

3. Metodologia Experimental e Métodos

3.1. Preparação dos Sistemas Catalíticos

A preparação dos sistemas catalíticos consistiu na síntese dos suportes e na incorporação da fase metálica.

3.1.1. Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada utilizando procedimento similar ao reportado por D. Zhao et al [64]. 4g do copolímero P123 [poli (etilenoglicol) – block – poli (propilenoglicol)-block-poli (etilenoglicol), Aldrich Chemicals, Mm = 5800], agente direcionador de estrutura, foram dispersos em 30g de água e 90g de HCl 2M sob agitação. Após dissolução completa do P123, 11,84g de tetraetilortosilicato (TEOS, Merck-Schuchardt), como fonte de sílica, foram adicionados lentamente à solução. A agitação foi mantida por 24 horas com temperatura bem controlada de 313 K. Posteriormente, a mistura (gel) foi transferida para um recipiente hermeticamente fechado, e aquecida a 373 K por 48 horas, sem agitação, em uma mufla. Após resfriamento para temperatura ambiente, o produto sólido obtido foi lavado com água destilada, seguido de secagem numa estufa à temperatura ambiente por 24 horas. A exclusão do agente direcionador de estrutura ocorreu por calcinação com fluxo de ar a 773 K, 30 mL/min, durante 10 horas, com uma taxa de aquecimento de 1 K/min.

A composição molar final da mistura de síntese empregada foi de:

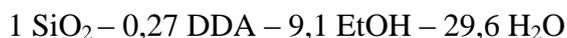
1 TEOS: 3,1 HCl: 114 H₂O: 0,012 P123

3.1.2. Síntese das sílicas mesoporosas HMS (DDA) e HMS (TDA)

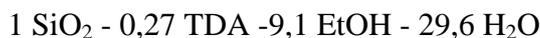
A sílica mesoporosa hexagonal (HMS) foi sintetizada adotando procedimento descrito por Tanev et al [76]. Para estudar a influência de diferentes direcionadores de estrutura, duas sínteses foram realizadas para a sílica HMS. Na primeira síntese, dodecilamina (DDA) [C₁₂H₂₇N- Aldrich Chemicals] como

agente direcionador de estrutura, foi adicionado a uma mistura contendo água e etanol. A mistura foi agitada com intensidade até completa homogeneização. Então, tetraetilortosilicato (TEOS) $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{Merck}]$, o precursor de sílica, foi lentamente acrescentado à mistura, sob agitação vigorosa e mantida por 20 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, o sólido branco foi recuperado por centrifugação, lavado com água destilada seguido de secagem numa estufa à temperatura ambiente.

As moléculas orgânicas oclusas nos mesoporos foram removidas por calcinação direta com fluxo de ar a 823 K, 30 mL/min, por 10 horas (taxa de aquecimento de 1 K/min). O HMS obtido a partir do direcionador de estrutura, dodecilamina, foi designado *HMS (DDA)*. A seguinte proporção molar foi usada:



A segunda síntese do HMS foi baseada nos mesmos princípios anteriormente descritos, usando tetradecilamina (TDA) $[\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N} - \text{Aldrich}]$ como agente direcionador. A mistura final apresentou a seguinte composição:



Este tipo de HMS foi referenciado como *HMS (TDA)*.

3.1.3. Preparação dos catalisadores suportados em SBA-15

Os catalisadores monometálicos (Co ou Fe) e bimetálico (Co-Fe) suportados em SBA-15 foram preparadas pelo método de impregnação incipiente do ponto úmido, através de quantidades apropriadas de soluções aquosas de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% -Merck) como fonte de cobalto ou $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% - Merck) como fonte de ferro. No caso específico da amostra bimetálica, os sais foram simultaneamente impregnados. O teor metálico total incorporado nas amostras foi de 25% p/p, sendo que no caso da amostra bimetálica de cobalto e ferro, um percentual de 12,5 de cada metal foi empregado. Após misturar o suporte SBA-15 com a solução respectiva do metal para a amostra monometálica ou de ambas, no caso da bimetálica, a agitação manual foi procedida por cerca de 30 minutos, seguida de secagem em estufa a 353 K por 24 h. Posteriormente, as amostras foram calcinadas a 673 K (taxa de aquecimento de 1 K/min), sob fluxo

de ar de 30 mL/min durante 5 h, para decomposição dos nitratos de cobalto e/ou ferro.

As amostras foram designadas por Co/SBA-15, Fe/SBA-15 e Co-Fe/SBA-15.

3.1.4. Preparação dos catalisadores suportados em HMS (DDA) e HMS (TDA)

As amostras monometálicas e bimetálicas suportadas em ambos os suportes HMS, foram preparadas da mesma forma descrita anteriormente para o suporte SBA-15, através do procedimento de impregnação incipiente ao ponto úmido seguido do processo de calcinação.

As amostras foram designadas por Co/HMS (DDA), Fe/HMS (DDA) e Co-Fe/HMS (DDA) para o caso do suporte HMS (DDA) e Co/HMS (TDA), Fe/HMS (TDA) e Co-Fe/HMS (TDA) para o suporte HMS (TDA).

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Composição Química

Para determinação do percentual do metal, efetivamente incorporado às amostras calcinadas e preparadas por impregnação ao ponto úmido, foi empregada a técnica de espectroscopia de absorção atômica (EAA). As análises foram realizadas num aparelho Varian SpectrAA 200.

No procedimento de abertura das amostras foi utilizado o método de fusão, onde 0,1g de catalisador juntamente com 0,6g de material fundente (metatetraborato de lítio) foram colocados num cadinho de platina. A mistura foi, então, aquecida em torno de 1273 K numa mufla, até que toda a amostra fosse totalmente fundida. Após resfriamento, a amostra fundida foi dissolvida com água deionizada previamente aquecida e 5 mL de HNO₃ concentrado no próprio cadinho. Esta operação deve ser realizada com aquecimento e agitação até obter dissolução total. A seguir, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL, e depois de resfriada, avolumada com água deionizada. Para avaliação dos teores metálicos, foi feito, também, um branco dos reagentes.

Os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica serviram de base para avaliação da eficácia do método de impregnação.

3.2.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) com análise térmica diferencial (ATD) das amostras sintetizadas e não calcinadas das sílicas mesoporosas, SBA-15 e HMS, foram realizadas num aparelho Shimadzu modelo DTG-60.

Aproximadamente 7 a 10 mg da amostra, em um cadinho, foram submetidas a um aumento programado de temperatura, desde 298 K até 873 K, sob fluxo de gás inerte. O gás utilizado foi nitrogênio, na vazão de 30 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10 K/min. Os dados coletados, a partir das curvas termogravimétricas, permitiram acompanhar as perdas de massa ocorridas com os suportes, bem como as faixas de temperatura onde essas perdas ocorreram.

3.2.3. Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ foram medidas a 77 K num aparelho Micromeritics ASAP 2010 para todas as amostras: suportes e catalisadores.

Antes de serem analisadas, as amostras foram pré-tratadas (desgaseificadas) a 673 K sob vácuo. As áreas específicas dos suportes e catalisadores calcinados foram determinadas pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). O volume total de poros (VTP) foi calculado a partir da quantidade de N₂ adsorvido na pressão relativa (p/p_0) próximo a 1, onde p e p_0 são as pressões medida e de equilíbrio respectivamente. As curvas de distribuição de tamanho de poro foram estimadas a partir das curvas de adsorção das isotermas pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) [81].

Os resultados foram utilizados também para avaliação dos efeitos da deposição de metais nas propriedades texturais dos suportes.

3.2.4. Difração de raios –X

Os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente num aparelho Siemens modelo D5000 usando filtro de Ni e fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) operando com voltagem de 40 KV e corrente de 30 mA, sendo os dados coletados na faixa de 2θ de 0,1 – 70 graus. As varreduras foram realizadas usando um tempo de contagem de 3 s com intervalos de $0,02^\circ$.

Através da técnica de refinamento de Rietveld utilizando o programa TOPAS na análise de difração de raios-X, foi possível identificar quantitativamente as diferentes fases cristalinas presentes nas diversas amostras (mono e bimetalicas), os respectivos tamanhos médios de cristalitos, além do espaçamento (d), o parâmetro de célula (a) e a espessura de parede (w). Foi incluído, também, o índice de qualidade do ajuste ($\text{gof} - \text{goodness of fit}$)

As fases cristalinas foram identificadas comparando os picos de difração com as fichas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

As análises de DRX foram realizadas nas amostras submetidas previamente à calcinação. Os valores dos diâmetros dos cristalitos oxidados foram utilizados para calcular o tamanho do cristalito de cobalto metálico baseado na relação entre os volumes molares e considerando partículas esféricas de cobalto. Portanto, $d(\text{Co}^0) = 0,75 d(\text{Co}_3\text{O}_4)$. A dispersão D foi calculada baseada na expressão $D = 96/d$, considerando para este cálculo uma densidade de sítios de $14,6$ átomos/ nm^2 . No caso do ferro, uma expressão similar a do cobalto, baseado na relação entre os volumes molares, foi utilizada para o cálculo do diâmetro médio do cristalito de ferro: $d(\text{Fe}^0) = 0,78 d(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Baseado no valor do diâmetro médio do cristalito, e considerando uma densidade de sítios para o ferro de $17,3$ átomos/ nm^2 foi possível determinar o valor da dispersão (%) através da expressão: $D = 122/d$.

3.2.5. Redução com Temperatura Programada (RTP)

Para analisar a redutibilidade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos, previamente calcinados, foi utilizado um aparelho RTP convencional equipado com um detector de condutividade térmica (DCT). Foram, também, calculados os graus de redução dos diversos catalisadores e avaliados possíveis efeitos de interação entre fase metálica e suporte. Nos ensaios de RTP aproximadamente 0,25 g de amostra calcinada foi colocada num reator de quartzo em forma de U e pré-tratada com uma corrente de gás argônio de alto grau de pureza a 423 K por 1 h para remoção de água e outros contaminantes. Uma mistura de gás redutor, composta de H₂/Ar, com 1,63% vol de hidrogênio foi alimentado com uma vazão de 30 mL/min ao reator. O incremento de temperatura foi programado para uma taxa de aquecimento de 5 K/min, desde a temperatura ambiente até 1173 K. Ao longo da análise a taxa de consumo de hidrogênio, monitorado por meio de um detector de condutividade térmica (DCT) e a temperatura da amostra foram registrados simultaneamente. Uma “armadilha” (trap) foi instalada para remover a água liberada presente na corrente de saída do reator. O banho utilizado para remoção da água gerada pela redução foi preparado através da mistura de álcool isopropílico e nitrogênio líquido. O grau de redução foi calculado através da seguinte expressão:

$$GR (\%) = (\text{mol } H_2 \text{ consumido} / \text{massa de metal}) \times \text{massa molecular do metal} \times 100 \times \text{coeficiente estequiométrico}.$$

3.2.6. Quimissorção de hidrogênio

A técnica de quimissorção de hidrogênio foi utilizada para determinação da área metálica e da dispersão metálica das amostras mono e bimetálicas. O equipamento empregado para esta análise foi um Micromeritics ASAP 2010C.

Antes da realização das medidas, uma amostra de Pt/Al₂O₃ foi usada para calibração do aparelho. Em cada ensaio, a amostra foi submetida à secagem com fluxo de hélio primeiramente a 373 K por 30 min e depois a 673 K também por 30 min. Posteriormente, foi feito um vácuo a 373 K por 15 min. A etapa de redução

ocorreu aquecendo a amostra de 373 K até 673 K, com uma taxa de aquecimento de 5 K/min sob fluxo de hidrogênio mantido a 673 K por 16 h. Após a redução, foi empregado um vácuo a 673 K por 90 min, para remoção de hidrogênio residual, seguido de resfriamento para a temperatura de análise a 373 K.

A adsorção total de hidrogênio foi obtida na primeira medida, extrapolando a linha reta da isoterma de adsorção para a pressão zero. Após o vácuo, uma segunda medida foi realizada (adsorção reversível). A adsorção irreversível foi determinada pela diferença entre a adsorção total de gás e a medida da adsorção reversível.

O volume de hidrogênio adsorvido pela amostra mono/bimetálica (V_{H_2}) foi utilizado para determinar a área metálica, de acordo com a seguinte expressão:

$$Am = V_{H_2} \times SF \times N_{AV} / \sigma_m$$

Onde:

SF é o fator estequiométrico considerado igual a 2 para a quimissorção de H_2 no Co/Fe.

N_{AV} é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$ at/mol);

σ_m é a densidade de sítios metálicos expressa em at/m². Os valores utilizados foram de $14,6 \times 10^{18}$ at/m² e $17,3 \times 10^{18}$ at/m² para cobalto e o ferro, respectivamente [100].

A dispersão metálica (D_m) que corresponde ao número de átomos do metal na superfície em relação ao número total de átomos do metal na amostra, foi calculada através da seguinte equação:

$$D_m (\%) = (100\% \times 100\% \times V_{H_2} \times SF) / ((M_1/W_1) + (M_2/W_2))$$

Onde M_i é a percentagem em peso de cada metal na amostra e W_i é a massa molar de cada metal na amostra (g/mol).

A quimissorção total de hidrogênio a 373 K foi utilizada para determinação da dispersão, considerando uma redução completa (dispersão não corrigida). O diâmetro de partícula (d_m) foi calculado a partir da dispersão, segundo a expressão:

$$d_m = (600 \times W_i \times \sigma_m / N_{AV} \times \rho_m) \times (1 / \%D_m),$$

Onde ρ_m corresponde a densidade do metal. Para o cobalto, o valor é de 8,91 g/cm³ e para o ferro é de 7,86 g/cm³.

No caso das amostras bimetálicas, o diâmetro foi calculado, considerando-se a fração molar relativa dos metais (X). Portanto,

$$d_m = (1/\%D_m) \times (96 X_{Co} + 122 X_{Fe})$$

3.2.7. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

O estudo da morfologia e tamanho das partículas das diversas amostras foi realizado num microscópio eletrônico de transmissão, marca JEOL, modelo JEM-2010, com uma voltagem de aceleração de feixe de elétrons de 200 KV.

Primeiramente, as amostras calcinadas foram reduzidas sob fluxo de gás hidrogênio a 673 K por 8 h, no caso do cobalto e cobalto-ferro. Para o ferro, a redução ocorreu a 673 K por 6 h. A taxa de aquecimento foi de 5 K/min e vazão de 30 mL/min. Após a etapa de redução, os catalisadores a base de ferro foram submetidos ao tratamento de passivação através da introdução de gás inerte (N_2) no sistema, na vazão de 30 mL/min durante 4 h, para evitar o processo de reoxidação ao entrar em contato com ar.

Para obter as micrografias, as amostras foram inicialmente, bem dispersas em n-butanol e submetidas a ondas de ultra-som. Depois, gotas da suspensão obtida foram depositadas em um suporte de cobre seguindo para análise no microscópio.

Além da informação estrutural sobre o material, as imagens reproduzidas foram utilizadas, também, para avaliar a formação de possíveis aglomerados e determinação do diâmetro médio das partículas. Isto foi realizado através das análises em histogramas de distribuição dos diâmetros das partículas para as diversas amostras. A análise de espectrometria dispersiva de energia foi usada para confirmação da presença de elementos químicos nas amostras.

3.2.8. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os ensaios foram realizados no laboratório de análises de superfícies por XPS do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, em um aparelho ESCALAB VG MKII, utilizando a radiação não monocromatizada de Al K α (1486,6 eV). O espectro geral com “pass energy” de 100 eV e os espectros em alta resolução com “pass energy” de 50 eV foram registrados. A raia de C1s a 248,8 eV foi utilizada como referência. . O analisador do aparelho é do tipo hemisférico funcionando no modo CAE – “Constant analyser energy”. As amostras em pó foram colocadas em porta-amostras de aço inoxidável, inicialmente na câmara de preparação/tratamento e em seguida deslocadas para a câmara de análise, quando o ultravácuo foi atingido. A pressão na câmara de análise é da ordem de 10⁻⁸ mbar. A aquisição e tratamento de dados (peak fitting) foram feitos com o programa SPECTRA Esta análise permitiu a caracterização da superfície da amostra, isto é, a composição superficial e o estado de valência das espécies presentes.

As seguintes amostras calcinadas foram analisadas: Fe/HMS (DDA), Co/HMS (DDA) e Co-Fe/HMS (DDA).

3.2.9. Testes Catalíticos na Síntese de Fischer-Tropsch

Os testes catalíticos foram realizados no Instituto de Catálisis y Petroquímica, CSIC, em Madri, Espanha.

A síntese de Fischer-Tropsch foi efetuada em um micro reator de leito fixo. O reator foi alimentado com aproximadamente 0,2 g de catalisador. Antes dos experimentos catalíticos, os catalisadores foram reduzidos “in situ”, na pressão atmosférica. O aumento da temperatura ocorreu com a taxa de aquecimento de 10 K/min até 673 K e mantido nesta temperatura por 8 h. Ao mesmo tempo, uma corrente de hidrogênio puro, com a vazão de 50 cm³/min, foi injetada no reator. Após a etapa de redução, a temperatura diminuiu para 373 K, sob fluxo de hidrogênio e depois sob fluxo de uma mistura gasosa de reagentes composta de H₂, CO e N₂, na proporção volumétrica de 62: 31: 7. O gás N₂ foi utilizado apenas como padrão interno. A vazão de alimentação do gás de síntese foi de 60 cm³/min; a pressão no reator foi gradativamente aumentada até 2 MPa e

então, a temperatura no leito catalítico foi elevada de 373 para 493 K, com uma taxa de aquecimento controlada. Quando a temperatura foi atingida, a reação transcorreu por um período de 12 h. Os produtos de reação foram analisados, em linha, através de um cromatógrafo a gás. As seletividades, expressas em %, dos hidrocarbonetos foram calculadas com base no carbono. A probabilidade de crescimento da cadeia (α), utilizando o modelo de Anderson-Schulz-Flory, foi determinada a partir do coeficiente angular da curva $\log (S_n/n)$ versus n , onde n representa o número de carbono e S_n é a seletividade. A análise cromatográfica do produto foi efetuada através de detetores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID) e englobou a faixa de hidrocarbonetos de C_1 a C_{15} e a faixa de C_1 a C_9 para os alcoóis, além de CO e CO_2 . Foram realizados os testes catalíticos para as seguintes amostras: Co/HMS (DDA), Fe/HMS (DDA), $Co-Fe/HMS$ (DDA), $Co/SBA-15$, $Fe/SBA-15$ e $Co-Fe/SBA-15$.