metálico ocorreu em temperaturas maiores em relação ao catalisador com 7,5% em peso de cobalto (588 e 608 K). No presente trabalho, mesmo com um teor de Co superior, a amostra Co/HMS (TDA) não apresentou deslocamento do segundo pico para temperaturas mais altas em comparação a amostra Co/HMS (DDA).

. Entretanto, o presente trabalho mostrou coerência de resultados com os autores acima, visto que, na identificação dos picos foram encontrados valores aproximados para as faixas de temperatura.

O perfil de RTP para a amostra monometálica baseada em ferro suportado em HMS (DDA), figura 26, mostrou um pico na região de redução entre 630 e 710 K e um segundo pico intenso entre 980 e 1000 K. Para a amostra de Fe/HMS (TDA) foram exibidos três picos nas regiões de redução localizadas a 720-760 K, 870-880 K e 1020-1050 K, respectivamente, apresentando uma área referente ao primeiro pico bem maior comparada à área do segundo pico.

Baseado nas curvas de RTP, o primeiro largo pico observado para a amostra de Fe/HMS (DDA) poderia sugerir a redução direta da fase hematita para ferro metálico. É possível ainda, que uma parte da redução referente às menores partículas de óxido de ferro presentes, tenha ocorrido em temperaturas mais elevadas, como a do segundo pico (980-1000 K). Uma análise quantitativa dos dados obtidos por RTP revelou que aproximadamente 92% do Fe_2O_3 presente na amostra de Fe/HMS (DDA) foram diretamente reduzidos para ferro metálico, na faixa de temperatura do primeiro pico.

No caso da amostra de Fe/HMS (TDA), o primeiro pico poderia ser um indicativo, como no caso anterior, de uma redução considerável da fase hematita para ferro metálico. Entretanto, a ocorrência do segundo pico sugere uma possível redução das partículas menores de óxido de ferro, os quais apresentam maior

dificuldade de redução [93]. Outra possibilidade poderia ser atribuída à redução da hematita para ferro metálico via óxidos intermediários, como a fase magnetita (Fe_3O_4).

Alguns estudos anteriores [94] têm relacionado os dois picos de redução, para amostras de ferro, associados aos estágios de redução da fase hematita para a fase magnetita e da fase magnetita para ferro metálico. Os picos em temperaturas mais elevadas (~ 1000 K) poderiam ser atribuídos a possíveis interações metal-suporte, para ambas as amostras monometálicas de ferro. Essas interações ocasionam a formação da fase de silicato de ferro (II) de difícil redução.

O perfil de RTP para a amostra de Fe/HMS (DDA) revelou que os picos foram deslocados para temperaturas menores comparados aos obtidos para a amostra de Fe/HMS (TDA). Isto sugere um processo de redução mais fácil dos óxidos de Fe no suporte HMS (DDA), principalmente durante o primeiro estágio e esse resultado é coerente com o menor teor de ferro presente na amostra Fe/HMS (DDA).

De acordo com os cálculos baseados no consumo de hidrogênio, tabela 30, a amostra de Fe/HMS (DDA) apresentou um menor grau de redução, 92%, em comparação à amostra de ferro suportado em HMS (TDA), 99%. As extensões de redução foram elevadas para ambos os casos, indicando que a redução foi praticamente completa para a amostra de Fe/HMS (TDA). O menor grau de redução referente à amostra de Fe/HMS (DDA) pode ter sido influenciado por uma interação mais forte do ferro com o suporte HMS (DDA), indicado pelo pico mais intenso em torno da temperatura de 1000 K.

Bukur et al [39] investigaram a redução de catalisadores de ferro suportados em sílica, para um teor de 33,8% em peso do metal. Foram identificados dois picos: a 617 K e 817 K. Os resultados mostraram que o segundo estágio do processo de redução ocorreu num tempo maior em relação ao primeiro.

Gervastini et al [95] observaram através de experimentos de RTP, apenas uma etapa de redução para nanopartículas de Fe_2O_3 suportadas em óxidos (sílica e sílica-zircônia), para teores de ferro variando de 5 a 10% em peso. Um pico de redução bem definido ocorreu a 673 K.

Os perfis de redução para as amostras bimetálicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) mostraram, principalmente, duas regiões de redução em

temperaturas localizadas em: (640 a 690 K) / (820 a 850 K) e (660 a 680 K) / (790 a 830 K), respectivamente.

Uma banda de redução acima de 900 K pode também ser observada, para ambas as amostras, provavelmente, indicativo de interações metal-suporte.

Temperaturas maiores de redução da espécie óxido de cobalto foram exibidas na amostra bimetálica Co-Fe/HMS (TDA) em comparação à amostra monometálica correspondente, embora os perfis obtidos para as amostras bimetálicas tenham sido similares aos perfis das amostras monometálicas. Pode ser sugerido, como explicação, para esse fato possíveis interações entre óxidos de cobalto e ferro calcinados comprovado pela formação da fase de CoFe_2O_4 , segundo resultados da análise DRX.

As temperaturas de redução foram ligeiramente maiores para a amostra Co-Fe/HMS (DDA), em relação à de Co-Fe/HMS (TDA), sugerindo uma tendência de temperaturas maiores de redução com o decréscimo do tamanho da partícula metálica. Além disso, a amostra Co-Fe/HMS (DDA) apresentou maior percentual das fases de Co_3O_4 e CoFe_2O_4 em relação a Co-Fe/HMS (TDA), contribuindo para o deslocamento das faixas de redução para temperaturas mais elevadas.

No caso do óxido de cobalto nas amostras bimetálicas, os resultados indicaram que as partículas de óxido de cobalto menores presentes no suporte HMS (DDA) apresentaram maior dificuldade de redução.

Não foi possível determinar, especificamente, qual dos metais (óxidos) foi predominantemente reduzido, a partir das curvas de RTP. Contudo, essas curvas mostraram uma interação metal-suporte ligeiramente maior, para o caso da amostra Co-Fe/HMS (DDA), principalmente evidenciado pela banda de redução acima de 900 K, mais intensa.

Tabela 30- Consumo de hidrogênio e grau de redução das amostras monometálicas suportadas em HMS.

Amostra	Consumo de H ₂ (mol)	Grau de redução (%)
Co/HMS (DDA)	1,74x10 ⁻⁴	66
Fe/HMS (DDA)	2,23x10 ⁻⁴	92
Co/HMS (TDA)	2,01x10 ⁻⁴	84
Fe/HMS (TDA)	3,03x10 ⁻⁴	99

4.5.2. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa SBA-15

Os perfis de redução em função da temperatura para as amostras mono/bimetálica, calcinadas e suportadas em SBA-15 estão mostrados na figura 28.

Para a amostra de Co/SBA-15, um pequeno ombro e um intenso pico nas faixas de 590-610 K e 650-690 K, respectivamente, foram localizados. Além desses, um terceiro pico foi observado entre 940-950 K. Os dois primeiros, geralmente, são atribuídos às duas etapas de redução do cobalto ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$) respectivamente [90]. O terceiro pico intenso, correspondendo à presença de espécies de Co (silicatos) que reduzem em temperaturas elevadas, originários de possíveis interações do cobalto com o suporte [90,70]. A magnitude do segundo pico em relação ao primeiro poderia sugerir a presença de partículas muito pequenas no primeiro estágio, dificultando o processo redutivo, e uma redução mais acentuada de partículas no segundo estágio.

Na tabela 31, estão listados os graus de redução para as amostras monometálicas suportadas em SBA-15. Para a amostra de Co/SBA-15, o resultado apresentado foi de 41%.

Em relação às amostras de Co/HMS (DDA) e Co/HMS (TDA), o primeiro pico de redução foi deslocado para temperaturas maiores, possivelmente, ocasionado por uma interação forte do cobalto com o suporte SBA-15, indicado pelo pico intenso em temperaturas elevadas, acima de 940 K.

Martinez et al [70] investigaram a redutibilidade de catalisadores de cobalto suportado em SBA-15 com teores de metal variando de 20 a 40% em peso. Dois picos principais de redução, próximos, com temperaturas em torno de 560-580 K e 590-610 K foram observados. O primeiro pico, pouco intenso,

atribuído à etapa de redução de Co_3O_4 para CoO e o segundo, bem mais intenso, à subsequente redução de CoO para Co^0 . Segundo os autores, a intensidade do segundo pico aumentou com o teor do metal, sugerindo um maior grau de redução de CoO para Co metálico com o aumento do diâmetro médio das partículas de Co_3O_4 .

Além desses dois picos, dois ombros na faixa de temperatura de 650-800 K e 800-950 K foram também mostrados, atribuídos à presença de espécies de cobalto na superfície com diferentes intensidades de interação com o suporte. A extensão de redução estimada a partir da quantidade de hidrogênio consumida durante os experimentos de RTP foi de 62% para o catalisador com 20% em peso de teor de cobalto.

Comparativamente, o presente trabalho encontrou vários resultados em concordância com a publicação de Martinez et al [70], entre os quais: maior intensidade do segundo pico; faixas de temperatura de redução próximas, principalmente para o primeiro estágio; pico correspondente a possíveis efeitos de interações com o suporte SBA-15 em temperaturas altas (em torno de 1173 K). A extensão de redução estimada foi cerca de 30% inferior, o que pode estar associado à maior concentração do gás redutor (10% de volume de H_2 em Ar) utilizado pelos pesquisadores, dependendo da vazão utilizada.

Xiong et al [72] realizaram estudos relativos a RTP para catalisadores de Co/SBA-15 , com teor de 30% em peso do metal. As curvas obtidas de RTP indicaram três regiões de redução: (493-593 K), (593-823 K) e 943 K atribuídas aos dois estágios de redução do Co_3O_4 e interação com o suporte, respectivamente. Uma faixa ampla de temperatura foi obtida para diferentes métodos de preparação do SBA-15 e, conseqüentemente, diferentes propriedades de textura do suporte. Para o catalisador sintetizado em condições similares ao da amostra do presente trabalho, os picos de redução situaram-se em 583 K, 748 K e 940 K para um suporte SBA-15 com diâmetro de poro de 6,5 nm e área específica de $896 \text{ m}^2/\text{g}$. Foi observado um deslocamento, para temperaturas maiores, dos picos de redução com o decréscimo do diâmetro de poro do suporte. O grau de redução estimado para este catalisador foi de 49,7%.

Segundo os autores, esses resultados sugeriram algumas conclusões relevantes; uma maior dificuldade de redução para catalisador de cobalto com menor diâmetro de poro. Além disso, o primeiro pico, agudo, indicou uma rápida

redução do Co_3O_4 para CoO , enquanto que a etapa de redução do CoO foi lenta e apresentou um perfil largo.

Os resultados obtidos do estudo referente à RTP, no presente trabalho, apresentaram valores concordantes relativos às faixas de temperaturas de redução e grau de redução, apesar do teor um pouco inferior de cobalto na amostra.

O perfil de RTP para a amostra monometálica de ferro suportada em SBA-15 apresentou um primeiro intenso pico na faixa de temperatura de 640-670 K, um segundo pequeno ombro entre 840-860 K e dois outros picos acima de 900 K, especificamente, em 920 e 1000 K. O primeiro pico foi indicativo da redução da fase hematita para magnetita (α - Fe_2O_3 para Fe_3O_4); o segundo correspondeu a redução da fase magnetita para ferro metálico. Para o terceiro pico, a 920 K, poderia ser devido a redução de alguma quantidade presente da espécie FeO para Fe metálico (FeO para Fe^0), [96]; ou ainda, mais provavelmente, poderia ser a redução das partículas menores de óxido de ferro que não foram reduzidas no estágio anterior. O pico em torno de 1000 K sugere uma interação entre metal e o suporte SBA-15 [97].

O grau de redução estimado para a amostra de Fe/SBA-15 foi de 58%, tabela 31.

Para o suporte HMS, as amostras apresentaram maior grau de redução em relação ao suporte SBA-15, evidenciando uma maior interação do metal com o suporte SBA-15, conforme observado nos perfis de RTP dessas amostras.

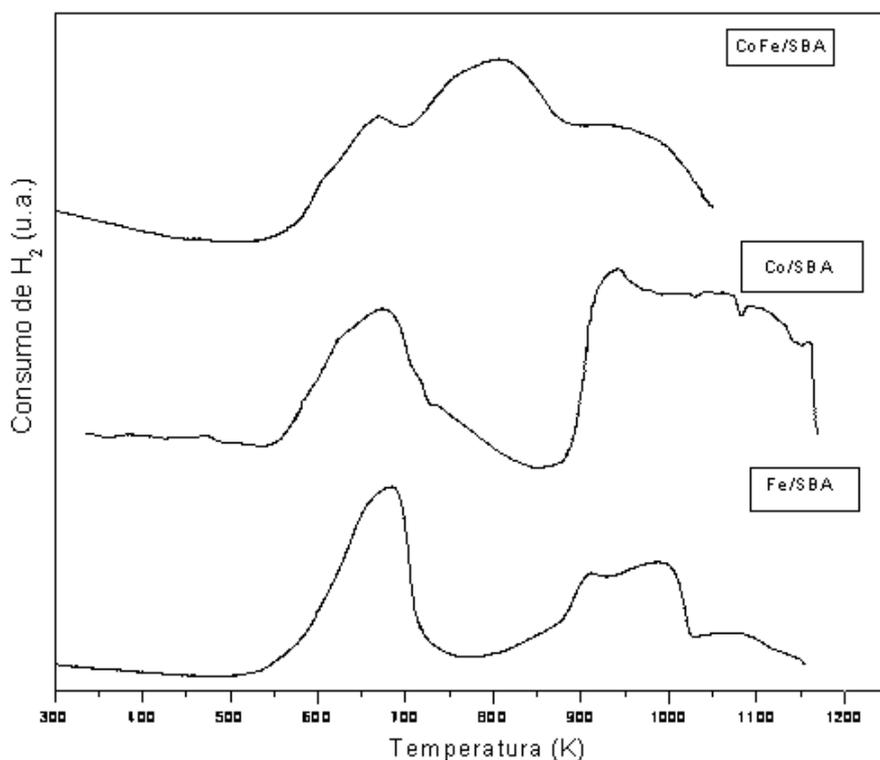


Figura 28 – Análise de RTP para as amostras mono/bimetálica suportadas em SBA-15

Tabela 31- Consumo de hidrogênio e grau de redução das amostras monometálicas suportadas em SBA-15

Amostra	Consumo de H ₂ (mol)	Grau de redução (%)
Co/SBA-15	$8,14 \times 10^{-5}$	41
Fe/SBA-15	$1,63 \times 10^{-4}$	58

Kim et al [75] investigaram a redutibilidade de catalisadores de ferro suportados em SBA-15, para um teor de 20% em peso do metal. A curva de RTP para o catalisador, sem a presença de alumínio, mostrou quatro distintas temperaturas de redução: 653 K, 763 K, 873 K e 1033 K. Pode ser observado, que no presente trabalho, também foram mostrados quatro regiões de redução, mas ligeiramente deslocadas para temperaturas mais altas, provavelmente pelo maior teor de Fe presente na amostra utilizada neste trabalho.

Lei et al [98] sintetizaram catalisadores de ferro suportados em SBA-15 utilizando o método CVI (“chemical vapor infiltration”). Ferroceno foi empregado como precursor de Fe e C. Para uma amostra com teor de 20% em

peso de metal, o perfil de RTP revelou um pico de redução bem definido a 693 K e outro pico, relativamente bem mais fraco a 923 K, indicativo de duas etapas de redução da fase hematita para ferro metálico. Entretanto, menos que 4% do Fe_2O_3 presente foi reduzido para FeO e este posteriormente reduzido para Fe metálico em temperaturas mais elevadas (923 K). Para amostras com teores mais elevados de ferro, alguns picos de redução, em temperaturas acima de 870 K, em adição ao primeiro pico a 693 K foram observados e atribuídos à redução de agregados de partículas de Fe_2O_3 , localizados na superfície externa do suporte SBA-15.

O perfil de RTP para a amostra bimetálica de Co-Fe/SBA-15 mostrou dois picos em distintas regiões de temperatura de redução: 650-660 K e 710-810 K. Um ombro largo de redução entre 900 e 960 K foi também observado, indicativo de possível interação metal-suporte ou de redução de partículas menores dos diversos óxidos.

Como no caso anterior do suporte HMS (TDA), temperaturas maiores de redução da espécie Co_3O_4 foram registradas para a amostra de Co-Fe/SBA-15 em relação à amostra monometálica de Co/SBA-15. Ambos apresentaram perfis de redução similares. Também não foi possível determinar, especificamente, qual dos metais (óxidos) foi predominantemente reduzido a partir das curvas de RTP.

Para a amostra de Co-Fe/SBA-15 foram reveladas temperaturas de redução, ligeiramente, menores em comparação as amostras bimetálicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) e também a presença de picos um pouco mais agudos. Esses últimos poderiam sugerir um processo de redução mais rápido nos dois primeiros estágios. A região de temperatura correspondente a possível interação metal-suporte foi deslocada para uma faixa de temperatura ligeiramente mais alta para a amostra Co-Fe/SBA-15, indicativo de uma interação mais forte dos metais com o suporte SBA-15 em relação aos suportes HMS. Este fato pode estar associado à presença do menor tamanho médio de cristalito de Co_3O_4 encontrado na amostra Co-Fe/SBA-15, segundo resultados determinados por DRX, com o maior percentual da fase de Co_3O_4 detectado (55%).

O'Shea et al [46] estudaram os perfis de RTP de catalisadores bimetálicos de Co-Fe suportados em sílica comercial para teores de 10% em peso de Co e 5% ou 1%, em peso de Fe. Os perfis obtidos para os catalisadores a base de Co-Fe (10/1%) e Co-Fe (10/5%) foram similares ao da amostra monometálica de cobalto, mas os picos foram deslocados para temperaturas mais elevadas. Este

deslocamento foi mais acentuado para a amostra com maior quantidade de ferro, Co-Fe (10/5%), além dos picos mais largos identificados em aproximadamente 590 K e 690 K. Pode ser observado que o presente trabalho obteve nos experimentos de RTP para os suportes HMS e SBA-15, faixas de temperaturas similares a [46], embora o teor metálico total (25% em peso) empregado tenha sido bem maior.

Duvenhage et al [99] investigaram o uso de catalisadores de Fe-Co/TiO₂, preparados por impregnação, para a síntese de Fischer-Tropsch. Os estudos de RTP para o catalisador com 5% de Fe e 5% de Co (em peso), indicaram que a presença do cobalto favoreceu a redução em relação ao catalisador monometálico de Fe. Entretanto, ocorreu um ligeiro aumento na temperatura de redução do cobalto no catalisador bimetálico em relação ao monometálico. Esses resultados são coerentes com os obtidos neste trabalho, apesar dos diferentes tipos de suportes utilizados.

4.6. Quimissorção de hidrogênio

4.6.1. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS

Os resultados obtidos das análises de quimissorção de hidrogênio para as amostras mono/bimetálicas suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) estão listados na tabela 32. O consumo total de hidrogênio foi obtido por extrapolação da isoterma de adsorção total para o valor de pressão zero. A área metálica, a dispersão (%) e o tamanho médio de partícula para as amostras monometálicas foram estimados a partir das expressões já apresentadas na metodologia e os dois últimos parâmetros corrigidos pelo grau de redução obtido a partir de experimentos de RTP.

A técnica de quimissorção de hidrogênio é recomendada, segundo Reuel et al [100] como um método eficiente para estimar a dispersão e o diâmetro de partícula (d_m) para o cobalto suportado, considerando a presença de partículas esféricas do metal.

Para a amostra monometálica de cobalto suportada em HMS (DDA), o valor da dispersão (%) medida foi cerca de 30% menor em comparação a amostra Co/HMS (TDA). A quantidade de H₂ quimissorvido aumentou com o incremento

do volume de poro e diâmetro médio de poro da amostra, sugerindo um número maior de sítios de cobalto. Entretanto, após a correção pelo grau de redução, os resultados foram similares, com uma dispersão ligeiramente maior, em torno de 5% para o cobalto no suporte HMS (DDA). O tamanho médio da partícula de cobalto metálico variou pouco em função do diâmetro de poro do suporte, em concordância com os resultados de DRX. Entretanto, os valores apresentados na tabela 33, são 37% e 35% menores para Co/HMS (DDA) e Co/HMS (TDA), respectivamente, em comparação aos tamanhos estimados por DRX. Esse fato pode ser atribuído, provavelmente, à perda do oxigênio da estrutura cristalina e/ou a redispersão da fase de cobalto durante a etapa de calcinação [101]. Entretanto, se for considerado a relação dos volumes molares para o cálculo do diâmetro do cobalto (óxido), foi verificado uma diferença de 6% para a amostra de Co/HMS (DDA) e de 13% para Co/HMS (TDA), o que sugere uma boa concordância entre tamanhos de Co^0 estimados através de análise de DRX e quimissorção de H_2 .

Segundo Martinez et al [102] essa coerência de resultados permite descartar qualquer sinterização extensiva do cobalto durante o tratamento de redução do catalisador.

Ambas as amostras monometálicas de ferro suportadas em HMS (DDA) e HMS (TDA) apresentaram valores baixos de % de dispersão final (após correção pelo grau de redução), embora uma dispersão ligeiramente maior do ferro tenha ocorrido no suporte HMS (DDA). Os tamanhos obtidos para os “clusters” de ferro foram muito maiores em relação aos determinados por DRX, provavelmente, devido à baixa dispersão do metal.

Foi observado, durante experimentos de quimissorção, que a adsorção de hidrogênio no ferro não foi ativada com o aumento da temperatura de 673 para 693 K, provavelmente devido a alguma desativação das amostras.

Os dados para ambas as amostras bimetálicas de Co-Fe/HMS revelaram valores similares de % de dispersão, mas foram superiores a ambas as amostras monometálicas de ferro e inferiores em relação às amostras monometálicas de cobalto. Uma dispersão (%) ligeiramente maior foi medida para a amostra de Co-Fe/HMS (DDA) em relação ao suporte HMS (TDA).

Tabela 32 - Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica das amostras de Co e/ou Fe suportadas em HMS

Amostra	Quantidade de H ₂ adsorvido ($\mu\text{mol/gcat}$)	Área metálica (m^2/gcat)
Co/HMS (DDA)	99,5	7,9
Co/HMS (TDA)	143,9	11,9
Fe/HMS (DDA)	31,3	2,2
Fe/HMS (TDA)	22,7	1,6
Co-Fe/HMS (DDA)	44,9	3,5
Co-Fe/HMS (TDA)	37,9	2,9

Tabela 33 - Dispersão metálica e diâmetro de partícula, determinados por quimissorção de H₂, para as amostras mono e bimetalicas suportadas em HMS.

Amostra	Dispersão metálica (%)		Diâmetro de partícula/cluster (nm)	
	Estimada ^a	Final ^b	Estimado	Final ^c
Co/HMS (DDA)	5,1	7,8	19	12
Co/HMS (TDA)	6,3	7,5	15	13
Fe/HMS (DDA)	1,5	1,6	81	76
Fe/HMS (TDA)	1,0	1,0	122	122
Co-Fe/HMS(DDA)	2,2	-	48	-
Co-Fe/HMS (TDA)	1,6	-	68	-

^a Dispersão metálica medida a partir da quimissorção de H₂ a 373 K

^b Valor corrigido da dispersão metálica pelo grau de redução (RTP) – dispersão final

^c Diâmetro corrigido da partícula/cluster metálico (diâmetro final). Para a amostra monometálica de cobalto, $d_m(\text{Co})=96/D_{m,c}$, onde $D_{m,c}$ é o valor da dispersão (%) final. Para a amostra monometálica de ferro, $d_m(\text{Fe}) = 122/D_{m,c}$.

4.6.2. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa SBA-15

Os resultados de quimissorção referentes às quantidades de hidrogênio adsorvido e área metálica para as amostras mono/ bimetálica suportadas em SBA-15 estão listados na tabela 34.

A amostra de Co/SBA-15 apresentou uma dispersão final (%) cerca do dobro e um tamanho médio de partícula, praticamente a metade em relação às amostras suportadas em HMS, tabela 35. Portanto, foi observado que a dispersão do cobalto aumentou e o tamanho médio da partícula diminuiu ambos, com o aumento do diâmetro de poro do suporte. Entretanto, o valor do diâmetro da partícula do cobalto (6,6 nm) diferiu 32% do valor determinado por DRX, utilizando a relação entre os volumes molares.

Para as amostras monometálicas de cobalto suportadas em HMS, em geral, ocorreu uma concordância maior entre os valores calculados para a dispersão (%) a partir de resultados de DRX e quimissorção de hidrogênio em relação ao suporte SBA-15.

O valor medido para a dispersão final (%) do ferro suportado em SBA-15 foi também baixo e praticamente igual ao valor obtido para o suporte HMS (DDA). Logo, não foi observada uma influência significativa do diâmetro de poro da amostra na dispersão. O tamanho médio do "cluster" foi bem superior ao valor obtido para o cristalito de ferro a partir de DRX, em função da dispersão (%) extremamente baixa do ferro no suporte SBA-15. Os baixos valores determinados para a dispersão (%) nos três suportes utilizados revelaram que o ferro é pouco disperso nas sílicas mesoporosas quando comparado ao cobalto. Esses resultados diferem em relação à análise realizada por MET. Logo, o método de quimissorção de H₂ não foi suficientemente eficiente para medir resultados de dispersão para o ferro.

Os resultados para a amostra bimetálica de Co-Fe/SBA-15 revelaram uma dispersão (%) similar ao da amostra Co-Fe/HMS (DDA). Neste caso, também, a dispersão estimada pelo método de quimissorção de hidrogênio para a amostra bimetálica foi superior a amostra de ferro monometálico, mas inferior a de cobalto monometálico.

Foi verificado que, para as amostras contendo ferro (mono ou bimetálicas), a quimissorção de H₂ diminuiu em relação ao cobalto, independente do tipo de

suporte utilizado. Os resultados foram coerentes com os estimados por Duvenhage et al [99] para catalisadores de Co-Fe/TiO₂. Segundo esses autores, a dispersão (%) medida diminuiu com o aumento do teor total de carga metálica. Para o catalisador com 20% em peso de teor metálico (10% de Fe e 10% de Co) o valor estimado para a dispersão foi de 0,7%, enquanto que para um teor total de 10% em peso (5% de Fe e 5% de Co), o valor encontrado para a dispersão foi de 1,2%. No presente trabalho, a dispersão estimada para a amostra de Co-Fe/HMS (DDA), com um teor total de carga metálica de 24%, foi maior que a obtida para a amostra de Co-Fe/HMS (TDA) com um teor total de carga metálica de 27% e também ligeiramente superior à dispersão estimada para a amostra Co-Fe/SBA-15, com um teor total de metal de 28%.

Tabela 34 - Quantidade de hidrogênio adsorvida e área metálica das amostras de Co e/ou Fe suportadas em SBA-15.

Amostra	Quantidade de H ₂ adsorvido ($\mu\text{mol/gcat}$)	Área metálica (m^2/gcat)
Co/SBA-15	117,5	9,7
Fe/SBA-15	16,2	1,1
Co-Fe/SBA-15	52,6	4,0

Tabela 35 - Dispersão metálica e diâmetro de partícula, determinados por quimissorção de H₂, para as amostras mono e bimetalicas suportadas em SBA-15.

Amostra	Dispersão Metálica (%)		Diâmetro de partícula/cluster (nm)	
	Estimada ^a	Final ^b		
			Estimado	Final ^c
Co/SBA-15	6	14,6	16	7
Fe/SBA-15	0,8	1,4	153	88
Co-Fe/SBA-15	2,1	-	50	-

^a Dispersão metálica medida a partir da quimissorção de H₂ a 373 K

^b Valor corrigido da dispersão metálica pelo grau de redução (RTP) – dispersão final

^c Diâmetro corrigido da partícula/cluster metálico. Para a amostra monometálica de cobalto, $d_m(\text{Co}) = 96/D_{m,c}$ onde $D_{m,c}$ é o valor da dispersão (%) final. Para a amostra de ferro, $d_m(\text{Fe}) = 122/D_{m,c}$.

Xiong et al [72] caracterizaram catalisadores de Co/SBA-15 com 30% em peso de teor de metal para analisar efeitos de diferentes tamanhos de poro. Para a amostra de Co/SBA-2 (área específica = 896 m²/g, volume total de poros = 1,37 cm³/g e diâmetro de poro = 6,46 nm), os resultados de quimissorção de hidrogênio revelaram um baixo valor para a dispersão corrigida (%) igual a 3,92 e um diâmetro médio de *cluster* metálico de 26,34 nm. Esses dois valores diferiram significativamente dos resultados de quimissorção do presente trabalho.

Reuel e Bartholomew [100] estudaram a influência do suporte e diferentes métodos de preparação para catalisadores de cobalto. Segundo os autores, os valores baseados na quimissorção total de hidrogênio representam com maior precisão a dispersão metálica do cobalto na sílica. Para um catalisador de Co/SiO₂ com 10% em peso de metal, preparado pelo método de impregnação, foi obtido o valor de 10 para a dispersão (%) para um grau de redução de 92% da amostra. O catalisador com teor de 3% em peso de metal apresentou um resultado similar, 11%, para a dispersão, para um grau de redução de 75%. Os diâmetros médios de cristalitos foram 9,6 e 8,7 nm para os catalisadores com 10 e 3% de Co, respectivamente.

No caso das amostras preparadas de Co/HMS (DDA), Co/HMS (TDA) e Co/SBA-15, os valores obtidos para a dispersão (%) corrigida foram próximos aos estimados por Reuel e Bartholomew [100] considerando o alto percentual de metal presente e os diferentes graus de redução das amostras. Com relação ao tamanho médio de partícula, os valores obtidos para as amostras de Co/HMS (DDA) e Co/HMS (TDA) seguiram a mesma tendência dos autores citados acima. Isto é, o valor do diâmetro médio final aumentou com o incremento da carga metálica. Entretanto, a amostra de Co/SBA-15 apresentou um diâmetro médio final de partícula inferior às amostras de Co/HMS (DDA) e Co/HMS (TDA) com um teor de metal maior que a amostra Co/HMS (DDA) e menor em relação a Co/HMS (TDA).

Jablónski et al [103] investigaram a quimissorção de hidrogênio em catalisadores de Co/SiO₂. Para a amostra com aproximadamente 10% em peso do metal, o resultado obtido para a dispersão (%) foi de 9,9, utilizando uma temperatura de redução de 673 K.

Saib et al [104] estudaram a quimissorção de hidrogênio em catalisadores de Co/SiO₂ para um teor de cobalto de 20% em peso e diferentes diâmetros de

poro do suporte. Os resultados referentes às quantidades de H₂ quimissorvido foram de 2,5 e 3,5 cm³/gcat para os suportes com diâmetro de poro de 4 e 6 nm, respectivamente. Em relação ao tamanho médio dos cristalitos, os valores estimados foram de 5,9 e 6 nm para os suportes de 4 e 6 nm de diâmetro de poro, respectivamente. Os resultados acima, comparados às amostras de cobalto suportado em HMS (DDA), HMS (TDA) e SBA-15, apresentaram maior proximidade com o suporte SBA-15 (6,6 nm).

Ma et al [45] caracterizaram catalisadores baseados em ferro promovidos com Mo e suportados em carbono ativado. Os estudos realizados através de quimissorção com CO revelaram valores baixos para a dispersão (%) do metal. Para o catalisador com aproximadamente 15% em peso de Fe e sem a presença de Mo, a dispersão (%) estimada foi de 1,69%, com um diâmetro médio do “*cluster*” de 44,4 nm.

4.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Amostras mono/bimetálicas reduzidas e suportadas em HMS (DDA) e SBA-15 foram analisadas por imagens obtidas por MET, para investigação do tamanho e morfologia das mesmas.

4.7.1. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS (DDA)

A figura 29 mostra distintas regiões na amostra de Co/HMS (DDA). Foram observadas pequenas partículas de cobalto dispersas, imagem (a), e partículas maiores na superfície externa, imagem (b).

O histograma com a distribuição do tamanho médio de partícula foi também apresentado na figura 29 e revelou uma distribuição não homogênea; a maioria das partículas de cobalto ficaram situadas na faixa de 2 a 6 nm, com alguns aglomerados com dimensões variando de 20 a 80 nm.

A presença das menores partículas de cobalto suportadas em HMS (DDA) possivelmente pode acarretar uma interação mais acentuada com o suporte, conforme observado através do perfil de RTP obtido para a amostra em questão. Pode-se observar ainda que, para esses aglomerados metálicos, a partir de uma

difração de elétrons realizada na região assinalada na imagem (b) da figura 29, que as distâncias interplanares e seus respectivos índices de reflexão, imagem (c), são condizentes com a presença de cobalto metálico, provavelmente resultante da redução realizada na amostra antes da análise em questão. No entanto, para as partículas menores dispersas pela superfície da amostra, a fase Co_3O_4 foi identificada, como indicado na figura 29, imagem (a). A presença de Co_3O_4 foi atribuída, possivelmente, a redução incompleta da fase inicialmente presente ou devido a alguma oxidação do Co^0 durante a manipulação da referida amostra para a análise MET. A identificação do Co_3O_4 é concordante com os resultados obtidos por análise de DRX. Não foi evidenciada a presença de CoO nas imagens obtidas por MET, apesar de ter ocorrido oxidação de algum cobalto presente após a etapa de redução. Portanto, pode ser sugerido que a ocorrência dos diferentes estágios de redução durante os experimentos de RTP foram devidos, principalmente, aos diferentes tamanhos de partículas de cobalto presentes.

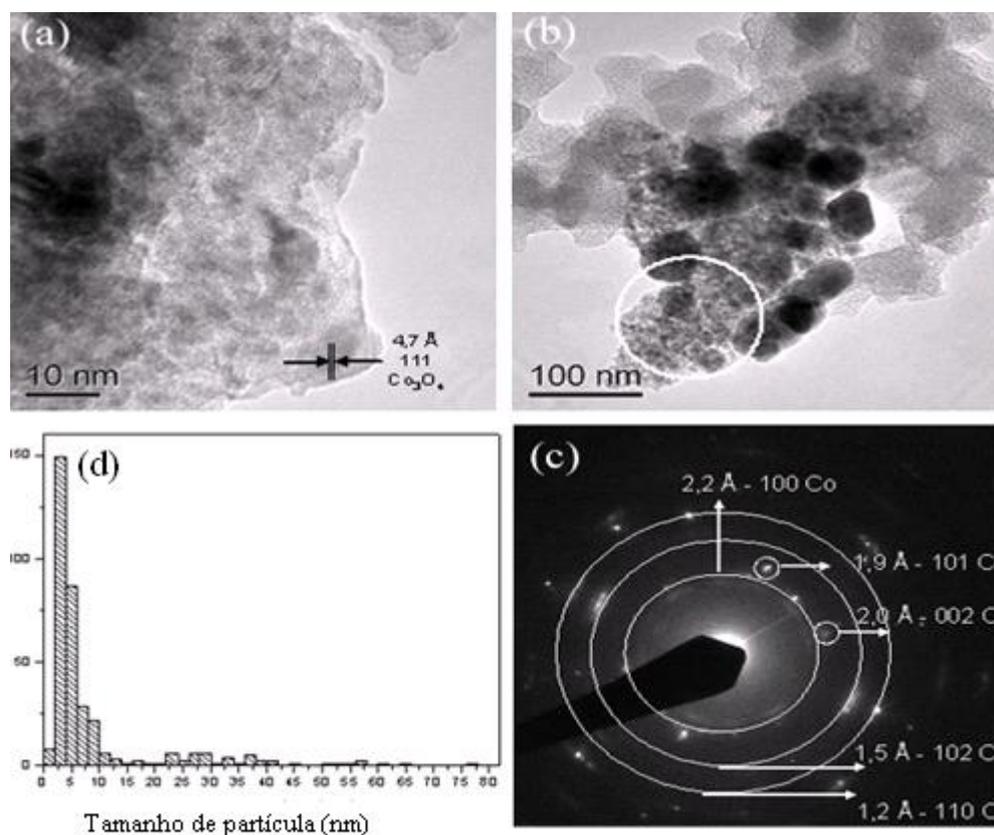


Figura 29 – Imagens obtidas por MET para a amostra Co/HMS (DDA) (a) e (b); histograma de distribuição de tamanho de partícula (d) e análise por difração de elétrons (c) da região assinalada em (b).

As imagens obtidas por MET para a amostra de Fe/HMS (DDA) após redução e passivação estão mostradas na figura 30. Foram observadas partículas menores de ferro dispersas no suporte e alguns aglomerados metálicos na superfície externa da sílica mesoporosa.

Especificamente para esta amostra foi difícil determinar um tamanho médio de partícula, pois o respectivo histograma apresentou uma distribuição não homogênea. Pode ser sugerido a existência de uma maior porcentagem de partículas entre 3 a 8 nm, com alguns aglomerados distribuídos entre 20 a 110 nm. Portanto, para a amostra de Fe/HMS (DDA), as partículas menores, em maior quantidade, (3-8 nm) são em boa parte maiores que o diâmetro de poro do suporte (3,9 nm). Foi observado o plano cristalino com distância interplanar de 4,8 Å, figura 30, atribuído a reflexão do plano com índice de Miller de (111) do Fe_3O_4 . Não foi detectada a presença de Fe metálico, indicando uma possível reoxidação do ferro, pelo contato com ar durante a manipulação da amostra contendo ferro para a análise por MET, apesar do processo de passivação a que foi submetida previamente. Também não foi evidenciada a presença de Fe_2O_3 na imagem analisada.

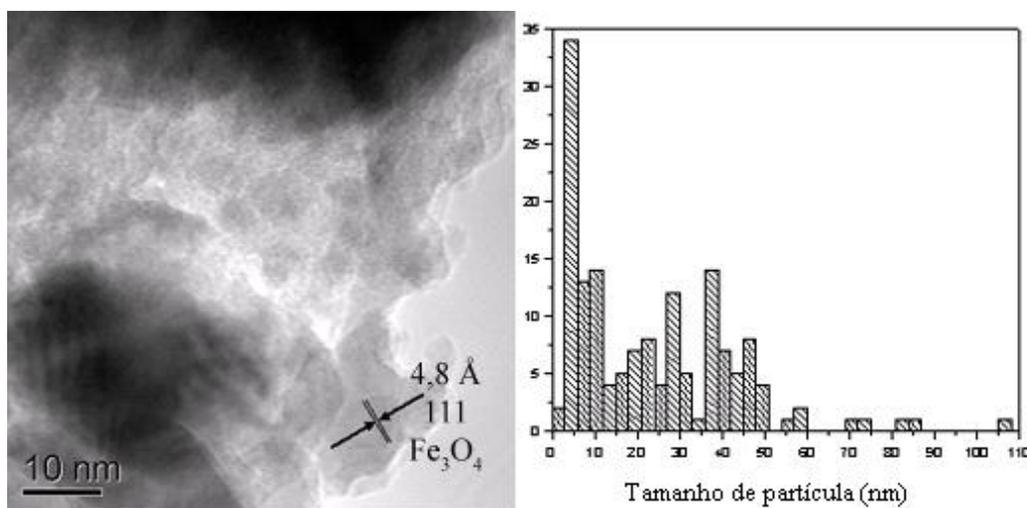


Figura 30 – Imagem obtida por MET de alta resolução para a amostra Fe/HMS e respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula.

A imagem MET da amostra bimetálica Co-Fe/HMS (DDA) revelou a presença de nanopartículas distribuídas no suporte e alguns aglomerados, conforme observado na figura 31 (a). O histograma dessa amostra indicou um

maior percentual de partículas com tamanhos entre 3 e 8 nm, embora alguns aglomerados de até 50 nm foram também encontrados.

Foi possível observar anéis de difração na figura 31 (b) resultantes da análise de difração de elétrons da região circundada na imagem (a). As distâncias interplanares 0,21, 0,19 e 0,12 nm podem ser atribuídas à presença tanto de ferro e/ou de cobalto metálicos. Uma imagem MET de alta resolução mostrada na imagem (c) dessa mesma figura evidencia ainda a presença de Co_3O_4 através de uma distância interplanar de 0,46 nm, característica da reflexão (111), concordante com os resultados apresentados pela análise de DRX. A análise de EDS realizada na região superior assinalada da figura 32 revelou a presença de alto teor de silício e teores significativos de Fe/Co; enquanto que na região inferior da figura 32, foi observado um teor menor de silício e maior quantidade de Fe/Co, em relação a região superior, sugerindo a presença de partículas metálicas maiores na região inferior.

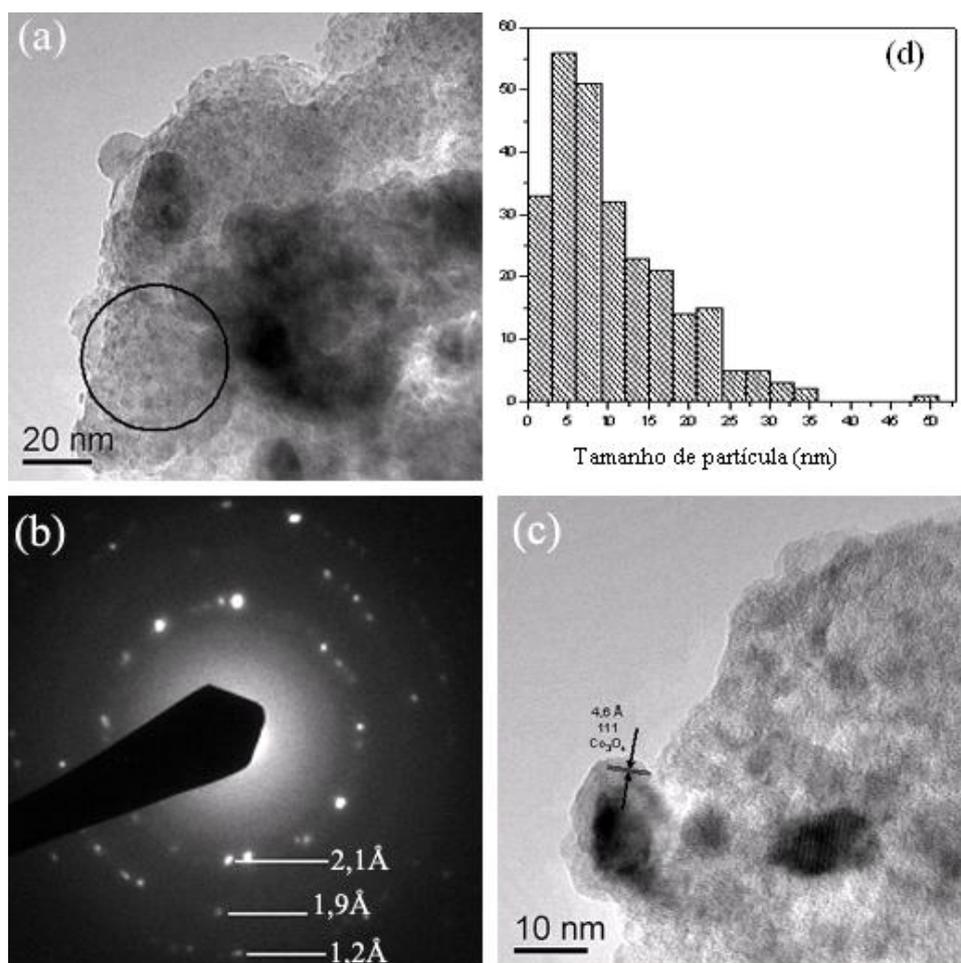


Figura 31 – Imagens obtidas por MET para a amostra Co-Fe/HMS (DDA) (a) e (c); histograma de distribuição de tamanho de partícula (d), análise por difração de elétrons (b) da região assinalada em (a).

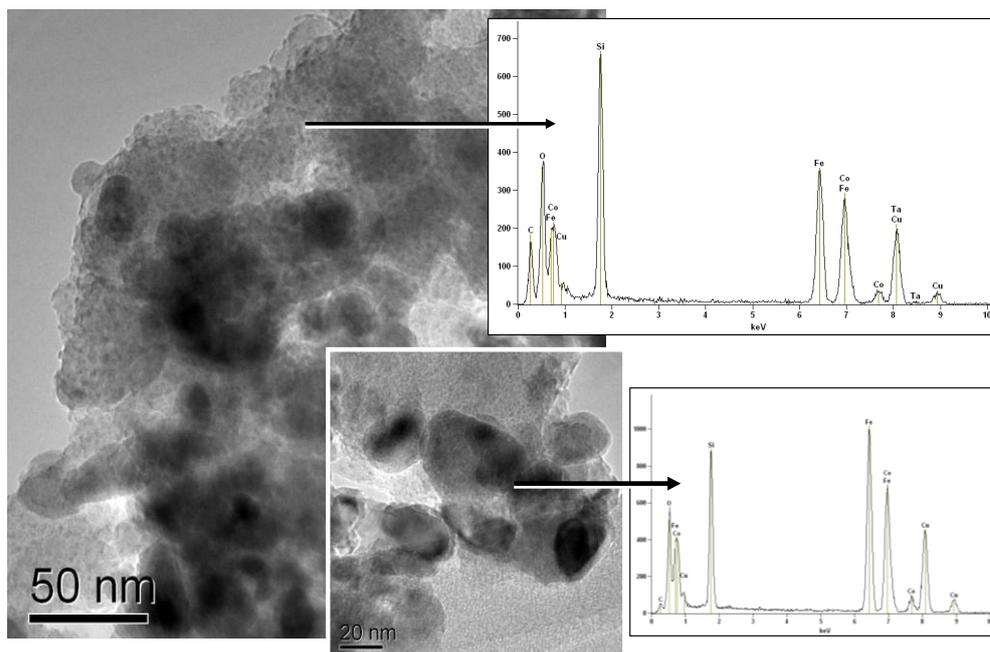


Figura 32 – Imagens MET da amostra Co-Fe/HMS (DDA) e respectivos espectros EDS.

4.7.2. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa SBA-15

Imagens, obtidas por MET, representativas da amostra de Co/SBA-15 estão apresentadas nas figuras 33 (a) e (b). Estas revelaram a presença de pequenas partículas de cobalto distribuídas na superfície e alguns aglomerados. A figura 33 (a) mostrou ainda a presença de Co_3O_4 a partir de sua respectiva distância interplanar, característica da reflexão (111), de acordo com resultados de DRX.

A distribuição do tamanho das partículas variou de aproximadamente 2 até 70 nm, entretanto, a maioria delas ficaram na faixa de 2 a 8, conforme figura 33 (d).

Portanto, um percentual elevado de partículas apresentou um tamanho inferior ao diâmetro de poro do suporte (5,8 nm), sugerindo que parte delas esteja no interior dos poros, principalmente pela grande diminuição do volume de poros de 1,12 para 0,36 cm^3/g observado para essa amostra na análise de fisissorção (tabela 27).

A análise por difração de elétrons apresentada na figura 33 (c), referente à região assinalada na figura 33 (b), mostrou a presença de distâncias interplanares de 0,19 e 0,21 nm, características das reflexões (101) e (100) do cobalto metálico, devido ao tratamento de redução a que foi submetida a amostra antes de ser analisada.

Uma estrutura hexagonal altamente ordenada de canais foi também observada na figura 33 (b). A partir da transformada de Fourier, um valor de 10,2 nm foi obtido para a distância entre os mesoporos do suporte SBA-15, em concordância com resultados publicados anteriormente [60], correspondendo ao plano (100), o pico de difração de raios-X mais intenso, como mostrado pelo difratograma do respectivo suporte obtido por análise de DRX.

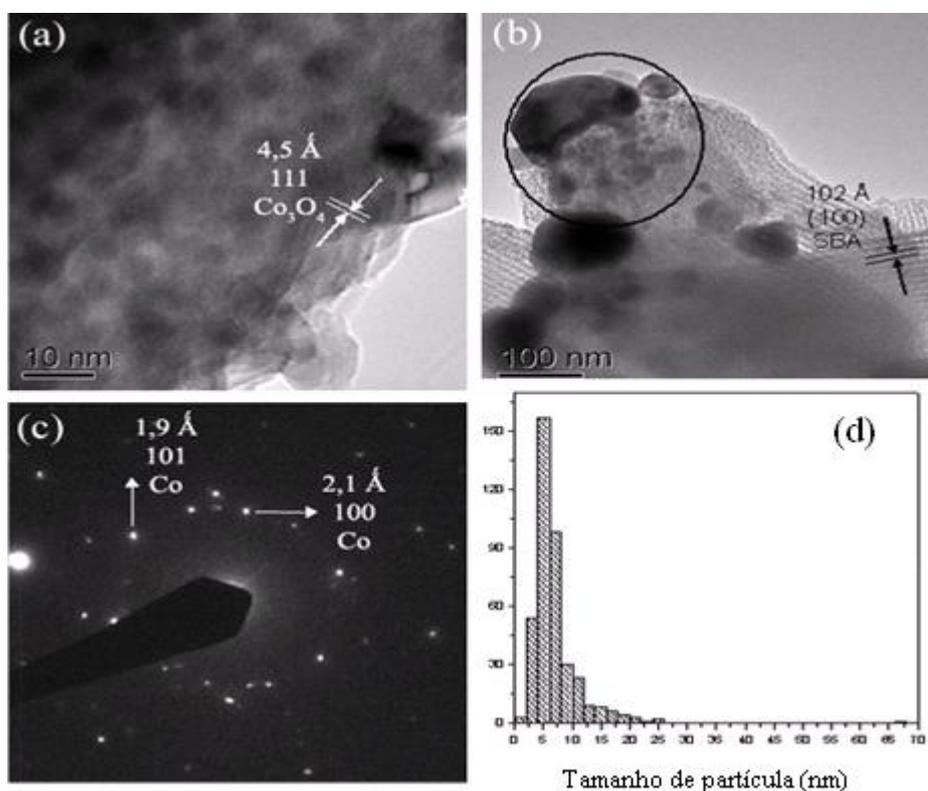


Figura 33 – Imagens obtidas por MET para a amostra Co/SBA-15 (a) e (b); histograma de distribuição de tamanho de partícula (d) e análise por difração de elétrons (c) da região assinalada em (b).

Na figura 34 é possível verificar que as partículas metálicas do cobalto seguem a mesma orientação dos canais do suporte SBA-15, sugerindo uma maior interação das espécies de cobalto com o suporte, possivelmente formando uma fase de silicato de cobalto, como observado anteriormente por [70], em concordância com os resultados obtidos através da análise de RTP.

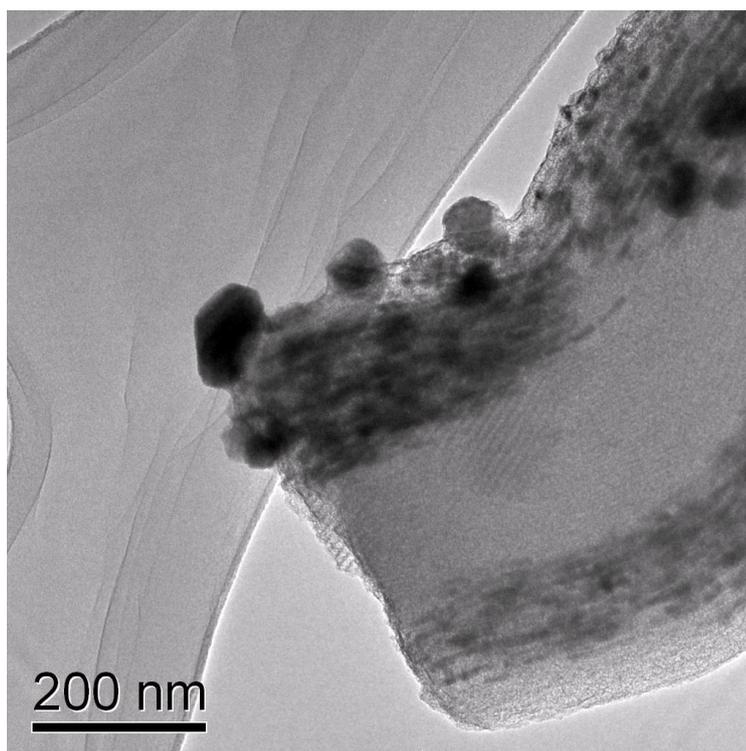


Figura 34 – Imagem obtida por MET para a amostra Co/SBA-15.

A imagem obtida por MET de alta resolução para a amostra de Fe/SBA-15, após redução e passivação, assim como seu respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula estão mostrados na figura 35.

As partículas de ferro no suporte SBA-15 encontram-se dispersas como partículas pequenas ou como aglomerados na superfície externa da sílica mesoporosa.

Um tamanho médio de partícula, como pode ser observado através do histograma da amostra, foi estimado na faixa de 3 a 10 nm, ligeiramente maior do que o revelado para a amostra de Fe/HMS (DDA) (3 a 8 nm). Entretanto, uma menor formação de aglomerados variando de 40 a 70 nm, foi observada para a amostra de Fe/SBA-15 em relação à de Fe/HMS (DDA).

Comparativamente, também, à amostra de Fe/HMS/(DDA) foi encontrado um percentual menor de partículas com tamanho inferior ao diâmetro de poro do suporte (5,8 nm). Portanto, o tamanho médio das partículas de ferro aumentou com o aumento do diâmetro de poro do suporte, em concordância com os resultados obtidos na análise DRX.

A presença de Fe_3O_4 foi verificada através de planos cristalinos com distâncias interplanares de 0,48 nm, figura 35, atribuídos a reflexões dos planos (111) do Fe_3O_4 . Não foi detectada a presença de Fe metálico, apesar das etapas de redução e passivação realizadas.

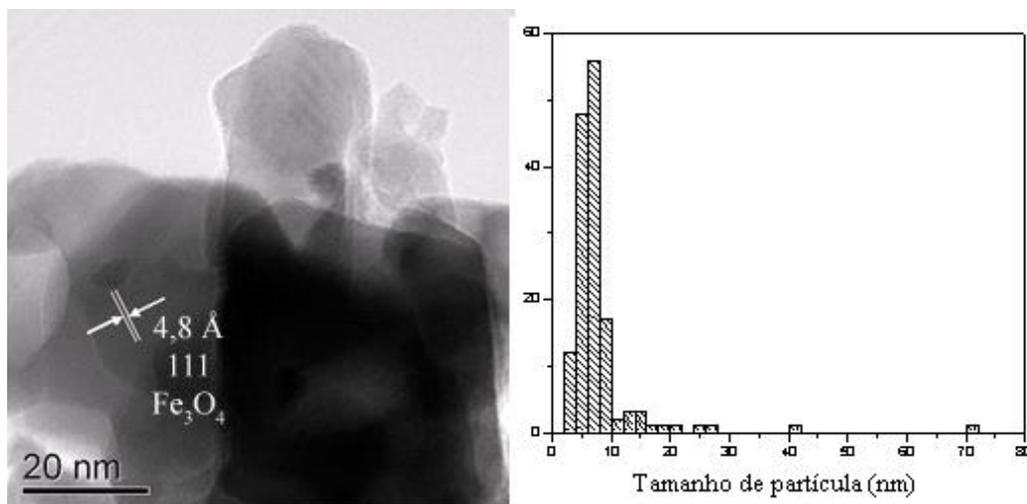


Figura 35 – Imagem obtida por MET de alta resolução para a amostra Fe/SBA-15 e respectivo histograma de distribuição de tamanho de partícula.

Na figura 36, através da imagem representativa da amostra de Co-Fe/SBA-15 foi verificada uma distribuição não uniforme das partículas metálicas.

A análise EDS de duas regiões delineadas revelou na região (1), a presença de alto teor de silício, e um pouco de cobalto e ferro. É possível sugerir a ocorrência de partículas pequenas de ambos os metais ou da liga dispersos na sílica mesoporosa. A região (2) mostrou um teor mais elevado de cobalto/ferro próximo ao teor de silício, indicando a existência de alguns aglomerados.

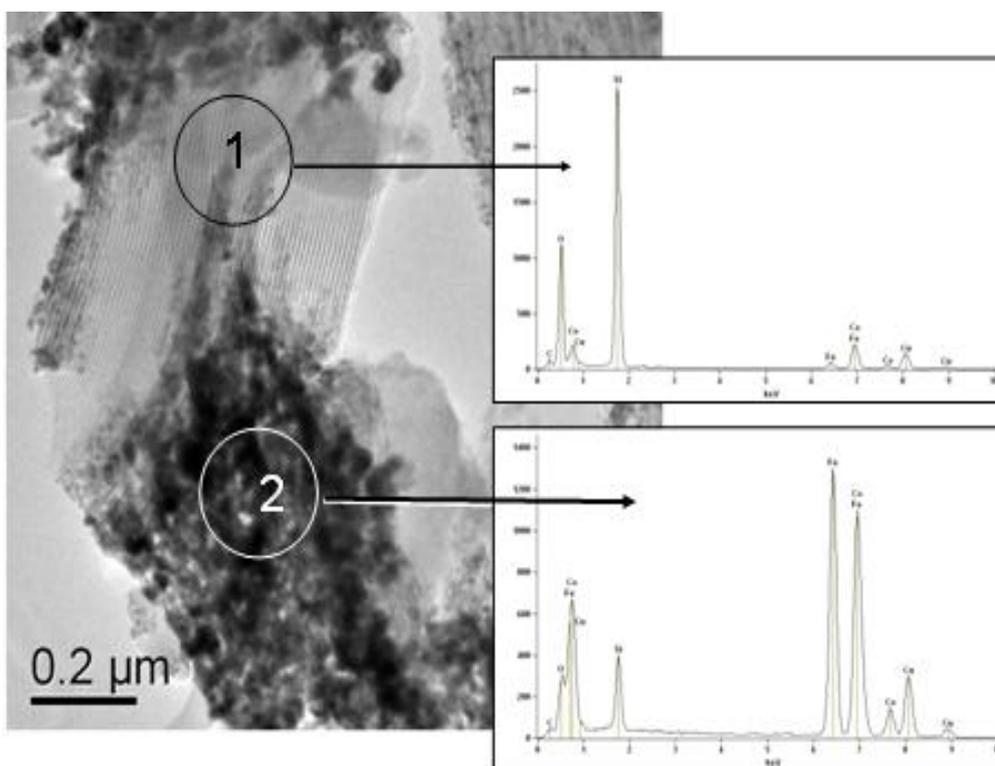


Figura 36 – Imagem obtida por MET da amostra Co-Fe/SBA-15 e respectivos espectros EDS das regiões (1) e (2).

O histograma dessa mesma amostra mostrou um tamanho médio de partícula variando de 4 a 8 nm. A amostra de Co-Fe/SBA-15 apresentou um percentual elevado de partículas com diâmetro menor do que o diâmetro de poro do suporte (5,8 nm), conforme pode ser evidenciado na imagem MET na figura 37 (b), onde pequenos pontos escuros (marcados com setas claras) correspondem a espécies de cobalto localizadas no interior dos poros. Entretanto, não foi verificada a ocorrência de espécies de cobalto em todos os canais. As outras áreas escuras, marcadas com setas escuras, correspondem às partículas de cobalto na superfície externa.

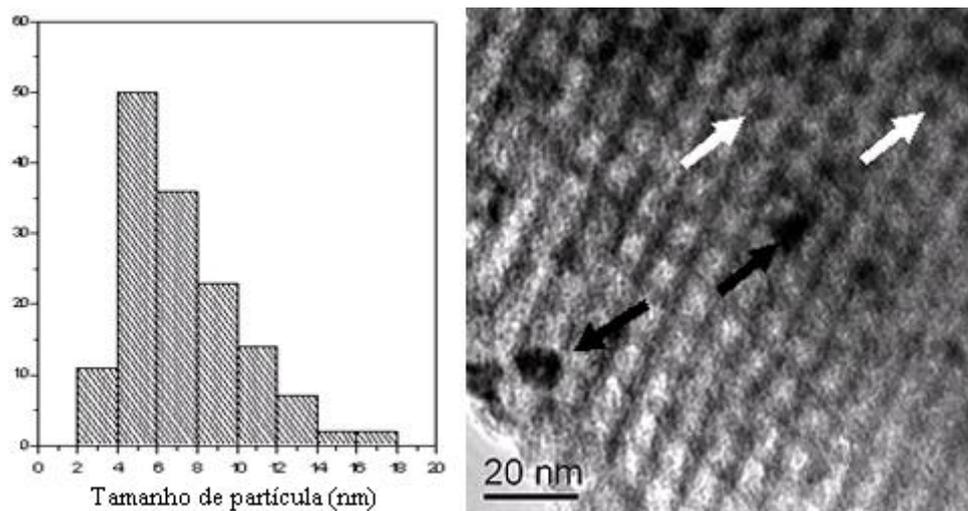


Figura 37 – Histograma de distribuição de tamanho de partícula da amostra Co-Fe/SBA-15 e imagem de maior resolução para Co-Fe/SBA-15.

Comparando-se as amostras bimetálicas, Co-Fe/SBA-15 com Co-Fe/HMS (DDA), pode ser observada uma fração menor de aglomerados para a primeira amostra, que poderia ser atribuído ao maior diâmetro de poro do suporte SBA-15.

Para ambas as amostras bimetálicas de Co-Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/SBA-15, os diâmetros médios das partículas metálicas estimados de imagens obtidas por MET não diferiram muito em relação aos diâmetros médios determinados a partir de dados de difração de raios-X.

Entretanto, para todas as amostras monometálicas suportadas em HMS (DDA) ou SBA-15, os tamanhos médios das partículas metálicas obtidas através de micrografias (MET) foram menores do que os diâmetros médios determinados a partir de resultados de DRX. Como, já sugerido, anteriormente, essa diferença poderia ser atribuída à perda do oxigênio da estrutura do óxido metálico, ou a redispersão da fase metálica devido às interações metal-suporte.

A tabela 36 apresenta um resumo do tamanho médio de partícula e de aglomerados encontrados para as diversas amostras analisadas por microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 36 - Tamanho médio de partícula e aglomerado para amostras suportadas em HMS (DDA) e SBA-15.

Amostras	Tamanho médio de partícula (nm)	Formação de aglomerados (nm)
Co/HMS (DDA)	2-6	20-80
Fe/HMS (DDA)	3-8	20-110
Co-Fe/HMS (DDA)	3-8	até 50
Co/SBA-15	2-8	até 70
Fe/SBA-15	3-10	40-70
Co-Fe/SBA-15	4-8	

4.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)

4.8.1. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS (DDA)

As figuras 38, 39 mostram os espectros de Fe2p e Co2p obtidos para as amostras monometálicas de ferro e cobalto, respectivamente. As figuras 40, 41 apresentam os espectros de Co2p e Fe2p referentes à amostra bimetalica.

Na amostra calcinada de Fe/HMS (DDA) foram observados através dos espectros de O1s, dois picos de oxigênio: o primeiro (530,3 eV), associado à presença dos óxidos de Fe e o segundo, o mais intenso a 533,4 eV, associado ao Si⁴⁺ do suporte. Os espectros obtidos de Fe2p indicam na região do Fe2p_{3/2}, a energia de ligação de 710,6–710,8 eV. Logo, após a calcinação, Fe³⁺ foi a espécie dominante de ferro detectada na amostra pela análise XPS. Além dos valores de energia de ligação, observa-se que os espectros obtidos são típicos da estrutura do Fe₂O₃ (figura 38). Esse resultado está em concordância com o obtido pela análise de DRX, em relação à fase de ferro presente na amostra monometálica calcinada.

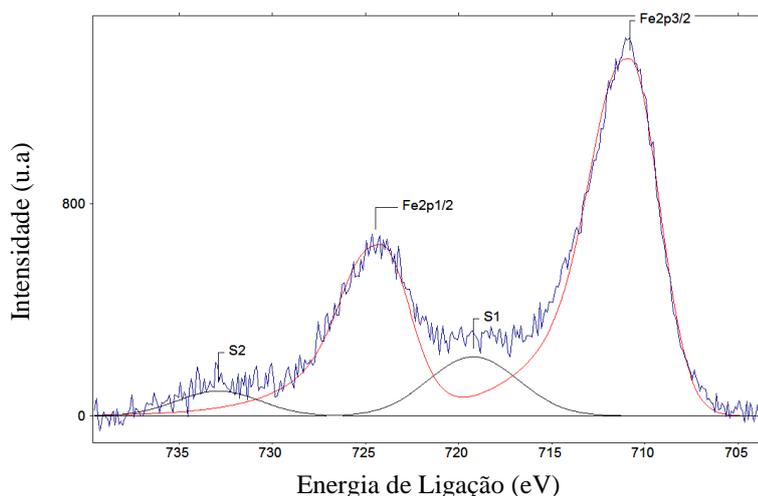


Figura 38 – Espectros em alta resolução do Fe2p para amostra de Fe/HMS (DDA).

O'Shea et al [46] investigaram o estado químico de elementos através de análise XPS em catalisadores monometálicos de ferro (10% em peso) suportados em sílica. O espectro exibiu dois picos a 709,6 e 711,0 eV, correspondentes às espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, para o catalisador na forma calcinada.

Na amostra calcinada de Co/HMS (DDA) foram observados, como no caso do ferro, na região de O1s, a presença dos dois picos de oxigênio, associados à presença de óxido de cobalto (530,6 eV) e ao Si^{4+} do suporte (533,5 eV) respectivamente. Para a amostra monometálica, figura 39, na região do Co2p observa-se o espectro e a energia de ligação de 780,4 eV, típicos do Co_3O_4 . O espectro mostra, adicionalmente, um pico a 782,5 eV e o seu satélite a 785,8 eV (picos 2 e s1), sugerindo a existência de uma forte interação de uma fração do cobalto com a sílica do suporte, provavelmente na forma de silicato de cobalto.

O resultado acima é concordante com a análise de DRX, em relação à fase predominante de cobalto presente na referida amostra calcinada, e também é consistente com o perfil de RTP que revelou um pico em temperatura acima de 900 K, indicativo de interação de espécies de Co, com o suporte HMS.

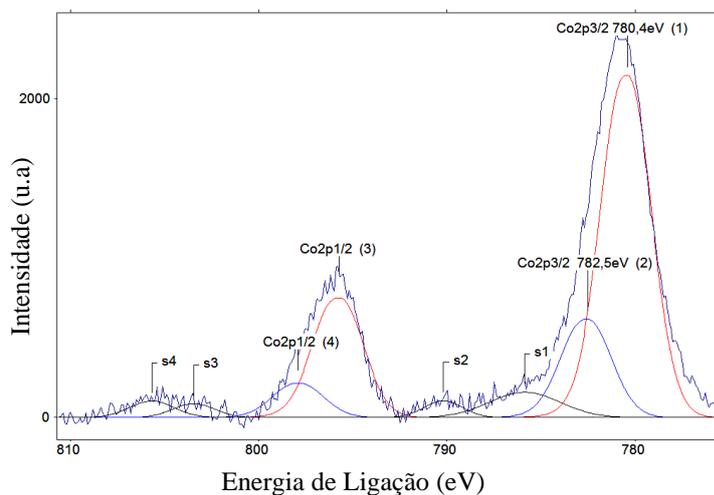


Figura 39 – Espectros em alta resolução do Co2p para amostra de Co/HMS(DDA).

Martinez et al [70] analisaram espectros de XPS de catalisadores de cobalto suportados em sílica mesoporosa, do tipo SBA-15, preparados a partir de diferentes precursores. Para a amostra sintetizada com nitrato de cobalto, como precursor e com teores de Co de 20 e 40%, em peso, as espécies de cobalto foram caracterizadas pelas energias de ligação de $\text{Co}2p_{3/2}$. Os valores obtidos foram 780,4 e 780,2 eV, respectivamente. Um pico satélite, de baixa intensidade a 787 eV, também foi mostrado. Este último, segundo os autores acima, seria típico de íons $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ na fase espinelio Co_3O_4 .

Na amostra bimetálica de Co-Fe/HMS (DDA), também foram detectados nos espectros de O1s, dois picos de oxigênio: o primeiro a 530,6 eV associado a presença de óxidos de ferro e/ou cobalto, e o segundo a 533,5 eV, referente ao Si^{4+} do suporte. O espectro em alta resolução na região Co2p do catalisador bimetálico, figura 40, indicou a presença do Co_3O_4 como fase predominante do cobalto. Entretanto, no espectro da região Fe2p para o mesmo catalisador, figura 40, não foi possível identificar a ferrita, pois os sinais são muito próximos de outros óxidos de ferro. O resultado da análise na região de Co2p está de acordo com estrutura identificada por DRX. Segundo McIntyre et al [105], os óxidos de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e CoFe_2O_4 possuem, praticamente, as mesmas energias de ligação.

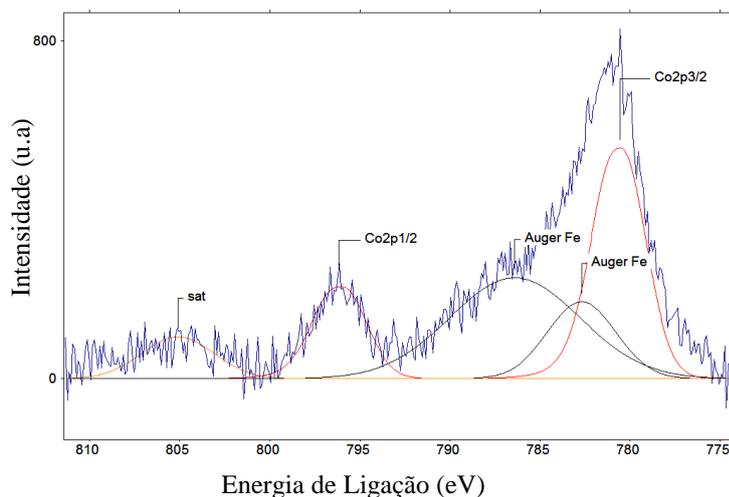


Figura 40 – Espectros em alta resolução do Co2p da amostra bimetálica Co-Fe/HMS (DDA)

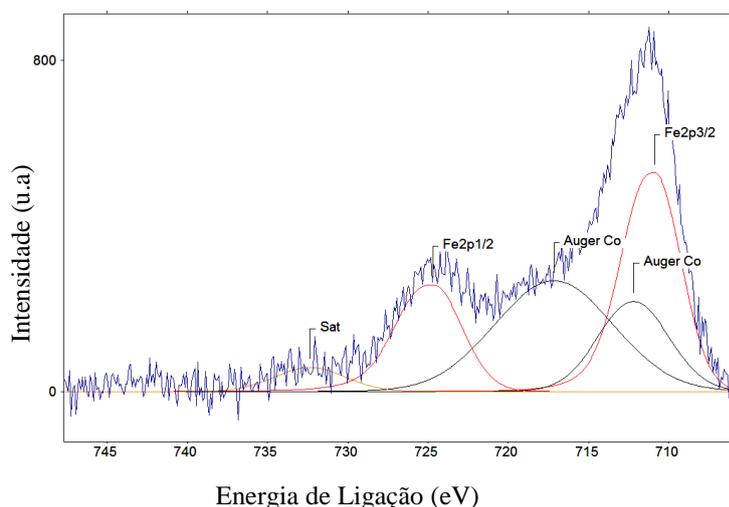


Figura 41 – Espectros em alta resolução do Fe2p da amostra bimetálica Co-Fe/HMS (DDA).

Os resultados obtidos por O'Shea et al [46] referentes a análise de XPS em catalisadores bimetálicos de Co-Fe/SiO₂ mostraram na região Co2p_{3/2}, dois picos correspondentes a 779,7 e 781,7 eV, atribuídos ao Co³⁺ e Co²⁺, respectivamente. Na região Fe2p_{3/2}, a amostra exibiu dois componentes em energias de ligação: 709 e 711 eV atribuídos às espécies de Fe²⁺ e Fe³⁺, respectivamente. Esses dados foram obtidos para um catalisador contendo 10% de cobalto e 1% de ferro.

A composição superficial das três amostras expressa em percentagem atômica e as respectivas energias de ligação estão apresentadas nas tabelas 37 e 38. A quantificação do Fe e do Co na amostra bimetálica foi dificultada pela presença da raia Auger LMM do Fe na região do Co e da raia Auger LMM do Co

na região do Fe. Foi observada para a amostra de Fe/HMS (DDA) uma concentração atômica (%) de 5,43 na superfície para um teor de 24% em peso do metal presente na amostra, segundo a análise química. Para a amostra de Co/HMS (DDA), a concentração atômica correspondeu a 4,12% para um teor de 23% do metal, de acordo com a análise química. Para o caso da amostra bimetálica de Co-Fe/HMS (DDA), a concentração atômica foi de 1,81% de Fe e 1,38% de Co para teores de 10 e 14% para o ferro e o cobalto, respectivamente, segundo a análise química. Esses resultados são indicativos da presença de metal tanto na superfície quanto no interior dos poros, conforme já foi evidenciado, anteriormente, através de imagens obtidas por análise de microscopia eletrônica de transmissão.

Tabela 37 – Concentração atômica (%) a partir de análise de XPS

Amostra	Fe/ HMS	Co/HMS	Fe-Co/HMS
C	1,24	0,93	1,16
O (1)	9,46	9,60	8,60
O (2)	55,63	54,42	57,71
Si	28,24	29,42	29,34
Fe	5,43	-	1,81
Co (1)	-	4,12	1,38
Co (2)	-	1,51	-
Total	100,00	100,00	100,00
O/Si	1,97	1,85	1,97
O/Fe	1,74	-	-
O/Co	-	1,70	-

Tabela 38 – Energias de ligação (eV) a partir da análise de XPS

Amostra	Fe/ HMS	Co/HMS	Fe-Co/HMS
C1s	284,8	284,8	284,8
O1s(1)	530,3	530,6	530,6
O1s(2)	533,4	533,5	533,5
Fe2p _{3/2}	710,6	-	710,8
Co2p _{3/2} (1)	-	780,4	780,4
Co2p _{3/2} (2)	-	782,5	-
Si2p	103,0	103,4	103,3

4.9. Testes Catalíticos na Síntese de Fischer-Tropsch

4.9.1. Amostras Suportadas na Sílica Mesoporosa HMS (DDA)

4.9.1.1. Co/HMS (DDA)

Os resultados referentes à conversão do monóxido de carbono, distribuição de produto e probabilidade de crescimento da cadeia (α), para o catalisador monometálico de cobalto, estão apresentados na tabela 39. Os testes foram realizados em baixas conversões de CO.

Tabela 39 – Conversão, Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador de Co/HMS (DDA).

Catalisador	X_{CO} (%)	Seletividade (%)				
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	α
Co/HMS (DDA)	23,8	0,6	20,4	28,9	50,1	0,64

Reação realizada a 493 K, 2 MPa, H₂/CO=2 e 60 cm³/min.

Foi observada para o catalisador de Co/HMS (DDA) uma maior seletividade para a fração C₅₊ e baixa seletividade para geração de CO₂. O resultado para o CO₂ é consistente com estudos da literatura, pois o cobalto possui baixa atividade para a reação de deslocamento gás-água (WGS). A formação de metano foi significativa, mas concordante com os resultados encontrados por Lira et al [80]. Os autores realizaram testes catalíticos para o catalisador de Co(N)/HMS (Co = 20% p/p) e valores de seletividade (%) de 19 e 2,4 foram encontrados para CH₄ e CO₂, respectivamente, para uma conversão de 23% de CO. Uma seletividade maior (65,9%) para a fração C₅₊ e menor para a fração de C₂-C₄ (11,4%) foram reportados para este catalisador, em relação ao Co/HMS (DDA). Os autores atribuíram a alta seletividade para C₅₊, principalmente, ao tamanho da partícula de cobalto presente (~16nm), calculada por DRX. No presente trabalho, mesmo com partículas menores não foi atingida tão alta seletividade para C₅₊.

Outras diferenças podem ser observadas na distribuição de produtos entre o catalisador Co/HMS (DDA) e o sintetizado por Lira et al [80]. A razão C₅₊/(C₂-

C₄) produzida pelo Co/HMS (DDA) foi de 1,7, enquanto uma razão de 5,8 foi reportada por [80], sugerindo que ocorreu para este último um aumento na seletividade de C₅₊ em detrimento da fração C₂-C₄. Embora o catalisador de Co/HMS (DDA) tenha apresentado uma seletividade em torno de 30% menor para C₅₊, em relação à [80] manteve uma seletividade significativa para C₂-C₄.

Estudos anteriores demonstraram que o tamanho do poro influencia significativamente a taxa de reação de Fischer-Tropsch e a seletividade de produto [66, 104]. Catalisadores com poros maiores são, preferencialmente, utilizados para uma maior seletividade de C₅₊ devido à maior redução sofrida pelas partículas de óxido de Co de maior dimensão em poros mais largos (4-10 nm) [106]. Isto sugere que o método de preparação/síntese do catalisador influencia diretamente as propriedades texturais e a seletividade do produto. No caso do suporte HMS sintetizado por Lira et al [80], um diâmetro de poro de 6 nm foi obtido em relação a 3,9 nm do Co/HMS (DDA) do presente trabalho. A ocorrência do poro de maior dimensão foi devida, principalmente, ao tipo de surfactante (amina) empregado, com maior número de carbono (C₁₆). Esse resultado está de acordo com os estudos realizados ao longo deste trabalho de pesquisa, onde as propriedades de textura apresentaram valores diferenciados para os suportes HMS (DDA) e HMS (TDA).

A figura 42 mostra a distribuição de produtos para o catalisador Co/HMS (DDA). Não foi observada a formação de compostos oxigenados. O cobalto, tradicionalmente, não apresenta seletividade significativa para a produção de alcoóis, em decorrência da menor taxa de inserção de CO em fragmentos CH_x em relação as reações de dissociação do CO e polimerização [46].

A probabilidade de crescimento da cadeia (α) foi calculada de acordo com a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), e o valor de α foi de 0,64. A figura 43 apresenta o diagrama ASF dos produtos obtidos com o catalisador Co/HMS (DDA).

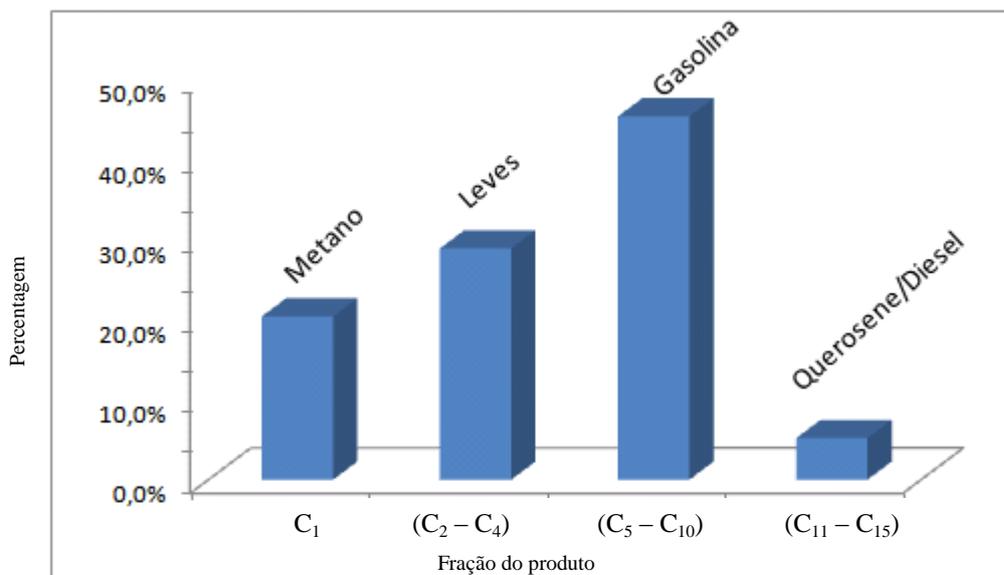


Figura 42 – Distribuição de produtos para o catalisador Co/HMS (DDA) (DDA)

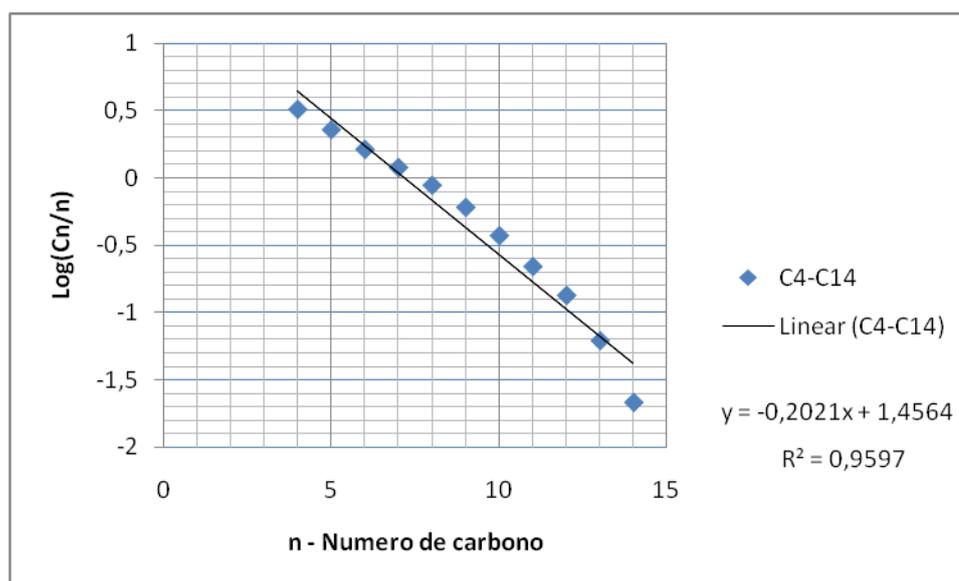


Figura 43 – Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Co/HMS (DDA)

A razão olefina/parafina encontrada na distribuição de hidrocarbonetos para o catalisador de cobalto suportado em HMS (DDA) foi de 0,6. Da distribuição total de hidrocarbonetos, 37% corresponderam as olefinas, sendo que 17% estão incluídas na fração de C₂-C₄.

Saib et al [104] investigaram o uso de catalisadores de Co (20% p/p) suportados em diferentes sílicas comerciais (diferentes tamanhos de poro) na

síntese de Fischer-Tropsch. A redução foi realizada a 623 K durante 16h e as condições da reação foram: 1,5 MPa, $H_2/CO = 2$ e temperaturas de 473 e 493 K. Em 473 K, baixas conversões ($X_{co} < 5\%$) e baixas seletividades para C_{5+} foram observadas, mesmo para o suporte com diâmetro de poro de 15 nm. Na temperatura de 493 K, foram evidenciadas conversões mais elevadas ($X_{co} = 30-60\%$) e uma maior seletividade para C_{5+} (74%) foi exibida pela sílica com diâmetro de poro de 10 nm. Os autores concluíram que a seletividade máxima para C_{5+} foi uma função da conversão, segundo modelo proposto por Iglesia et al [107].

Os resultados obtidos por Martinez et al [70], também foram favoráveis a maior seletividade para C_{5+} , utilizando catalisadores de Co/SBA-15. As condições da reação foram: 493 K, 2 MPa, $H_2/CO = 2$. A conversão de CO (%) especificamente para o catalisador com teor de Co=20% p/p, foi de 23,1%, com a seguinte distribuição de hidrocarbonetos (% C): $C_1 = 19,5\%$, $(C_2-C_4) = 15,8\%$ e $C_{5+} = 64,7\%$; a seletividade para CO_2 foi de 1,3%. Comparativamente ao catalisador de Co/HMS (DDA) não foi verificada diferença significativa na seletividade para a metanação. A produção de CO_2 , exibida pelo Co/HMS (DDA) foi inferior (a metade), enquanto que um percentual maior da fração (C_2-C_4) e menor de C_{5+} foram obtidos. A probabilidade de crescimento da cadeia (α) para a amostra Co/SBA-15 investigada por Martinez et al foi estimada em 0,87 e apresentou ainda, maior atividade que a amostra de Co/SiO₂ (20% p/p), atribuído a melhor dispersão das fases de cobalto na sílica mesoporosa. O tamanho médio do cristalito de Co_3O_4 estimado por DRX foi de 11,4 nm e o diâmetro de poro do SBA-15 calculado por medidas de fisissorção foi de 10 nm. Assim, pode ser sugerido que no presente trabalho o tamanho do poro do suporte, menor, encontrado na amostra de Co/HMS (DDA) tenha contribuído significativamente, para a menor seletividade para C_{5+} .

Os resultados referentes à aplicação de catalisadores de Co-Re suportados em alumina mesoporosa, com diâmetro de poro variando de 14-28 nm, na síntese de Fischer-Tropsch revelaram alta seletividade para a fração C_{5+} [109]. Para o suporte, com diâmetro de poro de 26 nm, foi observada uma conversão de CO igual a 43,6% e seletividades para CH_4 e C_{5+} de 8,3 e 84%, respectivamente. As seguintes condições foram usadas no teste catalítico: 483 K, 2 MPa e $H_2/CO = 2/1$. Segundo os autores [109] foi evidenciada uma forte correlação entre o

diâmetro de poro e a seletividade para C_{5+} . Cabe ressaltar, que na síntese da alumina mesoporosa foi empregado o copolímero F127 e a ativação das amostras ocorreu a 623 K e 0,1 MPa por 16 h.

O catalisador de Co/HMS (DDA) apresentou uma conversão superior (23,8%) em relação ao catalisador monometálico de Co suportado em sílica comercial (4%), reportado por [46]. As condições empregadas na reação de Fischer-Tropsch foram praticamente idênticas nos dois casos. Segundo os autores, esta menor conversão foi atribuída à baixa dispersão do cobalto na sílica comercial. Os estudos realizados através de análise de H_2 -quimissorção para o Co/HMS (DDA) revelaram valores da dispersão (%) em concordância com resultados previamente publicados e considerados satisfatórios em termos da dispersão do cobalto. Portanto, pode ser sugerido que as propriedades texturais do suporte HMS (DDA), determinadas por medidas de fisissorção de N_2 , favoreceram uma melhor dispersão da fase de cobalto e conseqüentemente influenciaram esse valor maior da conversão em comparação à sílica comercial.

4.9.1.2. Fe/HMS (DDA)

Os resultados referentes à conversão do monóxido de carbono, distribuição de produto e probabilidade de crescimento da cadeia (α), para o catalisador monometálico de ferro suportado na sílica mesoporosa HMS (DDA), estão apresentados na tabela 40. Os testes foram realizados em condições de baixas conversões de CO.

Tabela 40 – Conversão, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador de Fe/HMS (DDA).

Catalisador	X_{CO} (%)	Seletividade (%)					
		CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	ROH	α
Fe/HMS (DDA)	3,6	3,9	27,3	39,8	19,6	12,4	0,57

Reação realizada a 493 K, 2 MPa, $H_2/CO=2$, 60 cm^3/min

Os dados revelaram uma menor conversão em comparação ao catalisador de Co/HMS (DDA). Uma seletividade maior para a fração de hidrocarbonetos

mais leves, C₂-C₄, e a presença de alcoóis, foram registrados para o catalisador monometálico de ferro. Foi observada, também, uma seletividade maior em torno da formação de CO₂ para o catalisador de Fe/HMS (DDA), em relação ao catalisador monometálico de cobalto, apesar da menor taxa de conversão.

A distribuição de produto na categoria dos alcoóis (C₂OH-C₉OH) indicou maior seletividade para o etanol (5,1%), seguido do C₃OH (2,7%) e C₄OH (1,8%). Os alcoóis superiores, C₅OH-C₉OH, corresponderam a 2,8% da distribuição total.

A figura 44 apresenta a distribuição de produtos para o catalisador de Fe/HMS (DDA).

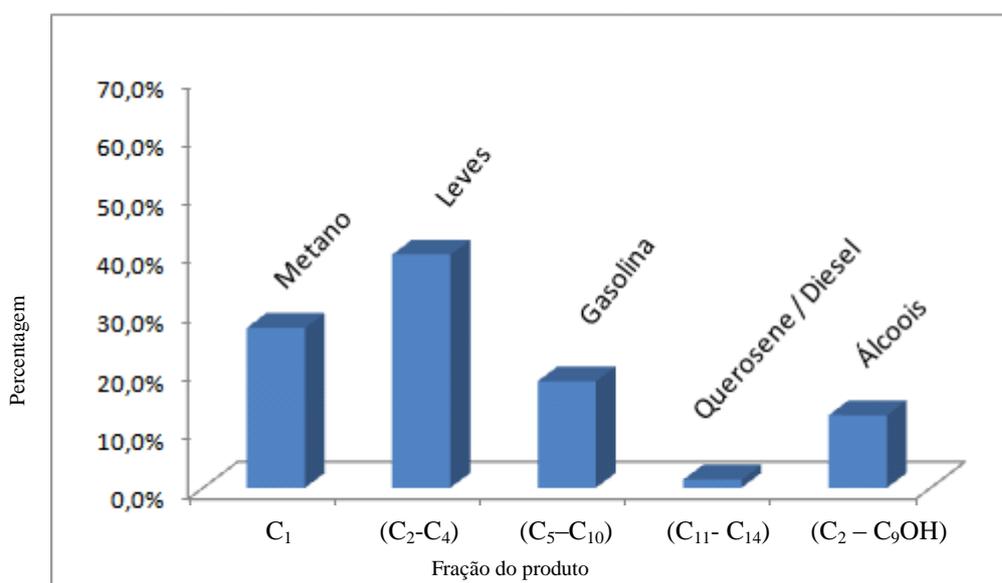


Figura 44 – Distribuição de produtos para o catalisador Fe/HMS (DDA)

A razão olefina/parafina na distribuição total de hidrocarbonetos, encontrada para o catalisador Fe/HMS (DDA) foi de 0,4, não considerando para este cálculo a formação dos oxigenados. Da distribuição total do produto, 24% corresponderam as olefinas, sendo que 17% estão incluídas na fração de C₂-C₄.

A figura 45 apresenta o diagrama ASF dos produtos obtidos com o catalisador Fe/HMS (DDA). O valor calculado para o parâmetro α correspondeu a 0,57.

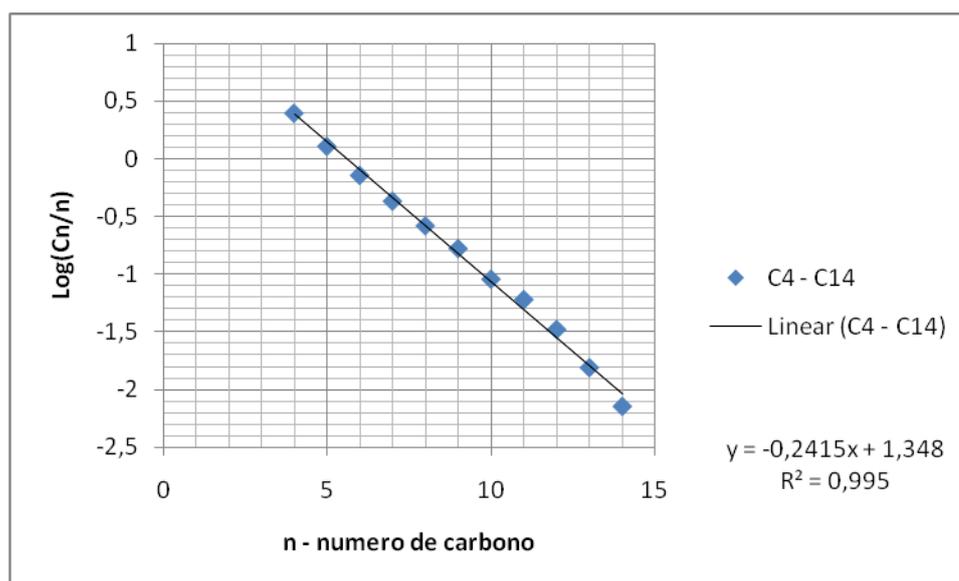


Figura 45 – Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Fe/HMS (DDA)

Estudos realizados por Lohitham et al [108] na síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores baseados em ferro, promovidos com diversos metais de transição e não suportados, revelaram valores de α na faixa de 0,5 (máximo) para um período de 15 min (máximo) de reação. As condições utilizadas na reação foram 553 K, $P = 0,18$ MPa $H_2:CO = 2$ e vazão de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$, para uma conversão máxima de 10%. Uma maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa de C_2-C_4 foi obtida para toda a série de catalisadores promovidos (Cr, Mn, Mo, Ta, V, W e Zr). Para a fração de C_5-C_8 , a maior seletividade foi atribuída ao Fe-Cr (7%). A ocorrência de metano foi de 29% para esse último catalisador e pouca variação nesse percentual ocorreu para os demais. O catalisador de Fe/HMS (DDA) apresentou uma formação ligeiramente menor de metano (27%) mesmo com a existência de possíveis interações do ferro com o suporte HMS (DDA), conforme evidenciado pelo perfil de RTP; além disso, foi obtido um valor superior da seletividade para C_5-C_8 (16%) e um valor mais elevado de α em relação aos catalisadores não suportados.

Herranz et al [97] sintetizaram uma série de catalisadores suportados em sílica pela técnica de microemulsão que foram testados na hidrogenação do CO. O teor de Fe introduzido nas amostras foi em torno de 5% p/p. A reação foi realizada nas seguintes condições: 573 K, 1 MPa, $H_2/CO = 2$. O catalisador FeSi-3 (sílica comercial) apresentou uma conversão de CO igual a 3,9% e uma probabilidade de crescimento da cadeia de 0,61. As seletividades para CO_2 , CH_4 , (C_2-C_4), (C_5-C_{12}),

C₁₃₊ e oxigenados foram de 5,1%, 23,8%, 57,1%, 14,3%, 3,6% e 1,3%, respectivamente, com uma razão de olefina/parafina de 0,9. O catalisador de Fe/HMS (DDA), comparativamente, apresentou menor formação de CO₂ (3,9%), maior geração da fração (C₅-C₁₂), 19,3%, e oxigenados (12,4%). Uma seletividade ligeiramente maior para metanação (27%) e uma menor razão de olefina/parafina (0,4) foram evidenciadas, para conversões semelhantes de CO. Segundo [97], os resultados referentes à baixa seletividade para CO₂ observada para catalisadores de ferro suportados, poderiam estar relacionados a um mecanismo diferente para a reação WGS. Este ocorreria através de formiatos intermediários, devido às limitações de alteração no estado de oxidação dos cátions de Fe. Pelo fato desse mecanismo ser menos efetivo, ocasionaria uma menor atividade do ferro suportado na reação WGS.

Kim et al [75] investigaram o uso de catalisadores de ferro (20% p/p) suportados em SBA-15 na reação de Fischer-Tropsch, com a incorporação de Al no suporte. As condições da ativação para o ferro foram de 773 K por 10 h. Foi observado que o catalisador, sem alumínio, requereu um longo período de indução. No tempo mínimo de 15 h, a conversão de CO foi menor que 5%, enquanto após 25 h, a atividade foi maior que 20%. Este fato foi atribuído, segundo os autores, à formação gradativa da fase carbeto de ferro. A seletividade (%) apresentada pelo catalisador de ferro, com Al/Si=0, foi de aproximadamente: 8% CO₂, 8% CH₄, 6% (C₂-C₄), 33% (C₅-C₉) e 45% C₁₀₊, para uma conversão máxima de CO (~25%). Comparativamente, o catalisador de Fe/HMS (DDA) apresentou uma conversão significativamente menor, principalmente, em face das diferentes condições utilizadas durante a ativação do ferro, isto é, uma temperatura baixa de redução.

Os resultados obtidos por O'Shea et al [46] para catalisadores monometálicos de ferro (10% p/p) suportados em sílicas comerciais revelaram uma maior seletividade para hidrocarbonetos leves; na faixa de C₂-C₄, o valor encontrado foi em torno de 30%, enquanto para a faixa de C₅-C₉ foi de aproximadamente 27%. A conversão de CO determinada nas condições da reação foi em torno de 20%; o valor do parâmetro α para a amostra monometálica de Fe na temperatura de 493 K foi estimado em 0,74. A ativação do ferro ocorreu a 773 K por 2 h e as condições empregadas na síntese foram: P=2 MPa, H₂/CO = 2:1 e temperaturas de 493, 513 e 533 K. O catalisador de Fe/HMS (DDA) seguiu a

mesma tendência em relação à produção de leves, apesar da menor taxa de conversão. A seletividade para álcoois ficou em torno de 13,9% para o catalisador suportado em sílica comercial, sendo o metanol (2,2%) o álcool principal a 493 K.

O catalisador Fe/HMS (DDA) apresentou a menor razão olefina/parafina na distribuição do produto em relação aos catalisadores monometálico de cobalto e bimetálico, nas condições de realização da reação de Fischer-Tropsch. Resultados similares foram revelados por [99] para catalisadores de Fe:Co/TiO₂. Os autores atribuíram esse fato, possivelmente, ao baixo grau de redução do catalisador de ferro.

Segundo Lögberg et al [110], a acidez do suporte pode afetar, significativamente, a razão olefina/parafina e a probabilidade de crescimento da cadeia para catalisadores baseados em ferro. Os autores investigaram o uso de Al₂O₃ como suporte e concluíram que a presença do mesmo ocasionou uma menor razão olefina/parafina no produto e menor seletividade para C₅₊ para o catalisador monometálico de ferro em relação ao bimetálico (50Fe-50Co), para a mesma conversão, na síntese de Fischer-Tropsch.

4.9.1.3. Co-Fe/HMS (DDA)

Os resultados obtidos referentes à conversão, seletividade de hidrocarbonetos e a probabilidade de crescimento da cadeia (α), para o catalisador bimetálico de Co-Fe/HMS (DDA), estão listados na tabela 41.

Tabela 41 – Conversão, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador Co-Fe/HMS (DDA)

Catalisador	X _{CO} (%)	Seletividade (%)					
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	ROH	α
Co-Fe/HMS (DDA)	4,2	2,6	20,4	36,4	28,5	15,2	0,66

Condições da reação: 493 K, 2 MPa, H₂/CO=2, 60cm³/min

O catalisador de Co-Fe/HMS (DDA) exibiu maior seletividade para hidrocarbonetos mais leves (C₂-C₄), sendo que 62% dessa fração são constituídos de olefinas. A seletividade (%) para a fração C₅₊ apresentou um valor 45% maior em relação ao catalisador contendo apenas ferro. Para a fração C₂-C₄ foi observada uma seletividade ligeiramente inferior para o catalisador bimetálico em

relação ao de Fe/HMS (DDA). Um comportamento similar foi observado em relação à reação de metanação, onde ocorreu uma seletividade de aproximadamente 30% menor para o catalisador de Co-Fe/HMS (DDA).

Em relação à conversão de CO, o catalisador bimetálico exibiu uma posição intermediária entre os monometálicos, Co/HMS (DDA) e Fe/HMS (DDA), apresentando um valor de conversão em torno de 16% superior ao Fe monometálico, e aproximadamente 80% menor em relação ao cobalto monometálico. Esse resultado pode ser atribuído ao ligeiro aumento do valor da dispersão (%) verificada para a amostra bimetálica durante experimentos de H₂-quimissorção. As adições simultâneas de Co e Fe contribuíram para tornar a amostra um pouco mais dispersa e favorecer a conversão do monóxido de carbono em relação ao catalisador baseado apenas em ferro.

A maior conversão obtida para o catalisador monometálico de cobalto, também está de acordo com resultados de H₂-quimissorção, onde a referida amostra apresentou uma dispersão (%) mais elevada em relação ao catalisador monometálico de ferro e bimetálico. Entretanto, foi observado que o teor de ferro (10% em peso) impregnado no catalisador bimetálico contribuiu, mais significativamente, para inibir a atividade do cobalto do que para favorecer a atividade do ferro, em torno da seletividade para C₅₊.

A figura 46 apresenta a distribuição de produtos para o catalisador Co-Fe/HMS (DDA).

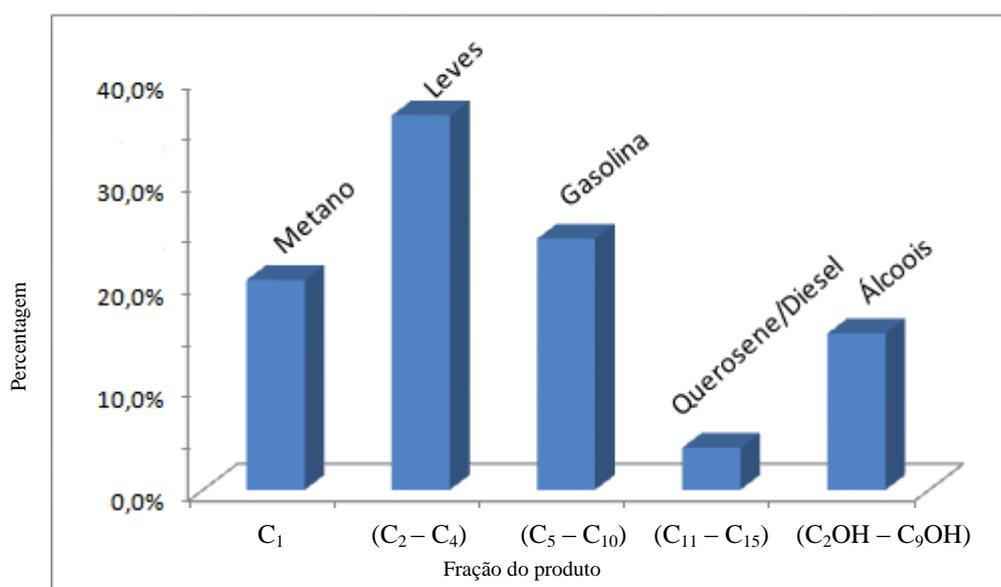


Figura 46 – Distribuição de produtos para o catalisador Co-Fe/HMS (DDA).

A figura 47 mostra o diagrama ASF dos produtos obtidos com o catalisador bimetálico Co-Fe/HMS (DDA). O valor calculado para α correspondeu a 0,66, maior que o dos catalisadores monometálicos, indicando a possibilidade de crescimento da cadeia através de ajustes nas condições de operação do processo.

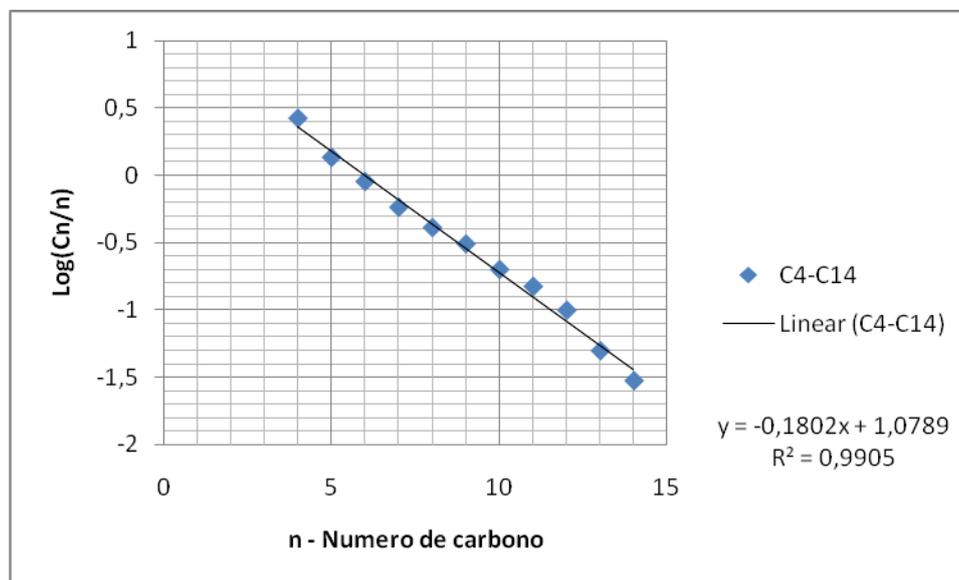


Figura 47 – Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Co-Fe/HMS (DDA)

A figura 48 mostra a seletividade para hidrocarbonetos dos catalisadores monometálicos e bimetálico suportados na sílica mesoporosa HMS (DDA), nas condições da reação ($P = 2$ MPa, $T = 493$ K, $H_2:CO = 2/1$, 60 cm³/min) e nas respectivas conversões.

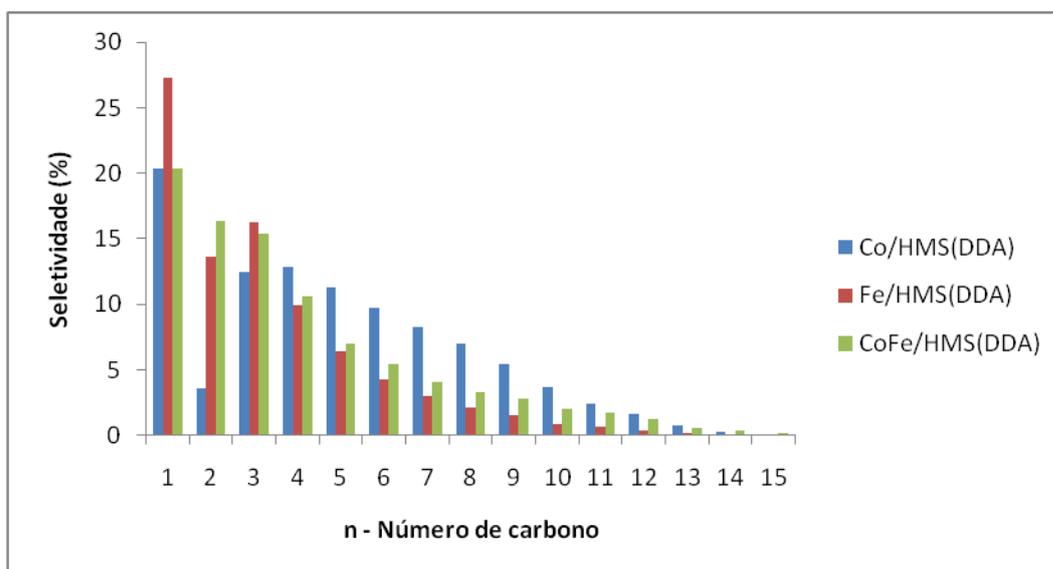


Figura 48 – Seletividade para hidrocarbonetos dos catalisadores de Co/HMS (DDA), Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/HMS (DDA).

O catalisador bimetálico mostrou maior seletividade para alcoóis na faixa de C_2OH - C_9OH , sendo o etanol, o oxigenado obtido com maior percentagem (6,6%), inclusive maior que a observada para o Fe/HMS (DDA) (5,1). O Co-Fe/HMS (DDA) apresentou o valor da razão olefina/parafina (0,7) superior ao Fe/HMS (DDA), 0,4. Da seletividade total para olefinas (36%), 23% estão incluídas em C_2 - C_4 .

O comportamento do catalisador de Co-Fe/HMS (DDA) em relação à maior seletividade apresentada para álcoois, em comparação aos monometálicos, pode ser atribuído a presença da liga Co-Fe [46]. Esse fato é concordante com resultados de análise de DRX, que identificou a fase de $CoFe_2O_4$ na amostra calcinada. Portanto, é possível que durante a ativação do catalisador ocorra a formação da fase Co-Fe, favorecendo a formação de álcoois.

Os estudos realizados por O'Shea et al [46] com catalisadores bimetálicos de Co-Fe (10/5 % em peso) suportados em sílica comercial revelaram resultados semelhantes quanto a maior seletividade do sistema bimetálico, em relação ao ferro monometálico, na produção de oxigenados (alcoóis). Entretanto, no caso do Co-Fe/HMS (DDA) foi evidenciado uma maior produção de C_2OH , enquanto para o catalisador bimetálico suportado em sílica comercial, ocorreu maior produção de $C_{3+}OH$ para o catalisador CoFe10/5. Foi observado que a razão Co/Fe também influenciou diretamente a distribuição dos alcoóis [46]. Para uma razão de Co/Fe igual a 10, foi evidenciado uma maior seletividade para a metanação, maior formação de alcoóis e menor seletividade para C_{5+} , em relação ao catalisador bimetálico com uma razão de Co/Fe igual a 2. Segundo [46], a elevação da temperatura de 493 K para 533 K ocasionou um aumento na probabilidade de polimerização da cadeia.

Foi observado que o catalisador de Co-Fe/HMS (DDA) seguiu a mesma tendência dos investigados por O'Shea et al [46], apesar da diferença de conversão. Nesse caso, para uma razão efetiva de Co/Fe igual a 1,4, ocorreu uma seletividade similar para a reação de metanação, um pequeno aumento na fração de leves (C_2 - C_4), e também um pequeno favorecimento na formação de hidrocarbonetos de longa cadeia (C_{5+}) em relação à razão Co/Fe =2. Portanto, pode ser sugerido que o teor de ferro utilizado no catalisador bimetálico pode

influenciar diretamente a seletividade para alcoóis, favorecendo a inserção não dissociativa de CO na superfície de espécies alquílicas.

A baixa conversão do Co-Fe/HMS (DDA), 4,2%, nas condições utilizadas na síntese de Fischer-Tropsch sugere uma baixa dispersão do catalisador na sílica mesoporosa, conforme já observado através de resultados de H₂ – quimissorção. Entretanto, as condições empregadas durante a ativação do catalisador, principalmente, a temperatura (673 K) não foram suficientes para assegurar uma completa redução das fases (óxidos) presentes no catalisador, e conseqüentemente gerar totalmente as fases ativas.

Este fato foi corroborado pelos resultados obtidos pelos perfis de RTP para o catalisador Co-Fe/HMS (DDA). Portanto, essa incompleta redução pode ter contribuído significativamente para o baixo valor determinado para a conversão.

Estudos realizados por Lógdberg et al [110] envolvendo o uso de catalisadores a base de Fe-Co/ γ -Al₂O₃ (12% em peso de metal) revelaram, especificamente para a amostra 50Fe-50Co uma baixa conversão de CO (4,4%), alta seletividade para C₅₊ (64,9%), seletividades de 14,8% para CH₄ e 5,5% para CO₂. As condições usadas na síntese foram 483 K, 2 MPa, H₂/CO = 1. Comparativamente, o catalisador de Co-Fe/HMS (DDA), com conversão semelhante, apresentou uma distribuição distinta de produto em relação ao catalisador proposto por [110], principalmente nas seletividades para C₅₊ e C₂-C₄. Uma maior formação de CO₂ foi também obtida por [110], com o suporte de Al₂O₃ para uma razão H₂/CO menor no gás de alimentação. Não foi reportado pelos autores, seletividade para alcoóis.

Os resultados obtidos por Duvenhage et al [99] mostraram uma maior atividade para o catalisador de 5:5 Fe:Co/TiO₂ (10% em peso total de metal). A distribuição de produtos, em 200 h de curso da reação revelou: CH₄ = 23%, (C₂-C₄) = 25,9%, C₅₊ = 50,6% e oxigenados = 1,3%. Portanto, o catalisador não apresentou uma seletividade significativa para a produção de alcoóis.

4.9.2 Amostras suportadas na sílica mesoporosa SBA-15

4.9.2.1 Co/SBA-15

Os resultados referentes à conversão do monóxido de carbono, distribuição de produto e probabilidade de crescimento da cadeia (α) para o catalisador monometálico de cobalto estão listados na tabela 42. Os testes catalíticos também foram realizados em baixas conversões de CO.

Tabela 42 – Conversão, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador Co/SBA-15.

Catalisador	X _{CO} (%)	Seletividade					
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	ROH	α
Co/SBA-15	23,2	1,6	25	17,1	53,7	5	0,75

Condições da reação: 493K, 2MPa, H₂/CO=2, 60 cm³/min.

Foi observada para o catalisador de Co/SBA-15 uma maior seletividade para a fração C₅₊, inclusive ligeiramente superior (7%) em relação à seletividade obtida para a mesma fração pelo catalisador de Co/HMS (DDA). Isto pode ser atribuído ao maior diâmetro de poro do suporte SBA-15 em relação ao do suporte HMS (DDA).

O valor obtido referente à conversão do CO para o catalisador de Co/SBA-15 foi praticamente o mesmo evidenciado pelo catalisador de Co/HMS (DDA). Conforme anteriormente mostrado pela série de catalisadores suportados em HMS, o Co/SBA-15 também apresentou maior atividade em relação ao Fe/SBA-15 e Co-Fe/SBA-15, nas mesmas condições reacionais. Esse fato pode estar associado ao maior número de sítios ativos na superfície conforme resultados obtidos pela análise de quimissorção de H₂, que também evidenciou uma maior dispersão para as amostras monometálicas de cobalto em relação às demais.

Uma maior seletividade para a geração de CO₂ foi observada para o catalisador monometálico de cobalto no suporte SBA-15 em comparação ao suporte HMS (DDA). Isto pode ser atribuído ao maior grau de estabilidade em torno da reação de deslocamento de água evidenciado pelo cobalto no suporte HMS (DDA). Além disso, o incremento da seletividade em aproximadamente

20%, para a reação de metanação apresentada para o Co/SBA-15, sugere a influência da menor redução do catalisador de Co/SBA-15, conforme evidenciado pelos resultados de RTP e pelo menor grau de redução encontrado para o cobalto suportado em SBA-15.

Entre os catalisadores de Co, somente o suportado em SBA-15 mostrou a formação de alcoóis, mas em pequena quantidade comparada às outras frações, sendo o etanol o oxigenado obtido com maior seletividade (1,1%). Portanto, conforme pode ser evidenciado, o catalisador monometálico de cobalto não apresentou uma boa seletividade para a produção de oxigenados, independentemente, do tipo de suporte mesoporoso utilizado.

Na figura 49 está mostrada a distribuição de produtos para o catalisador Co/SBA-15 e na figura 50, o diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Co/SBA-15.

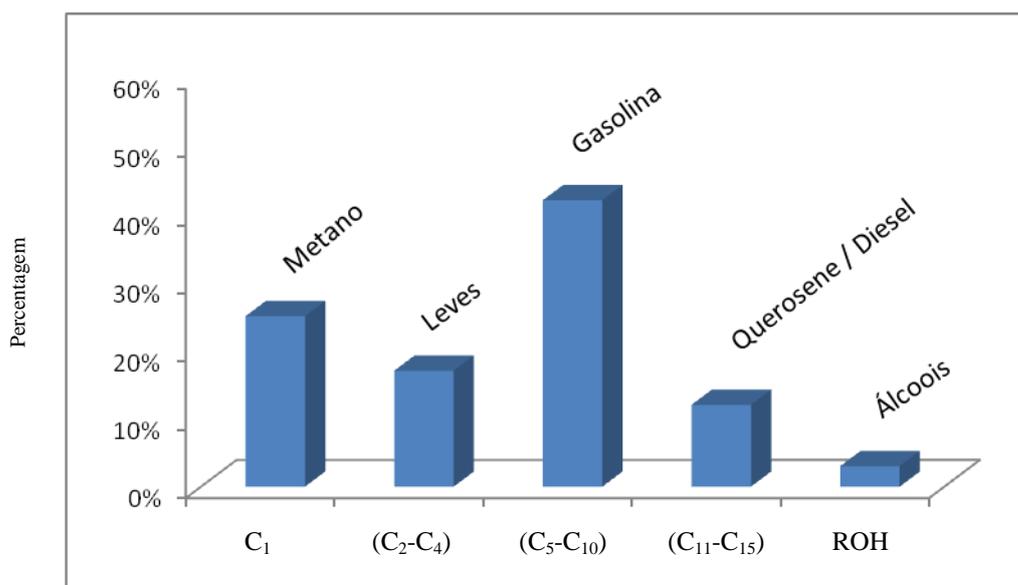


Figura 49 – Distribuição de hidrocarbonetos para o catalisador Co/SBA-15

O valor correspondente de α para o catalisador baseado em cobalto e suportado em SBA-15 foi de 0,75. Esse valor de α foi superior ao calculado para o Co/HMS (DDA), sugerindo uma probabilidade de frações mais pesadas para o catalisador Co/SBA-15. Uma maior razão olefina/parafina foi apresentada pelo catalisador Co/HMS (DDA) (0,6) em comparação ao Co/SBA-15 (0,2). A

seletividade para a fração de olefinas na faixa de C₂-C₄ foi de aproximadamente 3,5 vezes maior para cobalto suportado na sílica mesoporosa HMS (DDA).

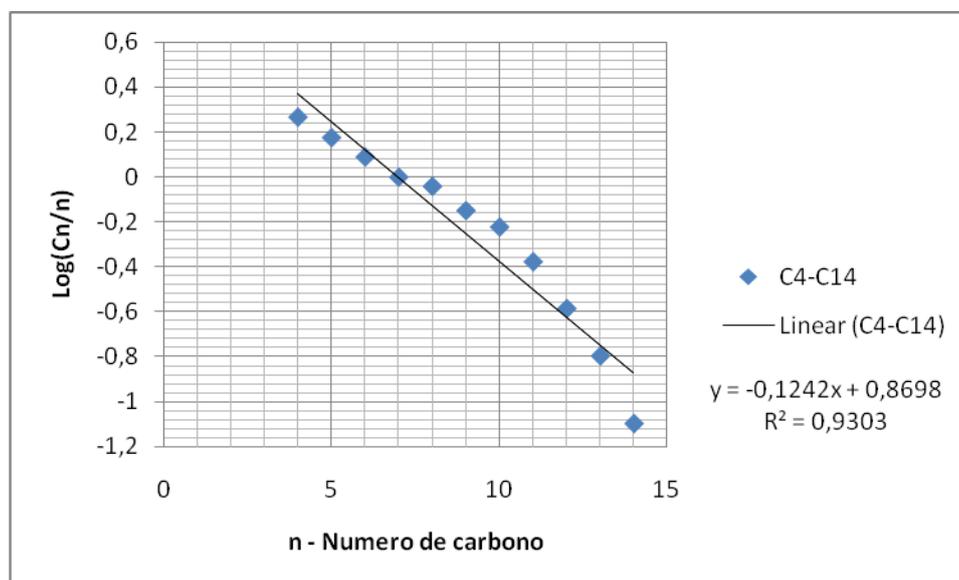


Figura 50 - Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Co/SBA-15

Os resultados obtidos por Xiong et al [72] para atividade e seletividade de catalisadores de Co (30% p/p) suportados em SBA-15, com diferentes tamanhos de poro, também revelaram forte influência de poros maiores na seletividade para C₅₊ na reação de Fischer-Tropsch. As condições da reação foram: 2 MPa, 210⁰C, CO/H₂ = 1:2, em reator de leito fixo. O catalisador Co/SBA-4 apresentou uma conversão de CO de 24,21% e uma distribuição de produto com 7,36% de CH₄, 5,16% de C₂-C₄, e 87,48% de C₅₊. O diâmetro de poro do suporte SBA-4, calculado a partir da análise de fisissorção de N₂, foi de 15,8 nm e o tamanho da partícula de cobalto estimada foi de 15,3 nm. As imagens MET mostraram que após a redução, as partículas de Co estavam dispersas na superfície externa do catalisador, como “ilhas”. Segundo os autores, os catalisadores com poros mais largos favoreceram a adsorção de CO (tipo ponte) na síntese de Fischer-Tropsch. Em relação ao catalisador de Co/SBA-15 utilizado no presente estudo, foi estimado um diâmetro de poro do suporte de aproximadamente o triplo do catalisador preparado por Xiong et al [72] e tamanhos próximos de cristalitos de cobalto por DRX. Portanto, ficou mais uma vez evidenciado a influência do maior tamanho de poro numa maior seletividade para C₅₊.

Em comparação aos resultados publicados por Martinez et al [70], para uma taxa de conversão de 23,1%, foi observada uma maior seletividade (64,7%) para a fração C_{5+} para o catalisador de cobalto suportado em SBA-15, com 20% em peso de cobalto, assim como um maior valor de α (0,87). O diâmetro de poro estimado para o suporte SBA-15 preparado pelos autores correspondeu a 10 nm e, portanto quase o dobro do verificado no presente estudo, o que favoreceria uma maior seletividade em C_{5+} .

4.9.2.2. Fe/SBA-15

Os dados referentes à conversão do monóxido de carbono, distribuição de produto e o parâmetro α para o catalisador monometálico de ferro no suporte SBA-15, estão apresentados na tabela 43.

Tabela 43 – Conversão, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador Fe/SBA-15.

Catalisador	X_{CO} (%)	Seletividade (%)					
		CO_2	CH_4	C_2-C_4	C_{5+}	ROH	α
Fe/SBA-15	4,9	3,2	21,6	34,3	25,3	19,5	0,57

Condições da reação: 493K, 2Mpa, $H_2/CO=2$, $60cm^3/min$

Os resultados revelaram uma conversão significativamente inferior à do catalisador monometálico de cobalto suportado em SBA-15, mas um incremento de 36% em relação à conversão ocorrida para o ferro monometálico suportado em HMS (DDA). Uma maior seletividade para a fração de leves C_2-C_4 , foi evidenciada para o Fe/SBA-15, embora 16% inferior à seletividade mostrada pelo Fe/HMS (DDA) para essa mesma fração. Em contrapartida, um maior favorecimento na formação da fração C_{5+} foi evidenciado para o Fe/SBA-15 em relação ao Fe/HMS (DDA), atingindo aproximadamente 30% a mais de seletividade para essa fração. Esse incremento na seletividade para C_{5+} sugere, como no caso do Co/SBA-15, uma influência predominante do maior diâmetro de poro do suporte SBA-15 na distribuição do produto, além da possibilidade do aumento da conversão de CO também ter contribuído para uma maior seletividade para C_{5+} . A formação de alcoóis foi favorecida pelo Fe/SBA-15, com um valor da seletividade de 57% maior em relação a apresentada pelo Fe/HMS (DDA); o

etanol foi o álcool obtido com maior seletividade (9%), superado pelo etano (9,4%), e metano (21,6%) na distribuição geral de produtos.

Esses resultados indicam mecanisticamente uma maior ocorrência da hidrogenação do metileno, gerando CH_4 e também da inserção de CO no grupo metileno para produzir etanol.

Adicionalmente, a formação de CO_2 para o Fe/SBA-15 foi desfavorecida (valor da seletividade 21% menor) comparativamente ao Fe/HMS (DDA), apesar da conversão de CO ligeiramente superior para o Fe/SBA-15. Logo, pode ser sugerida uma maior estabilidade do ferro monometálico em torno da reação de deslocamento WGS, quando do uso do suporte SBA-15.

A formação de metano foi acentuada em ambos os catalisadores, mas em uma menor ocorrência, em torno de 26% a menos para o Fe/SBA-15. É possível que este fato esteja associado a maior conversão deste último catalisador.

O valor da razão olefina/parafina foi igual (0,4) para ambos os catalisadores monometálicos de ferro, com maior seletividade para $\text{C}_3^=$ independente do suporte utilizado. Nesse caso, os valores das seletividades foram de 10,1 e 8,6% para o Fe/HMS (DDA) e Fe/SBA-15, respectivamente. Do total de seletividade de 34,3% da fração predominantemente favorecida ($\text{C}_2\text{-C}_4$), para o Fe/SBA-15, 15,3% corresponderam à seletividade para olefinas, enquanto que para o Fe/HMS (DDA), esse valor foi de 17,1%. A figura 51 mostra a distribuição de hidrocarbonetos e alcoóis para o catalisador Fe/SBA-15.

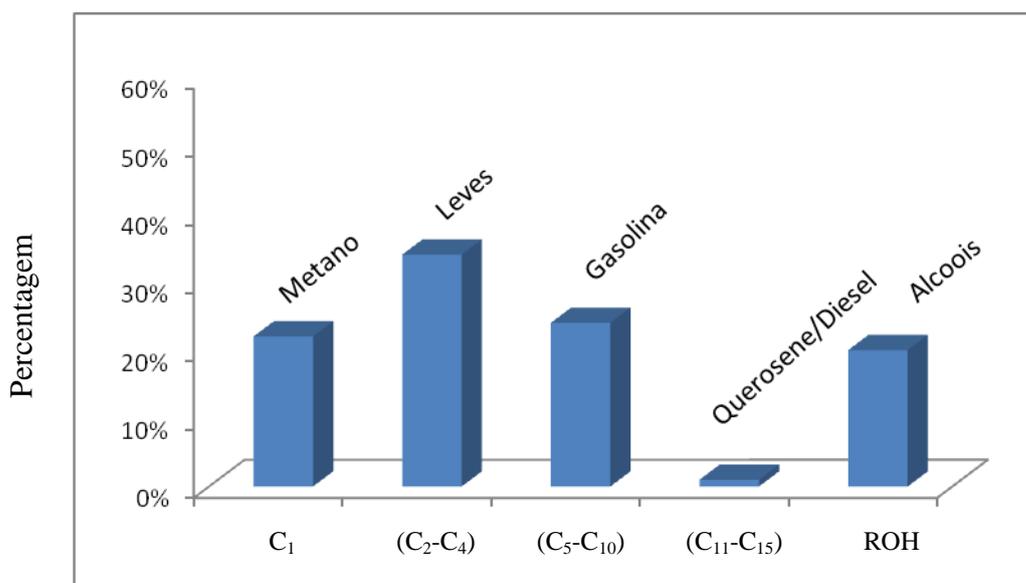


Figura 51 – Distribuição de produtos para o catalisador Fe/SBA-15

O diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Fe/SBA-15 está apresentado na figura 52. O valor do parâmetro α calculado para o Fe/SBA-15 foi 0,57, e conforme pode ser observado, não ocorreu diferença de valor no parâmetro α entre os dois catalisadores monometálicos baseados em ferro.

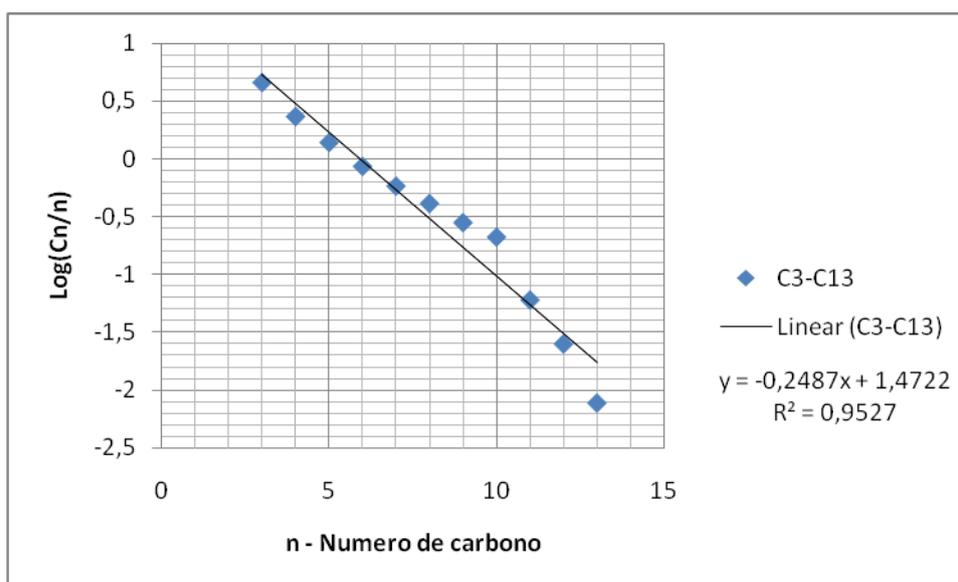


Figura 52 – Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Fe/SBA-15

Kim et al [75] estudaram o uso de catalisadores de ferro (20% em peso de metal) suportados em SBA-15 na síntese de Fischer-Tropsch, com a incorporação de Al no suporte. Para uma conversão máxima de CO de 25% foi requerido um longo período de indução, mais de 25 horas, para o catalisador sem a presença de alumínio. A seletividade (%) apresentada pelo catalisador de ferro, sem a presença de Al, correspondeu a: 8% CO₂, 8% CH₄, 6% (C₂-C₄), 33% (C₅-C₉) e 45% C₁₀₊, para uma conversão de 25%. O catalisador de Fe/SBA-15, do presente trabalho com 25% em peso de metal, evidenciou menores seletividades para CO₂, C₅-C₉ (21,5%), e C₁₀₊ (3,2%). Em contrapartida, apresentou maior seletividade para a fração C₂-C₄ (34,3%) para uma conversão significativamente menor de CO (4,9%). Cabe ressaltar que a comparação de seletividades em níveis de conversão

distintas não é adequada, já que a seletividade pode mudar com o nível de conversão.

4.9.2.3. Co-Fe/SBA-15

Os dados referentes à conversão do monóxido de carbono, distribuição de produto e o parâmetro α para o catalisador bimetálico baseado em cobalto e ferro suportado em SBA-15 estão mostrados na tabela 44.

Tabela 44 – Conversão, seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia para o catalisador Co-Fe/SBA-15

Catalisador	X_{CO} (%)	Seletividade (%)					
		CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₊	ROH	α
Co-Fe/SBA-15	3,6	2,4	25,8	36,6	20	17,4	0,63

Condições da reação: 493K, 2 MPa, H₂/CO=2, 60cm³/min

Os resultados indicaram uma menor conversão de CO para o catalisador bimetálico em relação aos monometálicos, quando do uso do suporte SBA-15. A distribuição de produtos variou com pequena magnitude em relação ao catalisador monometálico de ferro, com uma seletividade ligeiramente superior do catalisador bimetálico para a fração de leves (C₂-C₄), em especial quanto à presença de olefinas nessa fração (19,1%). Uma maior formação de alcoóis, com destaque a seletividade para o etanol (9,1%), e um pequeno favorecimento da fração (C₁₁-C₁₅), 2,7%, foram também observados para o catalisador de Co-Fe/SBA-15 em relação a Fe/SBA-15. Entretanto, no caso do catalisador bimetálico, a metanação ocorreu mais acentuadamente, com um declínio da geração de CO₂.

A menor seletividade para CO₂ pode ser atribuída à presença do cobalto, ocasionando maior estabilidade em torno da reação deslocamento água-gás (“shift”). Contudo, a distribuição de produtos apresentada pelo catalisador de Co-Fe/SBA-15 seguiu a mesma tendência do Fe/SBA-15, mas foi bastante diferenciada em relação à do Co/SBA-15 que apresentou um nível de conversão mais elevado.

A razão olefina/parafina na distribuição geral do produto para o catalisador Co-Fe/SBA-15 foi estimada em 0,5, próximo do valor encontrado para o Fe/SBA-15 (0,4).

A distribuição de produtos para o catalisador Co-Fe/SBA-15 está mostrada na figura 53.

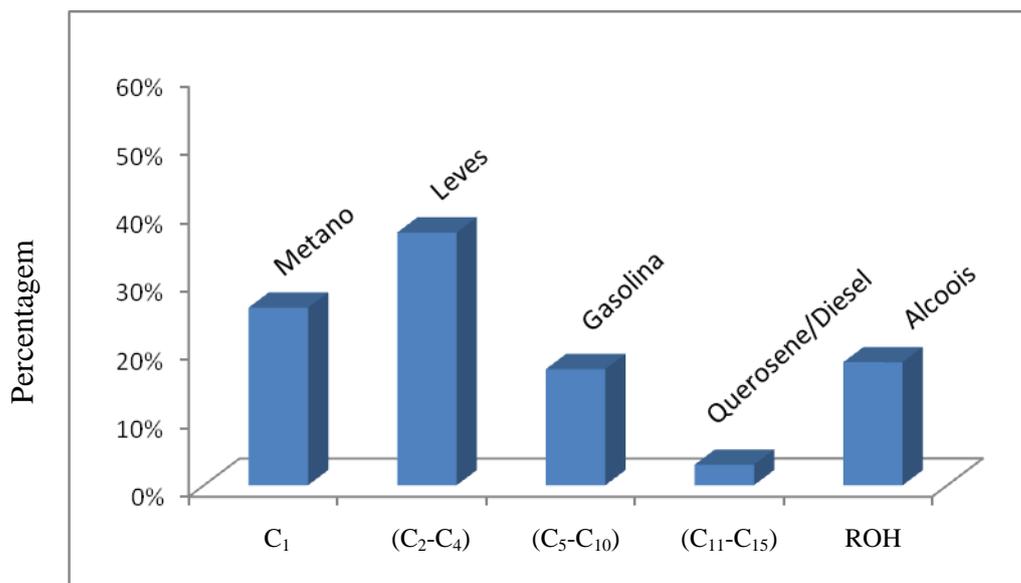


Figura 53 – Distribuição de produtos para o catalisador de Co-Fe/SBA-15.

A probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com o catalisador bimetálico Co-Fe/SBA-15 está mostrada no diagrama apresentado na figura 54. O valor calculado para o parâmetro α correspondeu a 0,63, um pouco superior ao do catalisador monometálico de ferro.

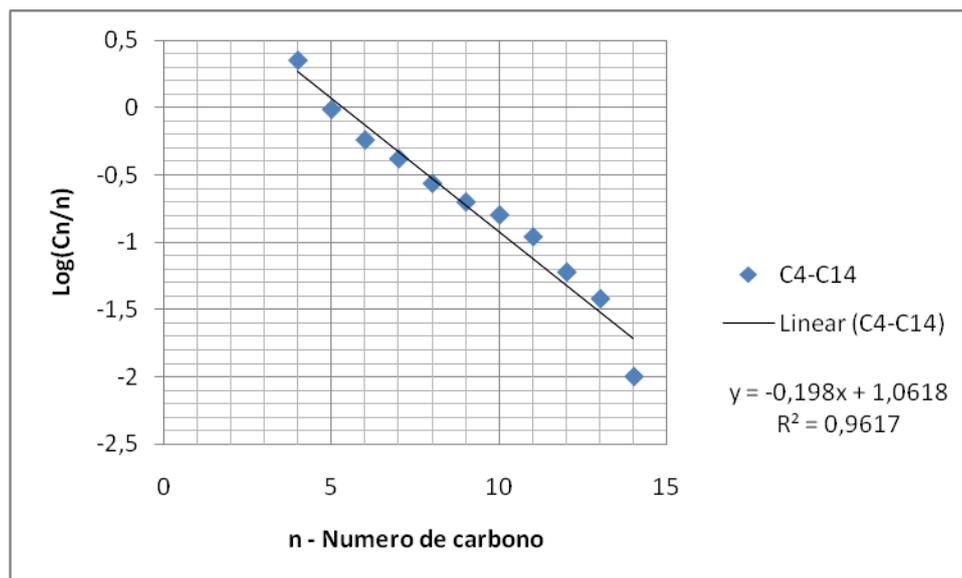


Figura 54 – Diagrama da probabilidade de crescimento da cadeia para produtos obtidos com Co-Fe/SBA-15.

A figura 55 mostra a seletividade para hidrocarbonetos dos catalisadores monometálicos e bimetálicos suportados na sílica mesoporosa SBA-15, nas condições da reação ($P = 2$ MPa, $T = 493$ K, $H_2:CO = 2:1$, 60 cm³/min) e nas respectivas conversões.

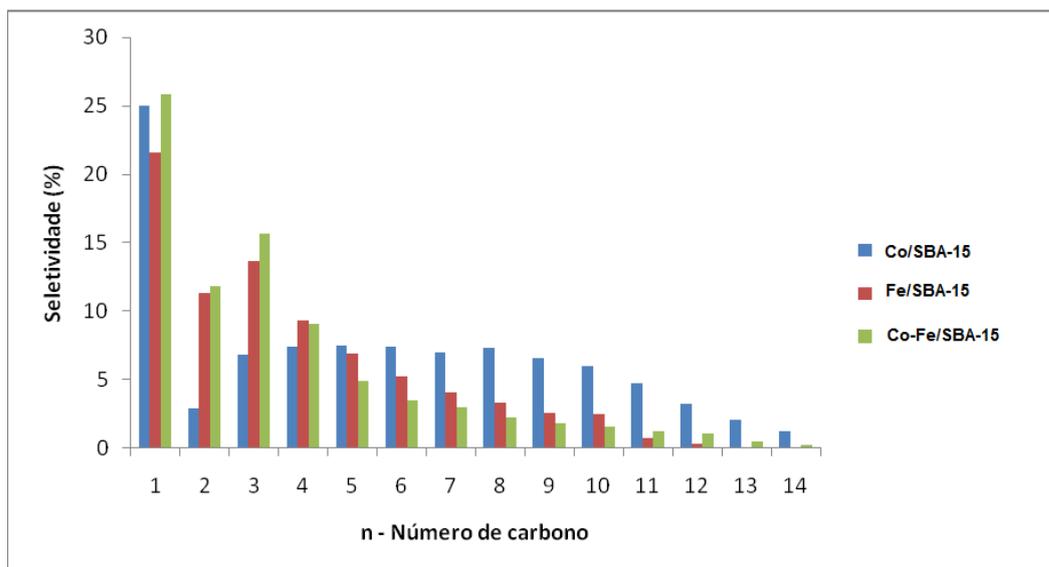


Figura 55 – Seletividade para hidrocarbonetos dos catalisadores de Co/SBA-15, Fe/SBA-15 e Co-Fe/SBA-15

Os dados obtidos para o catalisador bimetálico Co-Fe/SBA-15 mostraram uma menor conversão de CO, com uma diferença de 17% em relação ao catalisador bimetálico Co-Fe/HMS (DDA). A formação de CO₂ foi similar e baixa para ambos os catalisadores bimetálicos baseados em cobalto e ferro. Entretanto, a distribuição de produtos apresentou algumas diferenças. Uma maior taxa de metanação (26% superior) foi observada para o Co-Fe/SBA-15. A menor conversão associada a uma maior metanação sugere uma presença mais significativa de espécies não reduzidas no catalisador Co-Fe/SBA-15. Esse fato foi corroborado pela análise de RTP, onde o perfil de redução para o Co-Fe/SBA-15 revelou uma interação metal-suporte mais acentuada da amostra bimetálica no suporte SBA-15 em relação ao HMS (DDA). Outra possível explicação está relacionada a ocorrência de partículas pequenas, especialmente de Co₃O₄, no Co-Fe/SBA-15. Isso está em concordância com os resultados obtidos pela análise DRX, onde os tamanhos médios dos cristalitos de Co₃O₄ foram menores para o Co-Fe/SBA-15, enquanto valores praticamente iguais foram estimados para os

cristalitos de CoFe_2O_4 , para ambos os catalisadores de Co-Fe/SBA-15 e Co-Fe/HMS (DDA). Os cristalitos menores de Co_3O_4 acarretam um processo de redução mais difícil, e favorecem a intensidade da interação metal-suporte.

Praticamente não ocorreu diferença da seletividade para a fração de leves, $\text{C}_2\text{-C}_4$, entre o Co-Fe/SBA-15 e Co-Fe/HMS (DDA). Para ambos os suportes, foram observados valores mais expressivos das seletividades para C_3^- , com 10,7 e 11,4% para o Co-Fe/SBA-15 e Co-Fe/HMS (DDA), respectivamente, seguido de 1-C_4^- com valores de 5 e 7% para os catalisadores bimetalícos suportados em SBA-15 e HMS (DDA), respectivamente. Portanto, esses resultados indicam uma predominância de olefinas do tipo C_2^- , C_3^- , 1-C_4^- e $i\text{C}_4^-$ na fração de leves para ambos os catalisadores, inclusive superior aos percentuais encontrados para os catalisadores monometalícos baseados em ferro. As figuras 56 e 57 apresentam as seletividades (%) para olefinas referentes aos catalisadores bimetalícos e as seletividades para as diversas frações, respectivamente.

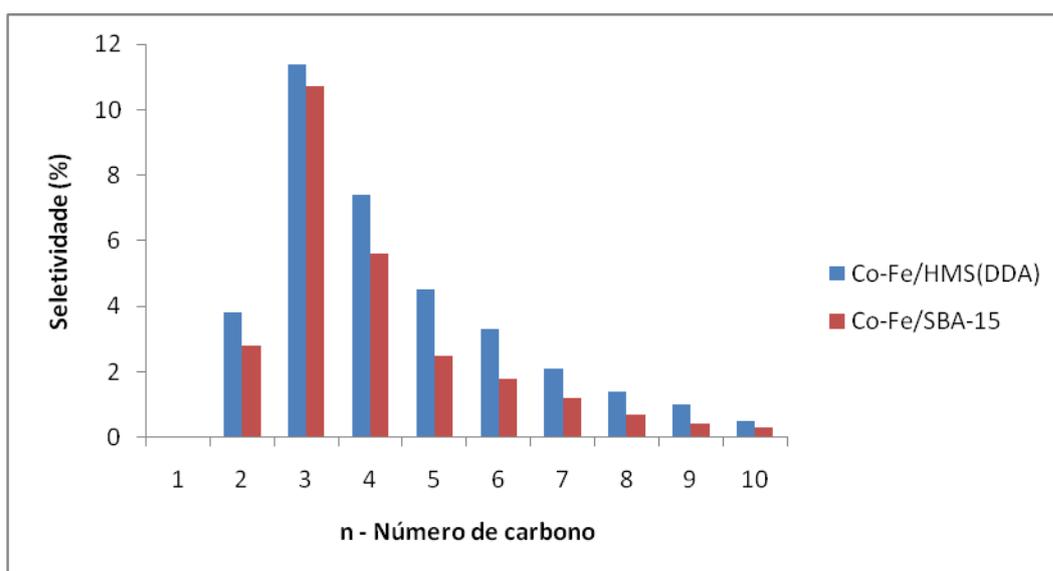


Figura 56 – Seletividade (%) para olefinas dos catalisadores Co-Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/SBA-15

A diferença entre as seletividades para a fração C_{5+} dos catalisadores bimetalícos foi mais significativa. O Co-Fe/HMS (DDA) apresentou um valor da seletividade em torno de 43% superior ao valor da seletividade encontrada para o Co-Fe/SBA-15. Nesse caso, é possível sugerir que o efeito do maior tamanho de poro do suporte SBA-15 não foi um fator predominante para o incremento da fração C_{5+} . Provavelmente, a maior razão Co/Fe presente no catalisador Co-Fe/

HMS (DDA) em relação à determinada para o catalisador Co-Fe/SBA-15 influenciou numa maior seletividade para C_{5+} . Além disso, o catalisador Co-Fe/SBA-15, com uma razão efetiva de $Co/Fe = 1,1$ apresentou uma seletividade para alcoóis maior do que a encontrada para o Co-Fe/HMS (DDA), de razão $Co/Fe=1,4$.

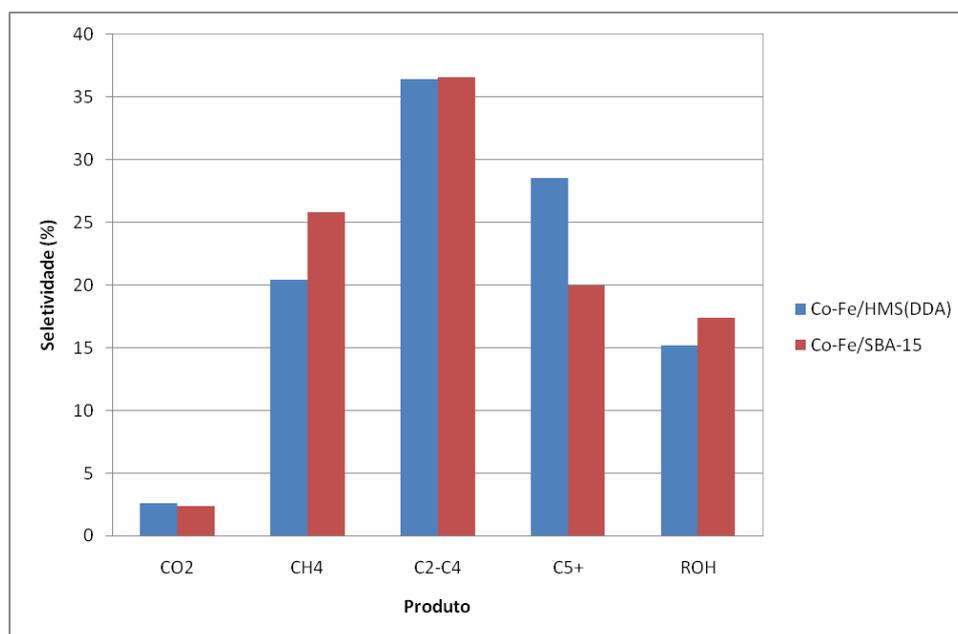


Figura 57- Seletividades (%) para diversas frações dos catalisadores bimetálicos Co-Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/SBA-15.

Por outro lado, a análise de DRX identificou um tamanho médio maior de cristalitos, em especial de Co_3O_4 para a amostra Co-Fe/HMS (DDA), comparativamente a de Co-Fe/SBA-15. Portanto, pode ser observado que os cristalitos maiores presentes no Co-Fe/HMS (DDA) influenciaram mais diretamente a seletividade para C_{5+} . Outro fator que pode ter contribuído para favorecer esse efeito, pode estar relacionado a razão Co/Fe , efetivamente maior, (1,4) presente na amostra Co-Fe/HMS (DDA) em relação a razão determinada para a amostra de Co-Fe/SBA-15 (1,1), segundo resultados da análise química. O percentual mais elevado de cobalto aliado ao maior tamanho de cristalitos de Co_3O_4 no catalisador bimetálico de cobalto e ferro suportado em HMS (DDA) podem ter contribuído para o incremento na seletividade para C_{5+} .

Em relação à fração da gasolina (C_5-C_{10}) foi evidenciada, também, uma seletividade de aproximadamente 44% maior para o catalisador Co-Fe/HMS

(DDA) comparado a do Co-Fe/SBA-15. Logo, pode ser observada a mesma tendência de aumento nas frações de leves para o Co-Fe/HMS (DDA).

A distribuição para alcoóis mostrou um ligeiro incremento na seletividade (14% maior) para o Co-Fe/SBA-15 em comparação ao Co-Fe/HMS (DDA). Esse aumento foi observado desde C₂OH até C₇OH, sendo o etanol, em ambos os catalisadores, o oxigenado principal. No caso específico do Co-Fe/SBA-15 a seletividade para C₂OH (9,1%) ficou abaixo apenas do CH₄ (25,8%) e C₃⁼ (10,7%). Uma possível justificativa para essa diferença poderia ser devido a uma maior formação da liga Co-Fe durante a redução no Co-Fe/SBA-15, favorecendo o mecanismo de inserção de CO e conseqüentemente incrementando a formação dos oxigenados.

A seletividade para a fração (C₁₁-C₁₅) foi aproximadamente 52% maior para o catalisador Co-Fe/HMS (DDA) em relação ao Co-Fe/SBA-15. É possível sugerir que a maior conversão apresentada pelo Co-Fe/HMS (DDA) influenciou diretamente o incremento da seletividade para as frações de C₅-C₁₀ e C₁₁-C₁₅ e um desfavorecimento na taxa de metanação em comparação ao catalisador Co-Fe/SBA-15. O valor do parâmetro α calculado para o Co-Fe/HMS (DDA) também foi ligeiramente superior ao calculado para o Co-Fe/SBA-15.