

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Química



Dissertação de Mestrado

**Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportados Sobre
Material Mesoporoso da Família M41S**

José Augusto dos Santos Júnior

Pelotas, 2010

José Augusto dos Santos Júnior

**Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportados Sobre Material
Mesoporoso da Família M41S**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau

Pelotas, 2010

A banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado intitulada “Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportados Sobre Material Mesoporoso da Família M41S”, de autoria de José Augusto dos Santos Júnior.

Banca examinadora:

.....
Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau (Orientador PPQG-UFPeI)

.....
Dra. Daniela Bianchini (PPGQ-UFPeI)

.....
Prof. Dr. Leandro Bresolin (FURG, Escola de Química e Alimentos)

*“Jovens não são receptáculos para
serem preenchidos, mas sim chamas
para serem acesas.”*

Justus von Liebig

*À minha esposa Carla e
aos meus filhos, Pedro e Júlia:
aqueles a quem mais amo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por ter me dado força em todos os momentos desta jornada, iluminando o meu caminho e dos meus familiares, nunca permitindo a interrupção deste sonho.

Agradeço ao CNPq e ao FINEP pelo suporte financeiro.

Ao Professor Wilhelm Martin Wallau, meu orientador, pelo tempo e esforços despendidos em prol da construção deste trabalho.

Aqueles que me educaram, apoiaram e amaram, Zilda Ferreira Rajão e Oswaldo da Fonseca Rajão, os quais são minha referência de comportamento humano.

À minha mãe, Ezilda Lucas P. de Almeida, que sempre me abriu os olhos e deu-me forças para lidar com situações difíceis.

Aos colegas de mestrado: Isis Pinto, Patrícia Veleda, Márcia Ortiz, Mary Coutinho, Michael Ramos e Patrícia Ferreira, pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do laboratório de materiais: Cristiane Ratmann, Eliete Westphal, Igor Cunha, Matheus Krolow, Rui Carlos, Sandra Santos, Rossana e Tuane Porto, amigos que conquistei ao longo desta jornada.

Ao grupo de professores que é responsável pela existência desse programa pela possibilidade de crescer nessa área do conhecimento.

Ao Professor Juan Alberto Coch Frugoni, meu mentor dos tempos de graduação, que me ensinou o quão mais importante é aquilo que sei fazer do que aquilo que simplesmente sei.

À minha amada esposa Carla Alberici Pastore pelo amor, pelo apoio e pela motivação imensuráveis.

RESUMO

Título: Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportados Sobre Material Mesoporoso da Família M41S

Autor: José Augusto dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Wilhelm Martin Wallau

A síntese Fischer-Tropsch (FTS) permite a síntese de hidrocarbonetos via catálise, em elevadas pressões e temperaturas, mediante passagem do gás de síntese em reator de quartzo adequado. Atualmente estão disponíveis materiais mesoporosos como MCM-41 e MCM-48 que possuem elevadas superfícies porosas podendo abrigar óxidos de metais catalisadores para FTS. A obtenção de tais estruturas mesoporosas pode ser feita pelo método modificado de Stöber na forma de esferas de sílica, o que permite o controle do diâmetro médio das esferas. A síntese do material segue os passos: reação, secagem e ustulação além de uma posterior inoculação de nitrato de cobalto dissolvido em etanol mediante ultra-som. O resfriamento das ustulações é feito em dessecador de sílica.

A caracterização do catalisador é feita por DRX, EDX, granulometria à laser e fisissorção de nitrogênio para determinar a superfície específica (BET) e a distribuição do tamanho de poros (BJH), e permite-nos concluir que o método proporciona a produção de catalisadores da série MCM-48 contendo cinco, dez e quinze por cento (5%, 10% e 15%), em massa, de cobalto finamente distribuído na superfície do catalisador. Todavia, a mesma caracterização demonstra que a produção da série equivalente de MCM-41 não ocorre e que a incorporação de cobalto em teores abaixo de 15% resulta numa diminuição da organização estrutural do material mesoporoso.

Palavras-chave: material mesoporoso; síntese Fischer-Tropsch; catálise e ressíntese de hidrocarbonetos; MCM-41 e MCM-48.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de Mestrado em Química

Pelotas, fevereiro de 2010.

ABSTRACT

Title: Preparation of Cobalt Catalysts supported on Mesoporous Material of the M41S Family

Author: José Augusto dos Santos Júnior

Academic Advisor: Prof. Dr Wilhelm Martin Wallau

The Fischer-Tropsch Synthesis (FTS) permits the synthesis of hydrocarbons by catalysis at elevated temperatures and pressures by passing synthesis gas through an adequate reactor. Actually mesoporous materials such as MCM-41 and MCM-48 are available, which possess elevated porous surfaces able to accommodate metal catalysts for the FTS. The preparation of these mesoporous structures in the form of silica spheres can be done by a modified Stöber synthesis, which permits to control the medium sphere diameter.

The synthesis of this material follows the steps: reaction, drying, calcination, besides a further inoculation of cobalt nitrate dissolved in ethanol, mediated by ultrasound. After the calcination the samples were cooled in desiccator over silica.

The characterization of the catalysts were done by XRD, EDX laser granulometry and physisorption of nitrogen for the determination of the surface area (BET) and the pore size distribution (BJH) and permits us the conclusion, that the method allows the successful preparation of catalysts of the MCM-48 type containing five, ten and fifteen weight percent (5%, 10% and 15%) of cobalt finely dispersed on the catalyst surface. Anyway, the same characterization has shown that the preparation of the equivalent MCM-41 type has not occurred and that the incorporation of cobalt contents lower than 15% results in the decrease of the mesoporous material organization.

Key-words: Mesoporous Materials; Fischer-Tropsch synthesis; Catalysis, re-synthesis and catalysis of the hidrocarbons; MCM-41 and MCM-48.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Master Dissertation in Chemistry

Pelotas, February, 2010

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 – Exemplo de Organização para Formação de um Sistema Poroso Regular (Fonte: VYSOTSKY <i>et al.</i> , 2007.)	4
Fig. 2.2 – Formação da estrutura mesoporosa passo-a-passo (Fonte:BECK <i>et al.</i> ,1992).....	5
Fig. 2.3 – Modelo em cores para MCM-41 (Fonte:GUSEV,2008.Encontrada em: www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/5tubes90.gif)	5
Fig. 2.4 – Modelo em cores para MCM-48 (Fonte: YASUHIRO, 2002).	6
Fig. 2.5 – Classificação de sólidos em função do diâmetro dos poros (Fonte: MAGALHÃES, 2006).	6
Fig. 2.6 – Exemplo de Isoterma de Langmuir	10
Fig. 2.7 – Exemplo de Isoterma de BET	12
Fig. 2.8 – Exemplo de BJH superfície específica cumulativa de adsorção.....	14
Fig. 2.9 – Exemplo de BJH volume cumulativo poroso de adsorção.....	14
Fig. 2.10 – Exemplo de BJH superfície específica cumulativa de dessorção	15
Fig. 2.11 – Exemplo de BJH volume cumulativo poroso de dessorção	15
Fig. 2.12 – Exemplo de BJH $D_v(\log d)$ de dessorção	16
Fig. 2.13 – Exemplo de T-plot.....	18
Fig. 2.14 – Difração de radiação monocromática em planos cristalográficos paralelos (Russel, 1994).	21
Fig. 2.15 – Difratograma típico de sílica com estrutura MCM-41 (Beck et al, 1992).	23
Fig. 2.16 – Determinação do parâmetro cristalográfico a no sistema hexagonal bidimensional.....	24
Fig. 2.17 – Difratograma típico de sílica com estrutura MCM-48 (Beck et al. 1992).	25
Fig. 2.18 – Determinação do parâmetro cristalográfico a no sistema cúbico de uma amostra mesoporosa.	26
Fig. 2.19 – Difração de Rayleigh: Intensidade da luz difratada como função do ângulo de difração (Atkins 2006, p. 657).	27
Fig. 2.20 – Esquematização da interferência intramolecular na difração de luz (Fischer 1982).	28

Fig. 2.21 – Distribuição típica da intensidade da luz difratada para: (a) difração de Rayleigh e (b e c) de Mie como função da razão λ e x (Falbe 1996 – 1999, p. 2404).	29
Fig. 2.22 – Partícula esférica (a) e esfera oca correspondendo ao raio R_g (Atkins 2006, p. 658).	30
Fig. 2.23 – Esquema simplificado de uma usina de processamento de hidrocarbonetos por FTS. (Fonte: PUC-RJ, 2000).	38
Fig. 2. 24 – Esquema simplificado do mecanismo do carbeno (Fonte: DRY, 2002).	40
Fig. 2.25 – Esquema simplificado do mecanismo do hidroxicarbeno. (Fonte: Própria, 2007).	42
Fig. 2.26 – Esquema simplificado do mecanismo de inserção de monóxido de carbono (Fonte: Própria, 2007).	43
Fig. 2.27 – Esquema simplificado de Reator para FTS (Fonte: DRY, 2002).	45
Fig. 2.28 – Esquema simplificado para FTS em laboratório (Fonte: própria).	45
Fig. 2.29 – Distribuição do tamanho das cadeias alifáticas em função do teor de cobalto (Co) no catalisador suportado (Fonte: DUNN, 2004).	46
Fig. 3.1 – Resumo da síntese das esferas (Fonte: própria).	48
Fig. 3. 2 – Autosorb Quantachrome A-1 [®] + Esquema de Funcionamento (Fonte: Quantachrome Corporation [®]).	50
Fig. 3.3 – Difrator de raios-X Shimadzu RX 6000 [®] + Esquema de Funcionamento (Fonte: própria).	51
Fig. 3.4 – Granulômetro a laser Cilas1064-Líquido [®] (Fonte: Cilas [®]).	52
Fig. 3.5 – Esquema de funcionamento do granulômetro Cilas1064-Líquido [®] (Fonte: Cilas [®]).	52
Fig. 3.6 – Esquema da produção do catalisador suportado (Fonte: própria).	54
Fig. 3.7 – Equipamento EDX Ray Ny - EDX 720 [®] + Esquema de Funcionamento (Fonte: própria).	56
Fig. 4.1 – Difratograma da amostra mesoporosa D	58
Fig. 4.2 – Difratograma da amostra mesoporosa E	59
Fig. 4.3 – Difratograma da amostra mesoporosa F	59
Fig. 4.4 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra A (MCM-41)	60
Fig. 4.5 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra B (MCM-41)	61

Fig. 4. 6 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra C (MCM-41).....	61
Fig. 4.7 – Distribuição BJH da amostra A (MCM-41).....	62
Fig. 4.8 – Distribuição BJH da amostra B (MCM-41).....	63
Fig. 4.9 – Distribuição BJH da amostra C (MCM-41).....	63
Fig. 4.10 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com as correspondentes distribuições de poros determinadas pelo modelo BJH para cavidades de 10 nm com aberturas entre 2 e 10 nm (Groen et al., 2004).....	64
Fig. 4.11 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra D (MCM-48).....	66
Fig. 4.12 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra E (MCM-48)	66
Fig. 4.13 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra F (MCM-48)	67
Fig. 4.14 – Distribuição BJH da amostra D (MCM-48).....	67
Fig. 4.15 – Distribuição BJH da amostra E (MCM-48).....	68
Fig. 4.16 – Distribuição BJH da amostra F (MCM-48)	68
Fig. 4.17 – Histograma da amostra D.....	70
Fig. 4.18 – Histograma da amostra E	71
Fig. 4.19 – Histograma da amostra F	71
Fig. 4.20 – Difratoograma da amostra D5%Co.....	73
Fig. 4.21 – Difratoograma da amostra D10%Co.....	74
Fig. 4.22 – Difratoograma da amostra D15%Co.....	74
Fig. 4.23 – Difratoograma da amostra E5%Co	75
Fig. 4.24 – Difratoograma da amostra E10%Co	75
Fig. 4.25 – Difratoograma da amostra E15%Co	76
Fig. 4.26 – Difratoograma da amostra F5%Co	76
Fig. 4.27 – Difratoograma da amostra F10%Co	77
Fig. 4.28 – Difratoograma da amostra F15%Co	77
Fig. 4.29 – DRX em alto ângulo das amostras DX%.....	79
Fig. 4.30 – DRX em alto ângulo das amostras EX%.....	79
Fig. 4.31 – DRX em alto ângulo das amostras FX%.....	80
Fig. 4.32 – XRD de Co_3O_4 (ICSD código 9362), Co_2SiO_4 (ICSD código 845) e Al (ICSD código 43423).	80
Fig. 4.33 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> D5%Co	82
Fig. 4.34 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> D10%Co	83
Fig. 4.35 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> D15%Co	83
Fig. 4.36 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> D5%Co.....	85

Fig. 4.37 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> D10%Co.....	85
Fig. 4.38 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> D15%Co.....	86
Fig. 4.39 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> E5%Co.....	87
Fig. 4.40 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> E10%Co.....	87
Fig. 4.41 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> E15%Co.....	88
Fig. 4.42 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> E5%Co.....	89
Fig. 4.43 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> E10%Co.....	89
Fig. 4.44 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> E15%Co.....	90
Fig. 4.45 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> F5%Co.....	91
Fig. 4.46 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> F10%Co.....	92
Fig. 4. 47 – Isoterma do <i>catalisador suportado</i> F15%Co.....	92
Fig. 4.48 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> F5%Co.....	93
Fig. 4.49 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> F10%Co.....	94
Fig. 4.50 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do <i>catalisador suportado</i> F15%Co.....	94
Fig. 4.51 – Histograma da amostra D5%.....	96
Fig. 4.52 – Histograma da amostra D10%.....	96
Fig. 4.53 – Histograma da amostra D15%.....	97
Fig. 4.54 – Histograma da amostra E5%.....	99
Fig. 4.55 – Histograma da amostra E10%.....	100
Fig. 4.56 – Histograma da amostra E15%.....	100
Fig. 4.57 – Histograma da amostra F5%.....	102
Fig. 4.58 – Histograma da amostra F10%.....	102
Fig. 4.59 – Histograma da amostra F15%.....	103

LISTA DE TABELAS

Tab. 2.1 – Distância entre os planos cristalográficos d_{hkl} para os sistemas cúbico e hexagonal.	22
Tab. 2.2 – Distâncias de planos cristalográficos de uma amostra MCM-41.	23
Tab. 2.3 – Exemplo de Distâncias de planos cristalográficos de uma amostra mesoporosa da estrutura MCM-48.	25
Tab. 2.4 – Resultados de Catálise FTS com catalisadores Co/MCM-48.	37
Tab. 3.1 – precursores da síntese das esferas de sílica.	47
Tab. 3.2 – Massas dos precursores (g)	49
Tab. 3.3 – Condições para obtenção dos difratogramas	51
Tab. 3.4 – Proporções pesadas para produção de 1g de catalisador	53
Tab. 3.5 – Condições para obtenção dos difratogramas das amostras inoculadas..	55
Tab. 4.1 – Massas médias das amostras produzidas (g)	57
Tab. 4.2 – Resumo dos dados da adsorção de nitrogênio nas amostras A – C (MCM-41)	62
Tab. 4.3 – Resumo dos dados da adsorção de nitrogênio nas amostras D – F (MCM-48)	65
Tab. 4.4 – Comparativo das análises granulométricas	70
Tab. 4.5 – Resultados EDX	72
Tab. 4.6 – Tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 nos <i>catalisadores suportados</i>	81
Tab. 4.7 – Comparação entre análises dos <i>catalisadores suportados</i> D.	84
Tab. 4.8 – Comparação entre análises dos <i>catalisadores suportados</i> E.	88
Tab. 4.9 – Comparação entre análises dos <i>catalisadores suportados</i> F.	93
Tab. 4.10 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporas da amostra D sem e com cobalto inoculado.	98
Tab. 4.11 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporas da amostra E sem e com cobalto inoculado	101
Tab. 4.12 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporas com e sem cobalto inoculado.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASF: Anderson – Schultz - Flory;
BET: Brunauer – Emmet - Teller;
BJH: Barret – Joyner - Halenda;
CFG: Cromatografia em Fase Gasosa;
CnTMABr: brometo de alquiltrimetilamônio;
DRX: Difração de raios-X;
EDX: Fluorescência de raios-X por Energia Dispersiva;
EtOH: Etanol;
FTS: Síntese Fischer-Tropsch;
GNV: Gás Natural Veicular;
LCT: Direcionamento por Cristal Líquido;
M41S: Família N° 41 de materiais mesoporosos;
MCM-41: Composição Material N° 41 da Mobil®;
MCM-48: Composição Material N° 48 da Mobil®;
MCM-50: Composição Material N° 50 da Mobil®;
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura;
TEOS: Tetraetilortossilicato;
TPD: Dessorção Termo Programada;
TPR: Redução Termo Programada;
PLS: Argilas Pilarizadas.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	VI
RESUMO.....	VII
ABSTRACT	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XIV
SUMÁRIO.....	XV
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Catalisador suportado para o processo Fischer – Tropsch.....	3
2.1.1. Tipos de materiais porosos como possíveis suportes de metais	3
2.1.2. Síntese de Materiais porosos.....	7
2.1.3. Caracterização de materiais porosos por fisissorção de gases	8
2.1.3.1. Isotermas de <i>Freundlich e Langmuir</i>	8
2.1.3.2. Método de Brunauer, Emmet e Teller	10
2.1.3.3. Método de Barret, Joyner e Halenda	12
2.1.4. Caracterização de materiais porosos por difração de raios-X (DRX). ..	18
2.1.5. Caracterização por Granulometria	27
2.1.5.1. Fundamentos do espalhamento de luz	27
2.1.5.2. Granulometria a laser.....	30
2.2. Inoculação do metal catalisador no suporte poroso	31
2.3. Caracterização do <i>catalisador suportado</i> por EDX.....	31
2.4. Síntese Fischer-Tropsch.....	32
2.4.1. Ocorrência e Etapas	32
2.4.2. Geração do Gás de Síntese.....	33

2.4.2.1.	Processos utilizados na geração do gás de síntese a partir de metano	33
2.4.2.2.	Reforma a vapor	33
2.4.2.3.	Oxidação Parcial	34
2.4.2.4.	Reforma Autotérmica	34
2.4.2.5.	Reforma Combinada	35
2.4.2.6.	Reforma a Seco	35
2.4.3.	Conversão do Gás de Síntese	36
2.4.3.1.	Reações observados na conversão do gás de síntese.....	36
2.4.3.2.	Conversão de gás de síntese em baixas temperaturas	37
2.4.3.3.	Conversão de gás de síntese em altas temperaturas	38
2.5.	Mecanismo da síntese Fischer – Tropsch.....	38
2.5.1.	Possíveis Mecanismos Químicos da FTS	38
2.5.2.	Mecanismo do Carbeno	39
2.5.3.	Mecanismo do Hidroxicarbeno.....	41
2.5.4.	Mecanismo de Inserção do Monóxido de Carbono (CO)	42
2.5.5.	Limitação do comprimento da cadeia do hidrocarboneto gerado.....	43
2.6.	Operação da FTS.....	44
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1.	Síntese das esferas de sílica.....	47
3.2.	Caracterização das amostras de suporte mesoporoso	49
3.2.1.	Medidas de adsorção/dessorção	49
3.2.2.	Medidas de difração de raios-X	50
3.2.3.	Análise granulométrica.....	52
3.3.	Inoculação do metal catalisador no material mesoporoso.....	53
3.4.	Caracterização do catalisador suportado	55

3.4.1.	Caracterização por fisissorção de nitrogênio, difração de raios-X e granulometria.....	55
3.4.2.	Caracterização por fluorescência de raios-X (EDX).....	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1.	Suporte Mesoporoso	57
4.1.1.	Rendimento da Síntese das Sílicas Mesoporosas	57
4.1.2.	Difração de raios-X	58
4.1.3.	Adsorção/Dessorção de N ₂	60
4.1.3.1.	Amostras A – C (MCM-41).....	60
4.1.3.2.	Amostras D – F (MCM-48).....	65
4.1.4.	Análise granulométrica a laser	69
4.2.	Inoculação do metal e caracterização do catalisador suportado	72
4.2.1.	Fluorescência de raios-X	72
4.2.2.	Difração de raios-X	73
4.2.2.1.	DRX em baixo ângulo	73
4.2.2.2.	DRX em alto ângulo.....	78
4.2.3.	Adsorção/Dessorção de N ₂	82
4.2.3.1.	Amostras D5%, D10% e D15%.....	82
4.2.3.2.	Amostras E5%, E10% e E15%	86
4.2.3.3.	Amostras F5%, F10% e F15%.....	90
4.2.4.	Análise granulométrica a laser	95
4.2.4.1.	Amostras D5%, D10% e D15%.....	95
4.2.4.2.	Amostras E5%, E10% e E15%	98
4.2.4.3.	Amostras F5%, F10% e F15%.....	101
5.	CONCLUSÕES	105
6.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	107

ANEXOS	108
REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A demanda mundial de energia é imensa. A máquina de produção, criada pelo homem, exige imensas reservas de petróleo, carvão e outras fontes. Os hidrocarbonetos, até então a maior fonte de energia utilizada pelo homem, são alvo de todas as nações do planeta – mesmo recebendo o estigma de poluidores.

Nos dias de hoje o debate sobre fonte de energia não gira em torno da escolha de uma fonte “miraculosa” em detrimento das demais, mas da diversidade de fontes utilizáveis, do melhor aproveitamento dessas fontes e, possível sendo, do reaproveitamento dos combustíveis utilizados na produção da energia.

A síntese catalítica de hidrocarbonetos a partir de monóxido de carbono e de hidrogênio gasosos é conhecida há muito tempo como FTS (síntese Fischer-Tropsch), podendo ser aliada ao uso de modernos materiais mesoporosos, como MCM-41 e MCM-48. Tais materiais possuem elevados área e volume porosos, podendo abrigar pequenas porções de óxidos de metais catalisadores. A imensa superfície denotada pela inoculação dos óxidos catalisadores no suporte mesoporoso permite uma síntese mais veloz e, conseqüentemente, com maior viabilidade de aplicação em larga escala.

Algumas aplicações imagináveis de tal combinação científico-tecnológica seriam, por exemplo, a conversão do GNV em gás de síntese e a conversão desse gás de síntese em hidrocarbonetos sintéticos – parafínicos alcânicos. Ou ainda, em catalisadores adaptados a motores diesel que convertam os gases da combustão incompleta em gás de síntese e, conseqüentemente, esse gás de síntese em hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Neste trabalho pretende-se investigar a viabilidade do uso do método modificado de *Stöber* para sintetizar esferas de sílica, as quais emulam¹ os materiais mesoporosos MCM-41 e MCM-48. Tais esferas de sílica mesoporosa são estudadas para avaliar sua possibilidade de inocular cobalto finamente disperso na superfície do sistema mesoporoso, o que pode permitir a produção de novos catalisadores

¹ Emular: “ser como...”, equivaler a...

para FTS. Isso posto por ser o cobalto o metal com a melhor relação entre rendimento e custo.

No Capítulo 2 serão apresentados os estudos recentes envolvendo o tema, as propriedades dos materiais utilizados nesse trabalho e as formas de gerar gás de síntese, sintetizar o suporte mesoporoso, inocular o metal catalisador no suporte, fabricar o catalisador em si e, finalmente, aplicar o catalisador na síntese propriamente dita. No Capítulo 3 será apresentada a metodologia experimental utilizada e no Capítulo 4 os resultados e discussões. A conclusão e algumas sugestões de trabalhos futuros serão apresentadas nos Capítulos 5 e 6, respectivamente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catalisador suportado para o processo Fischer – Tropsch

2.1.1. Tipos de materiais porosos como possíveis suportes de metais

Esse tipo de catalisador é um tanto complexo, em função das inúmeras possibilidades e combinações naturais entre suportes e metais catalisadores para catálise heterogênea. Isso fica evidente quando nos defrontamos com citações do tipo:

“Além da adição, o metileno apresenta outra reacção, de que se pode dizer, literalmente, que constitui uma classe à parte: a *inserção*. O metileno pode intercalar-se entre os átomos de qualquer ligação carbono-hidrogénio de quase todas espécies de moléculas. Não podemos alongarmo-nos aqui sobre esta notável reacção; diremos apenas que, no caso de a adição ser a reacção pretendida, a inserção é uma reacção secundária irritante.” (R. Morrison e R. Boyd, 1983).

A eficiência de um catalisador depende fundamentalmente dos componentes estruturais do mesmo: suporte e metal. Mesmo que o simples incremento da concentração do metal não garanta uma maior eficácia catalítica, o suporte possui uma geometria, que em termos é previsível, a qual determina a superfície e a capacidade adsortiva do catalisador e, isto sim, pode garantir uma maior eficiência do catalisador. Apenas metais como o cobalto (Co), o ferro (Fe), o níquel (Ni) e o rutênio (Ru), catalisam a FTS com aplicabilidade comercial. Salientando que o níquel (Ni) orienta uma grande formação de metano e, o rutênio é muito caro, então, como economicamente aplicáveis e eficientes, sobram os metais ferro e cobalto, sendo esse último mais utilizado em processos de elevadas temperaturas (DRY, 2002).

Catalisadores de cobalto usados no processo Fischer – Tropsch possuem uma porcentagem aplicável, em massa, entre 10 (dez) e 30 (trinta) de cobalto para 100 (cem) do catalisador. A composição que suporta o metal pode ser uma variedade de Al_2O_3 , SiO_2 ou TiO_2 . (R. Oukaci *et al.*, *apud* DRY, 2002).

O suporte poroso que sustenta o metal pode ser SiO_2 em alguma forma mesoporosa com relações elevadas de volume e superfície em função da massa. Essas estruturas se formam paulatinamente pela organização em *cluster*, na forma de um sistema poroso regular, como pode ser exemplificado na Fig. 2.1.

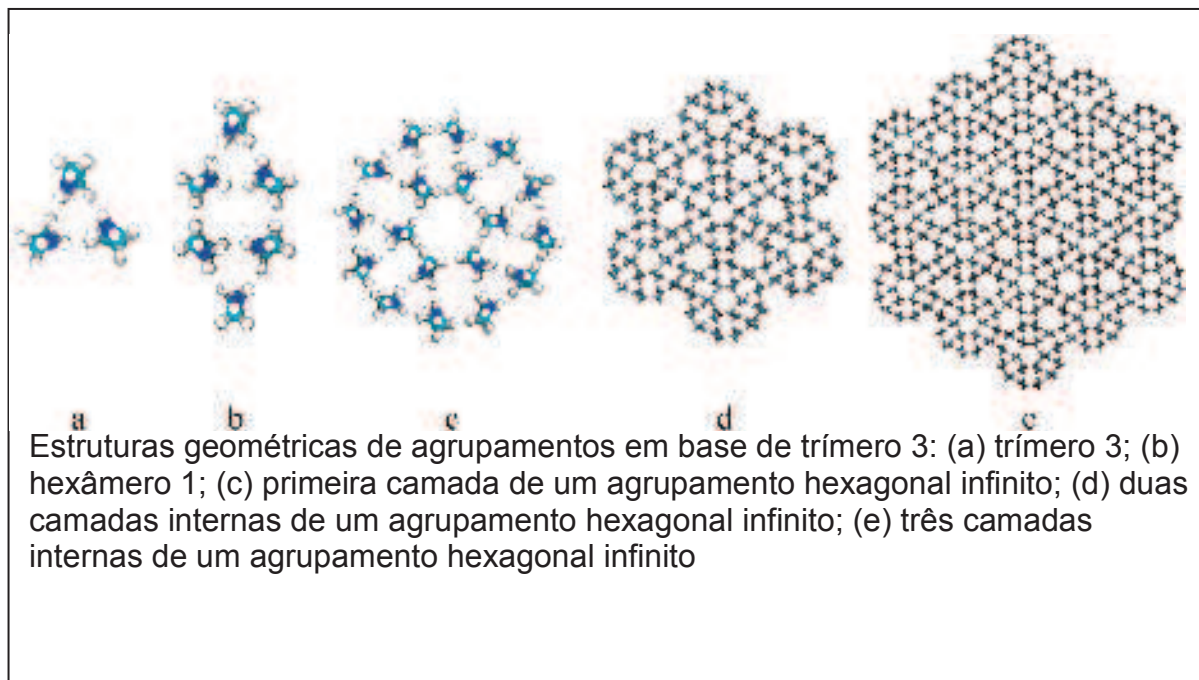


Fig. 2.1 – Exemplo de organização para formação de um sistema poroso regular (Fonte: traduzido de VYSOTSKY *et al.*, 2007.)

O suporte mesoporoso pode ser constituído de esferas de sílica, não porosas. O conjunto de esferas apresenta poros, cujo diâmetro depende apenas do diâmetro e do arranjo das esferas. Por sua vez, o diâmetro das esferas depende do controle e da manipulação de três fatores: concentração de água, concentração de amônia e temperatura. O arranjo cristalino da estrutura pode ser determinado pela velocidade de centrifugação como cúbico simples, cúbicos de face centrada ou hexagonais compactos. Esse controle sobre arranjo cristalino e diâmetro das esferas é uma vantagem considerável (GRÜN *et al.*, 1999; SCHUMACHER *et al.*, 1999; WALLAU *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2006; PANPRANOT *et al.*, 2002; MAGALHÃES, 2006).

Durante a síntese do material mesoporoso, as moléculas organizam-se em aglomerados orientados radialmente, os quais se unem formando “tubos”, que por sua vez geram estruturas cada vez maiores – sempre seguindo o mesmo padrão. Isso ocorre, por exemplo, em zeólitas e materiais da família M41S: MCM-41, MCM-

48 e MCM-50² (VYSOTSKY *et al.*, 2007; GRÜN *et al.*, 1999; SCHUMACHER *et al.*, 1999, 2000; WALLAU *et al.*, 2006; FERREIRA *et al.*, 2006; PANPRANOT *et al.*, 2002; MAGALHÃES, 2006). A Fig. 2.2 ilustra, de forma simples, tal fenômeno de formação, a Fig. 2.3 ilustra em cores (vermelho = O e azul = Si) um modelo para o MCM-41, a Fig. 2.4 uma representação para o MCM-48 preparado via surfactante (detalhes escuros destacam “canais” abertos na estrutura) e a Fig. 2.5 mostra a relação entre o diâmetro dos poros de diversos materiais e a classificação de tais materiais.

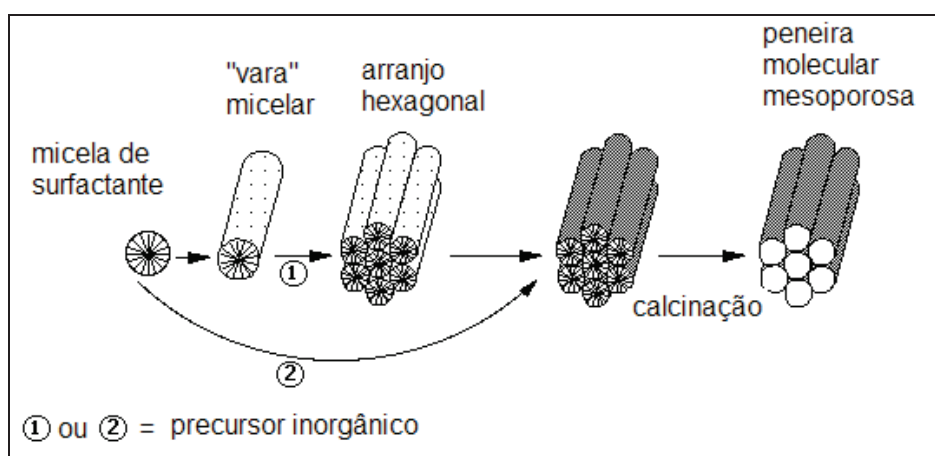


Fig. 2.2 – Formação da estrutura mesoporosa passo-a-passo (Fonte: BECK *et al.*, 1992).

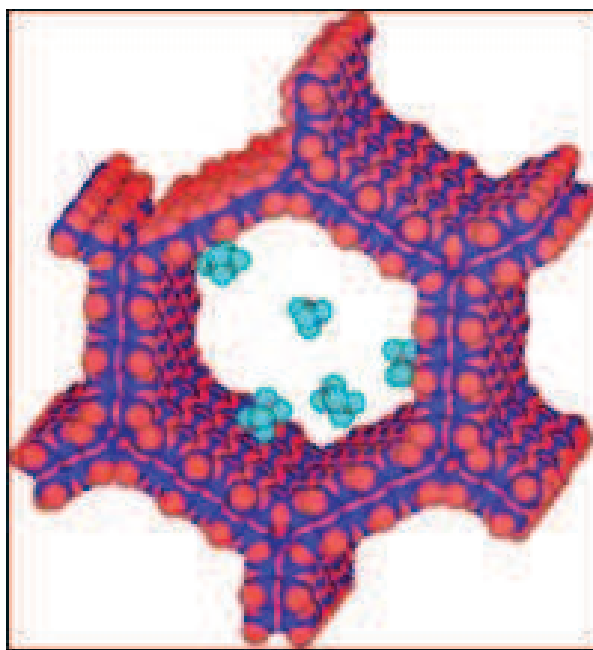


Fig. 2.3 – Modelo em cores para MCM-41 (Fonte: GUSEV, 2008. Encontrada em: www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/5tubes90.gif)

² Forma com arranjo lamelar que é instável à calcinação.

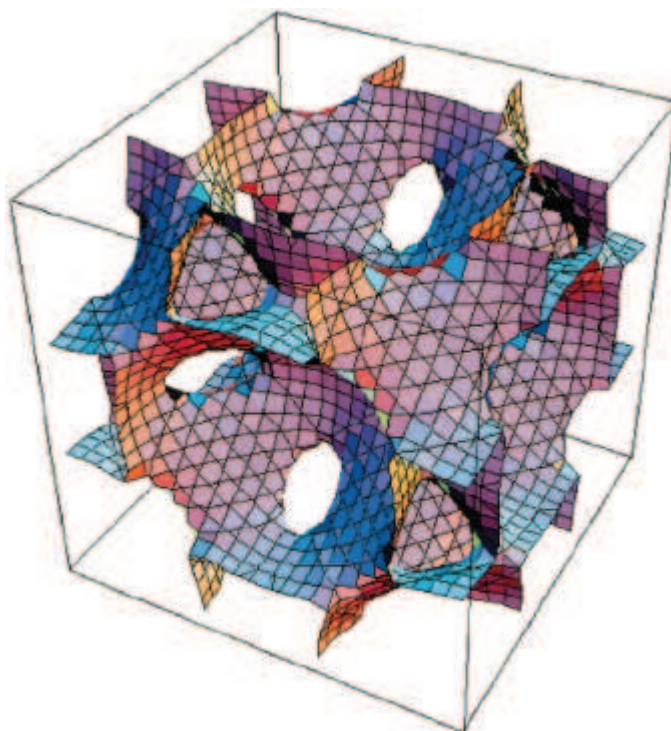


Fig. 2.4 – Modelo em cores para MCM-48 (Fonte: YASUHIRO, 2002).

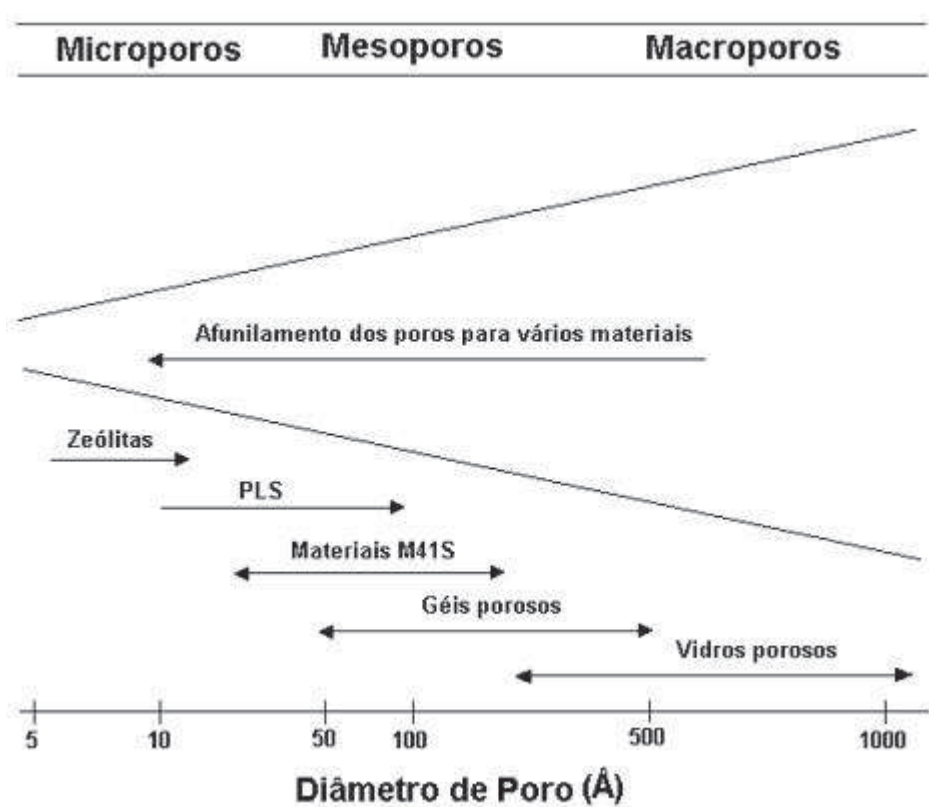


Fig. 2.5 – Classificação de sólidos em função do diâmetro dos poros (Fonte: MAGALHÃES, 2006)³.

³ Na fonte referida não há definição para o significado das setas da imagem.

2.1.2. Síntese de Materiais porosos

A síntese e o desenvolvimento dos materiais da família M41S são feitos pelos métodos sol-gel, diretos ou indiretos. Dependendo das condições de síntese, fonte de silício ou tipo de surfactante, vários outros materiais mesoporosos podem ser sintetizados. As propriedades da MCM-41, como canais possuindo tamanho e forma bem definidos e superfície específica acima de $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, são decorrentes do processo de síntese, em que ocorre a interação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e de espécies silicatos em fase aquosa, o que a torna potencialmente útil como catalisador em química fina e na produção de compostos químicos em larga escala (KRESG *et al.*, 1992 *apud* MAGALHÃES, 2002; MELO, 2000).

Estes materiais merecem destaque, não apenas pela dimensão de seus poros, mas também por apresentarem uma elevada estabilidade térmica. Sabe-se que o surfactante desempenha um papel muito importante na formação da MCM-41, mas o mecanismo preciso para o processo ainda não é claro. Dois mecanismos para a sua formação foram propostos. De acordo com o primeiro deles, o surfactante forma micelas cilíndricas apresentando um arranjo hexagonal. Os ânions silicato acumulam-se na região contínua entre os cilindros e polimerizam, criando então as paredes inorgânicas de MCM-41. Este mecanismo foi proposto devido à grande semelhança entre as estruturas finais dos M41S e estruturas de fases de cristal líquido (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água. Este é o chamado mecanismo de direcionamento por cristal líquido, ou LCT (*Liquid Crystal Templating*) (BECK *et al.*, 1992).

No segundo possível mecanismo, a formação de micelas cilíndricas e seu rearranjo hexagonal ocorrem por influência dos ânions silicato. É o chamado mecanismo cooperativo. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares esféricos e/ou cilíndricos. Quando da adição da fonte de sílica, ânions silicatos deslocam os contra-íons originais do surfactante, gerando estruturas orgânico-inorgânicas que se organizam numa mesófase silicatrópica, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (FIROUZI *et al.*, 1995). Diversos surfactantes podem ser usados na preparação de estruturas mesoporosas, entre eles: os catiônicos (sais de

amônio quaternário), os aniônicos (sulfatos ou carbonatos) e os neutros (aminas) (STUCKY *et al.*, 1997 *apud* MELO, 2000).

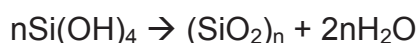
Dentre muitos métodos de síntese de esferas de sílica, destaca-se o método simplificado de *Stöber* e seus colaboradores – primeiros a sintetizar tais esferas. Segundo *Stöber*, a formação das esferas se dá em duas etapas, conforme as equações 1 e 2. A primeira é a hidrólise de um alquil silano, formando ácido silícico e álcool e a segunda é a condensação do ácido silícico formando as partículas de sílica. Ambas as reações ocorrem na presença de álcool (que atua como solvente) e amônia, que participa como catalisador da reação.

Equação 1. Hidrólise do alquil silano



Eq.(1)

Equação 2. Condensação do ácido silícico.



Eq.(2)

Estas esferas de dimensões nanométricas podem ser então aglomeradas dando origem a estruturas mesoporosas ordenadas com potencial aplicação em catálise e processos de adsorção. As dimensões e a organização destas esferas determinam a estrutura mesoporosa formada (FERREIRA, 2004).

2.1.3. Caracterização de materiais porosos por fisissorção de gases

2.1.3.1. Isotermas de *Freundlich* e *Langmuir*

Expondo um sólido finamente dividido a um gás a baixa pressão, essa pressão decresce. Nessas condições, o gás é adsorvido sobre a superfície do sólido. A intensidade do efeito depende da temperatura, da pressão e da natureza da substância adsorvida, chamada de adsorvato (gás), da natureza e do estado de agregação do sólido finamente dividido, chamado de adsorvente. No caso temos o suporte mesoporoso, com ou sem metal catalisador inoculado, como adsorvente e um gás, como nitrogênio ($\text{N}_{2(g)}$) ou hélio ($\text{He}_{(g)}$), como adsorvatos.

A isoterma de *Freundlich* foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material adsorvido e a pressão do

gás: $m = k \cdot c^{1/n}$, onde m é a massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente, c é a pressão e k e n são constantes. Medindo m em função de c e construindo o diagrama $\log_{10} m$ em função de $\log_{10} c$, podem-se determinar os valores de n e k a partir do coeficiente angular e da interseção da reta com o eixo das ordenadas. A isoterma de *Freundlich* falha quando a pressão do adsorvato é muito alta.

É possível representar o processo de adsorção mediante uma equação química. Quando o adsorvato é um gás, pode-se representar o equilíbrio por:

$A_{(g)} + S \rightleftharpoons AS$, onde A é o adsorvato gasoso, S é uma posição vazia na superfície do sólido e AS representa a molécula de A adsorvida ou uma posição ocupada da superfície. A constante de equilíbrio pode ser escrita na forma

$K = [x_{AS}] \cdot [x_s P]^{-1}$, onde x_{AS} é a fração molar de posições ocupadas na superfície do sólido, x_s é a fração molar das posições livres e P é a pressão do gás. É mais comum usar-se θ no lugar de x_{AS} . Então $x_s = (1 - \theta)$ e a equação pode ser reescrita como $K_P = \theta \cdot (1 - \theta)^{-1}$, que é a expressão da isoterma de *Langmuir*; K é a constante de equilíbrio para a adsorção. Resolvendo a equação para θ , obtêm-se $\theta = K_P \cdot (1 + K_P)^{-1}$. A quantidade da substância adsorvida, m , será proporcional a θ para um determinado adsorvente, portanto, $m = b \cdot \theta$, sendo b uma constante. Assim,

$m = (b \cdot K_P) \cdot (1 + K_P)^{-1}$, ou rearranjando $m^{-1} = b^{-1} + (b \cdot K_P)^{-1}$. Construindo o gráfico de m^{-1} em função de b^{-1} , pode-se calcular a fração de área coberta mediante a equação conhecida $\theta = K_P \cdot (1 + K_P)^{-1}$. A isoterma de *Langmuir*, exemplificada na Fig. 2.6, em geral, interpreta melhor as observações do que a isoterma de *Freundlich* quando se forma uma só camada molecular de adsorvato sobre a superfície de adsorvente. Nas pressões baixas, $K_P \ll 1$, $\theta = K_P$ de modo que θ cresce linearmente e nas pressões altas, $K_P \gg 1$ de modo que $\theta \approx 1$. A superfície encontra-se praticamente toda recoberta por uma só camada molecular a pressões altas; conseqüentemente, variações de pressão produzem uma pequena variação na quantidade adsorvida.

Caso entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de *Van der Waals*, a adsorção é denominada física ou de *Van der Waals*. As moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e os calores de adsorção são baixos, de uns poucos quilo joules no máximo, e comparam-se, assim, ao calor de vaporização do adsorvato. O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Como as forças de *Van der Waals* são iguais as

que produzem liquefação, a adsorção não pode ocorrer a temperaturas muito acima da temperatura crítica do adsorvato gasoso. Ainda, se a pressão (P) do gás possuir valores próximos à pressão de vapor (P^0) do equilíbrio apresentado pelo adsorvato líquido, então ocorrerá uma adsorção mais intensa, em camadas múltiplas. Nas proximidades de $P.(P^0)^{-1} = 1$, cada vez mais gás é adsorvido; esse grande aumento na adsorção antecipa a completa liquefação do gás, que seria verificada à pressão P^0 se o sólido não estivesse presente.

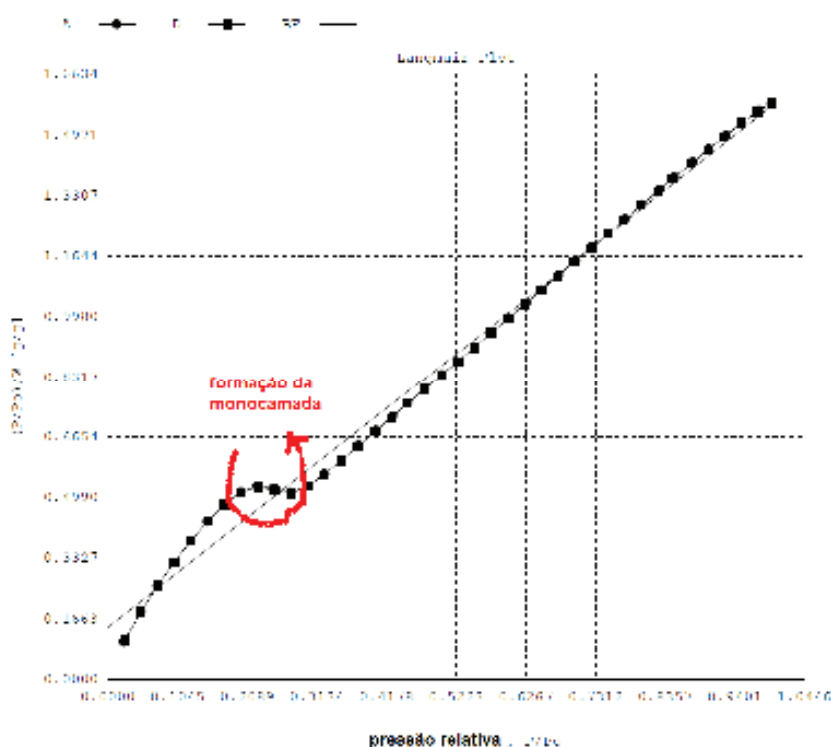


Fig. 2.6 – Exemplo de Isoterma de Langmuir

2.1.3.2. Método de Brunauer, Emmet e Teller

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado adsorção química. Como na adsorção química ligações químicas são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, podendo variar de algumas unidades até algumas centenas de KJ. A adsorção química não prossegue além da formação de uma monocamada sobre a superfície adsorvente. Por esta razão, uma isoterma de adsorção do tipo *Langmuir*, que prevê uma só camada e nada mais, é mais adequada para interpretação dos dados. A isoterma de adsorção de *Langmuir* prevê

a independência do calor de adsorção em relação à θ , a fração da superfície recoberta no equilíbrio. Observa-se que, em muitos sistemas, o calor de adsorção decresce com o aumento da superfície recoberta. Caso o calor de adsorção dependa dessa área, deve-se usar uma isoterma mais elaborada que a de *Langmuir*. Quem se encaixa nesse caso é a isoterma de *Brunauer, Emmet e Teller* (BET).

Brunauer, Emmet e Teller trabalharam um modelo para adsorção em múltiplas camadas assumindo que o primeiro passo na adsorção seria dado exatamente pelo mesmo processo proposto por *Langmuir*. Trataram K como K_1 , e assumiram que as moléculas adicionais posicionavam-se umas sobre as outras para formar uma variedade de camadas múltiplas, as quais poderiam ser interpretadas como uma seqüência de reações – cada qual com sua constante apropriada ($K_2, K_3, K_4 \dots K_n$). A interação entre a primeira camada, ou mesmo entre a primeira molécula a tocar a superfície sólida, é única e dependente da natureza polar de ambas as partes. Entretanto, a interação entre as camadas de adsorvato não pode diferir muito da interação entre suas moléculas na fase líquida, o que leva a crer que as constantes seguintes são idênticas entre si ($K_2 = K_3 = K_4 = K_n$) podendo assim todas receber a designação K – que é a constante de equilíbrio da reação de liquefação de $A_{(g)}$ e pode ser calculada por $K = (P^\circ)^{-1}$. Usando as condições de equilíbrio podemos calcular os diversos valores θ_i . Como a soma de todas essas frações equivale a 1 (um), pode-se considerar que $K_P = x$ e expandir o processo como que se repetindo ao infinito e usando um tratamento matemático adequado para encontrar:

$$1 = \theta_v + \theta_1 \cdot (1-x)^{-1}$$

Usando a condição de equilíbrio para a primeira adsorção encontra-se uma nova constante, c , e a equação evolui matematicamente para o cálculo do número de molécula adsorvidas até a determinação do volume medido em função da pressão. Essa equação é a chamada equação de BET: $v = v_m \cdot c \cdot x \cdot [1 + (c-1) \cdot (P/P^\circ)]^{-1}$, onde o índice m se refere às moléculas do adsorvato. Isso se enquadra com o “degrau” clássico formado na interpolação do processo quando P se aproxima de P° . Esse modelo leva à equação: $S_{BET} = 4,37 \cdot V_m$, onde S_{BET} representa a superfície específica e V_m o volume adsorvido por grama de sólido para formação de uma monocamada completa (BRUNAUER S., EMMETT P. H., and TELLER E., 1938; LANGMUIR, 1818; CASTELLAN, 1986 apud FARIA).

Praticamente, o método consiste em alocar uma amostra de peso definido

numa célula à vácuo sob temperaturas próximas do ponto de liquefação do adsorvato gasoso e, paulatinamente, adicionar o adsorvato na mesma. A cada injeção são feitas medidas de pressão e relações com uma prova em branco. Os dados obtidos permitem calcular medidas de superfície e volume adsorvidos pela amostra testada. A Fig. 2.7 mostra um exemplo de isoterma de BET.

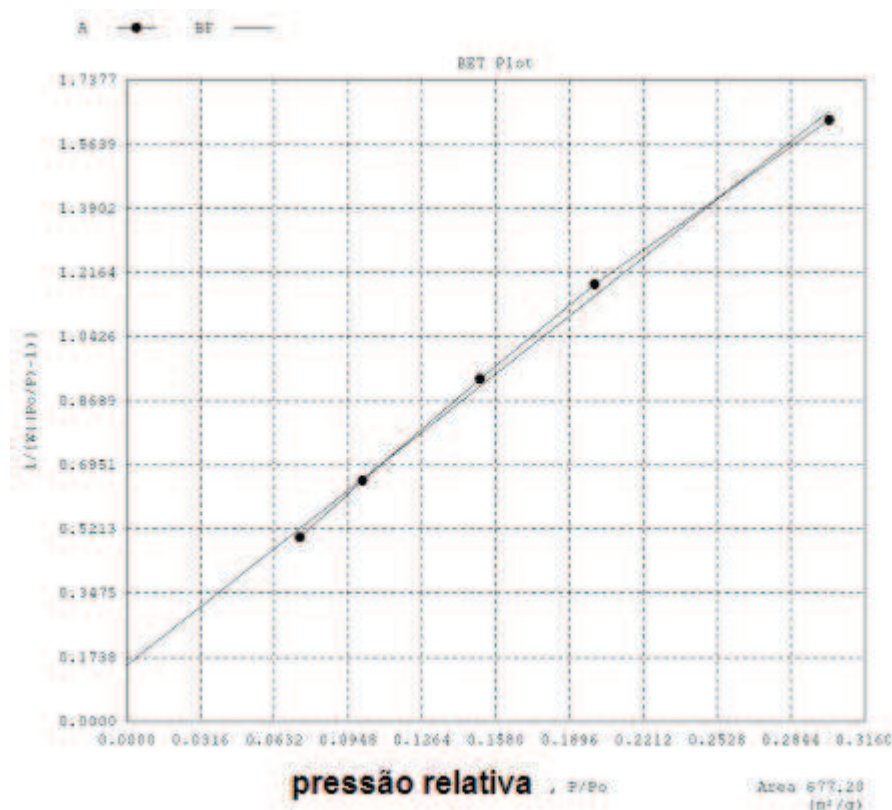


Fig. 2.7 – Exemplo de Isotherma de BET

2.1.3.3. Método de Barret, Joyner e Halenda

A distribuição do tamanho dos mesoporos das amostras é obtida através da isoterma de dessorção, sendo os resultados calculados pelo modelo de *Barret, Joyner e Halenda* (BJH), assumindo uma geometria de poros cilíndricos a partir da equação de *Kelvin*:

$$R_K = 2.Y.V_L \cdot \frac{1}{RT \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \cdot \cos\theta = K_{ads} \cdot \frac{1}{RT \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \cdot \cos\theta,$$

onde R_K representa o raio de *Kelvin* para uma pressão relativa P/P^0 , Y é a tensão superficial na temperatura de -196°C ($Y = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$), V_L é o volume molar

líquido ($V_L = 34,68 \text{ cm}^3/\text{mol}$), R é a constante universal dos gases, T representa a temperatura absoluta, P e P° representam a pressão de vapor no equilíbrio e a pressão de vapor de saturação do adsorvato nitrogênio e K_{ads} é a constante de adsorção, em Å, ($K_{ads} = 9,4\text{Å}$). Antes de ocorrer a condensação completa no poro, uma quantidade de nitrogênio é adsorvida formando um filme nas paredes dos poros de espessura t ; com isso, o raio de *Kelvin* (R_K) não representa o raio do poro (R_P). Consequentemente, durante a dessorção, esta camada de nitrogênio adsorvida nas paredes (t) irá formar o que se denomina de fenômeno de histerese. Portanto, o raio do poro (R_P) está relacionado com o raio de *Kelvin* (R_K) e o filme líquido adsorvido (t) nas paredes do poro, através da equação: $R_P = R_K + t$. Mesmo assim, durante a determinação de uma isoterma, a condensação de líquido pode ocorrer em mesoporos já cobertos com um filme adsorvido, podendo a espessura do filme líquido (t) ser determinada como uma função da pressão relativa (P/P°). Com o aumento da pressão relativa (P/P°), o líquido passa a condensar no núcleo interno do raio de *Kelvin* (R_K) dos poros. Para converter o raio do menisco formado pela condensação desse filme líquido (r_m) em raio do poro (R_P) é necessário um modelo da forma do poro e conhecer o ângulo de contato (θ), entre o que foi condensado e o filme adsorvido nas paredes. Portanto, para poros de forma cilíndrica, o raio de *Kelvin* (R_K) poderá ser atribuído por $R_K = r_m \cdot \cos\theta$, onde os valores de θ variam entre 0 (zero) e 180° (cento e oitenta graus), sendo sua determinação impossível. Assim, a equação de Kelvin é, geralmente, aplicada para um ângulo de contato $\theta = 0^\circ$. Ou seja, $\cos\theta = 1$ (BARRET, JOYNER e HALENDA, 1951). As isotermas de BJH estão exemplificadas nas figuras Fig. 2.8, Fig. 2.9, Fig. 2.10 e Fig. 2.11.

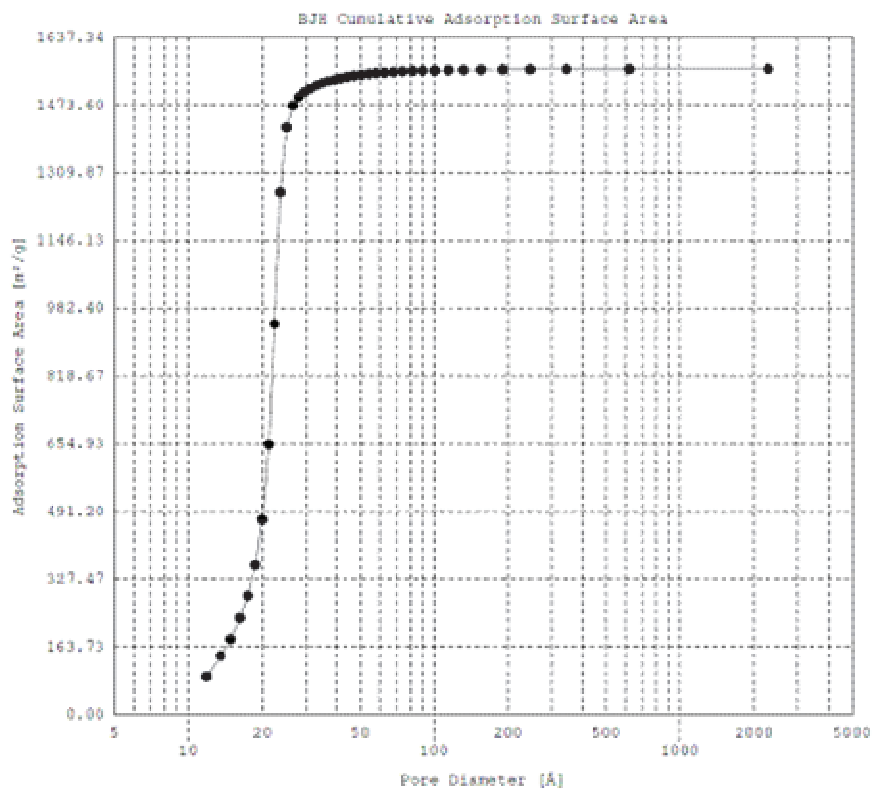


Fig. 2.8 – Exemplo de BJH superfície específica cumulativa de adsorção

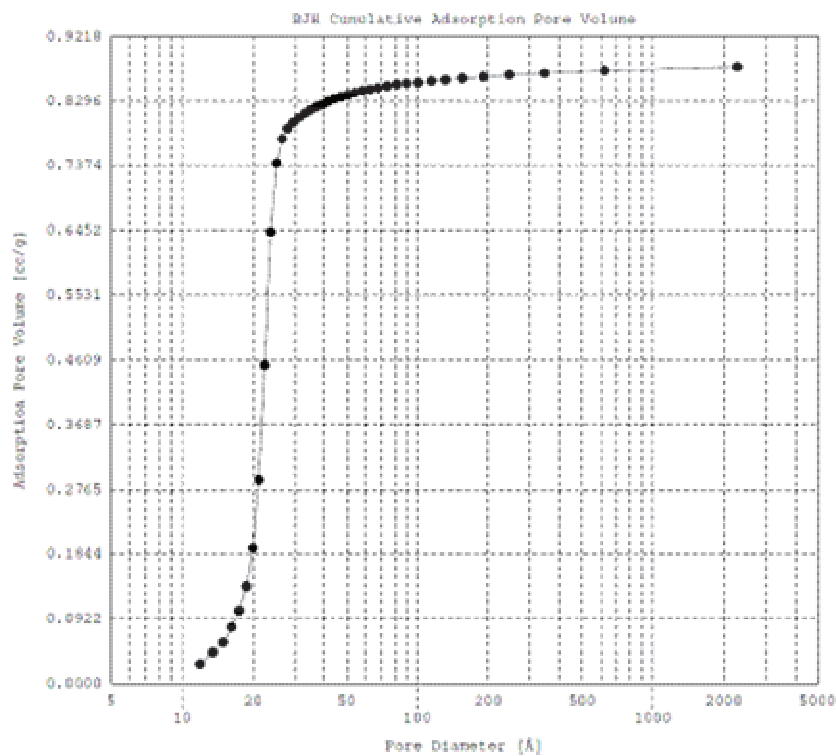


Fig. 2.9 – Exemplo de BJH volume cumulativo poroso de adsorção

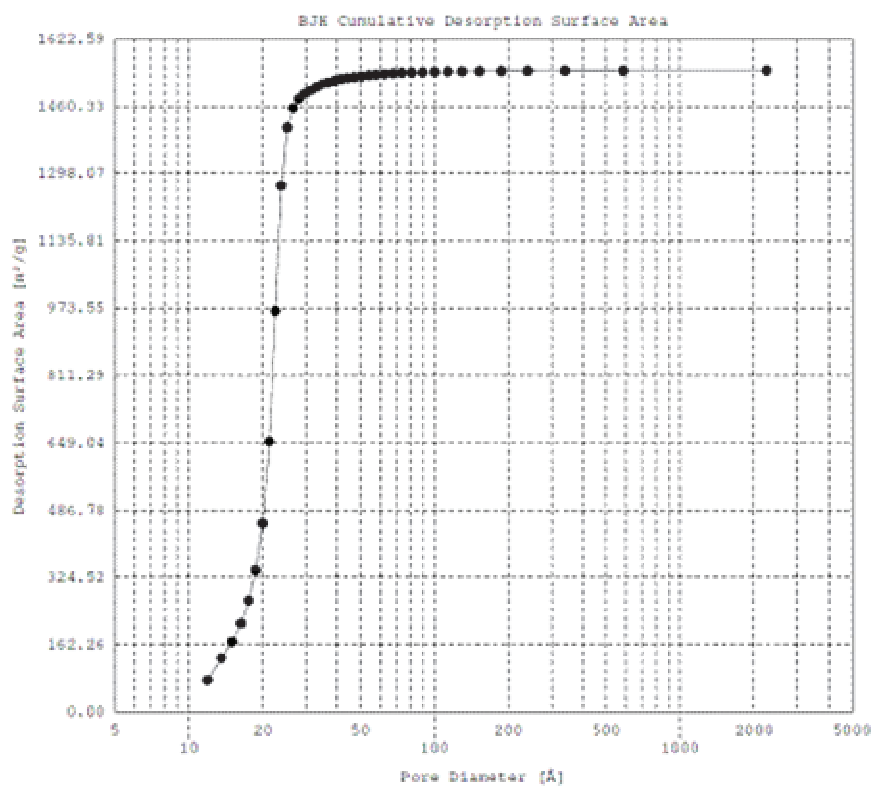


Fig. 2.10 – Exemplo de BJH superfície específica cumulativa de dessorção

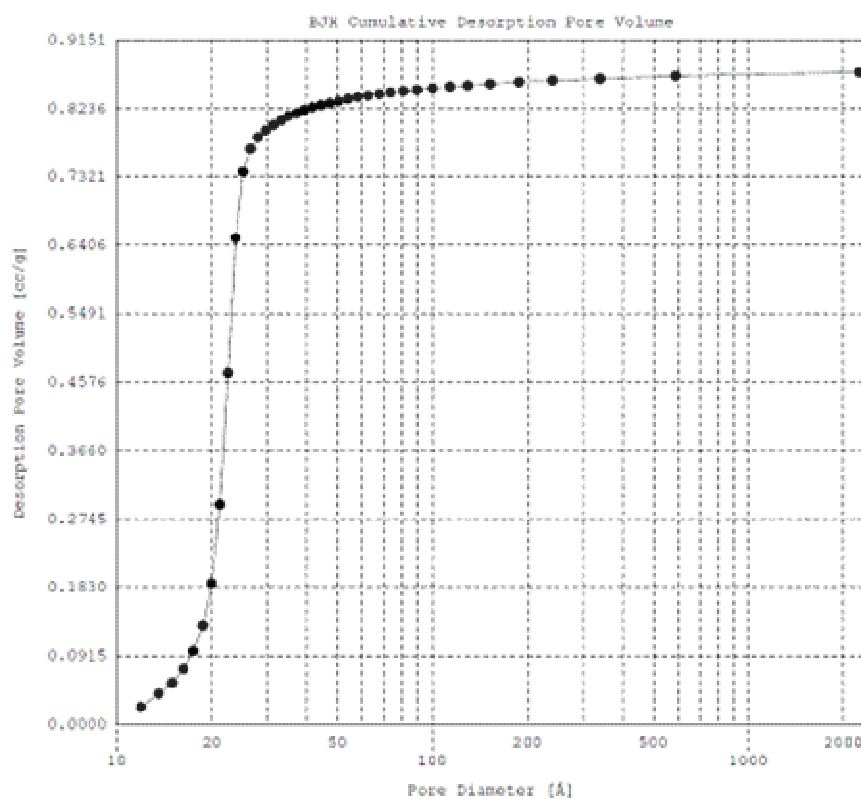


Fig. 2.11 – Exemplo de BJH volume cumulativo poroso de dessorção

Recentes estudos sobre a estimativa do diâmetro mesoporoso da estrutura MCM-41, por vários modelos de adsorção de gás, indicaram que o modelo de *Kelvin* subestima o real diâmetro do poro. Esse valor de subestimação beira 3 Å (três angstroms) e, no intuito de corrigir tal diferença, pode-se inserir tal valor na equação de *Kelvin*. A determinação da distribuição do diâmetro do poro pelo método BJH é baseada na equação de Kelvin, a qual não é válida para poros menores que 19 Å (dezenove angstroms). No entanto, esse método é universalmente utilizado na caracterização de estruturas mesoparasas com tamanho menor que 38 Å (trinta e oito angstroms), facilitando a comparação de resultados obtidos com os já existentes na literatura (SAYARI, 1997). A Fig. 2.12 exemplifica a distribuição do diâmetro de poros pelo método BJH.

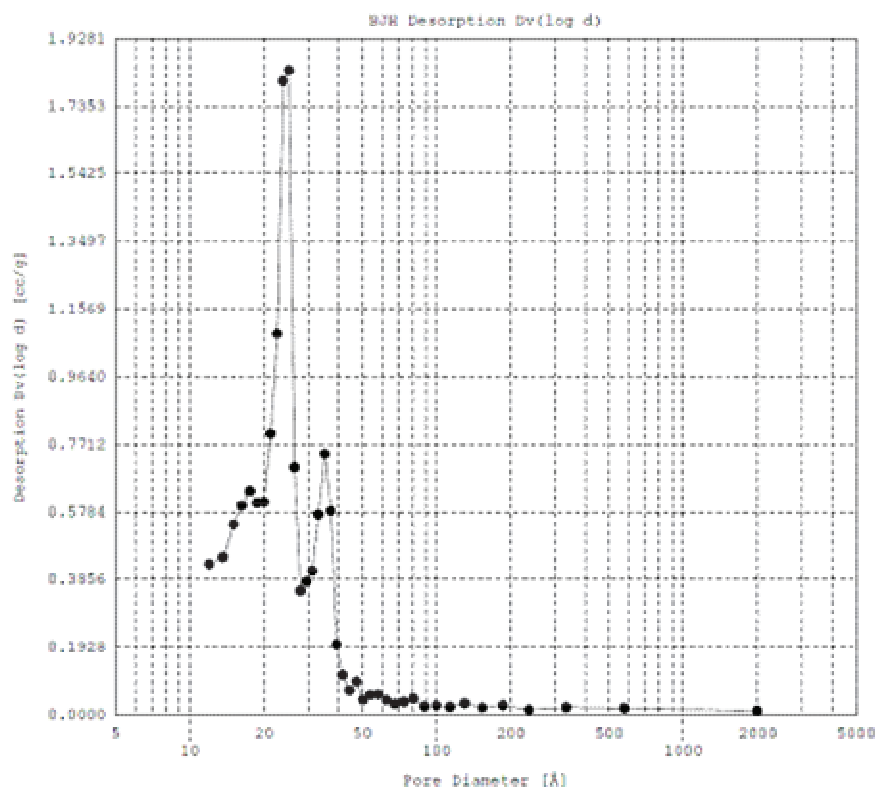


Fig. 2.12 – Exemplo de BJH Dv(log d) de dessorção

O diâmetro do poro (d_{BJH}), obtido pelo modelo BJH, para amostras MCM-41 sintetizadas pode ser determinado através do ponto máximo da curva de distribuição de poros *versus* a distribuição do volume poroso (TRONG, 1998 *apud* MELO, 2000).

O método t-plot foi introduzido para se obter uma estimativa da espessura do filme líquido adsorvido (t), necessária para o cálculo da distribuição do tamanho do

poro, sendo uma das maneiras de se verificar desvios nas isotermas de adsorção que são indicativos de porosidades secundárias ao se comparar a isoterma em estudo com a de um padrão. A espessura do filme líquido adsorvido (t) pode ser corretamente representada através da equação empírica de *Harkins E Jura*, fornecendo o valor de t em angstroms, como uma função da pressão relativa (P/P^0), sendo representada por:

$$t = f\left(\frac{P}{P_0}\right) = \sqrt{13,99 \cdot \frac{1}{0,034 - \log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right)}}$$

A superfície específica total (S_t), a superfície específica externa (S_{ex}) e o volume poroso primário (V_{mp}) podem ser calculados pelo modelo t-plot, pela análise do afixe do primeiro segmento do gráfico gerado para pressões relativas menores que um décimo ($P/P^0 < 0,1$). Devido à ausência de microporos na estrutura de MCM-41, a superfície específica total (S_t) pode ser interpretada como uma área específica. A superfície específica dos mesoporos primários⁴ (S_p) pode ser calculada através da diferença entre a superfície específica total (S_t) e a superfície específica externa (S_{ex}), que por sua vez é definida como a superfície específica dos mesoporos secundários e macroporos; sendo calculada pelo afixe da segunda faixa linear do gráfico t-plot na variação da pressão relativa entre setenta e cinco e noventa e dois centésimos (BRUNAUER S., EMMETT P. H., and TELLER E., 1938; HARKINS and JURA, 1944; LIPPENS, 1965; SAYARI, 1997).

O volume mesoporoso primário (V_{mp}) pode ser determinado a partir do intercepto da segunda faixa linear do gráfico t-plot com o eixo da ordenada, a qual proporciona o valor do volume de nitrogênio adsorvido (V_{ads1}), expresso em cm^3/g CNTP, sendo convertido para volume líquido do adsorvato (V_{liq}) contido no interior dos poros através da equação: $V_{liq} = P \cdot V_m \cdot (R \cdot T)^{-1} \cdot V_{adsn} \approx 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{adsn}$, onde P e T são a pressão e a temperatura para o nitrogênio adsorvido a $-196^\circ C$, R é a constante dos gases, V_m corresponde ao volume molar do adsorvato líquido (para o nitrogênio $V_m = 34,68 cm^3/mol$) e V_{adsn} representa o volume de nitrogênio adsorvido, para um determinado ponto, na pressão relativa (P/P^0) crescente. O modelo BET pode, quando utilizado para estruturas como MCM-41, superestimar o valor a superfície

⁴ Primários são poros existentes no interior de uma estrutura e secundários são poros formados entre as estruturas.

específica. Quando esse material é sintetizado na presença de surfactantes alquiltrimetilamônio de cadeia variável, com ampla variedade de adsorvatos (N_2 , Ar, O_2 e CO_2), em diversas temperaturas, os resultados mostram áreas específicas entre 800 (oitocentos) e 1300 (mil e trezentos) m^2/g para temperaturas negativas entre $-196^\circ C$ (cento e noventa e seis negativos) e $-78^\circ C$ (setenta e oito negativos), o que nem é tão “grande” quando comparado com MCM-48 que chega a valores oscilantes entre 1000 (mil) e 1800 (mil e oitocentos) m^2/g . A mudança do surfactante não altera a área específica e sim, altera a distribuição da variação do tamanho dos poros (BECK *et al.*,1992). A Fig. 2.13 exemplifica a determinação do volume mesoporoso primário pelo gráfico t-plot.

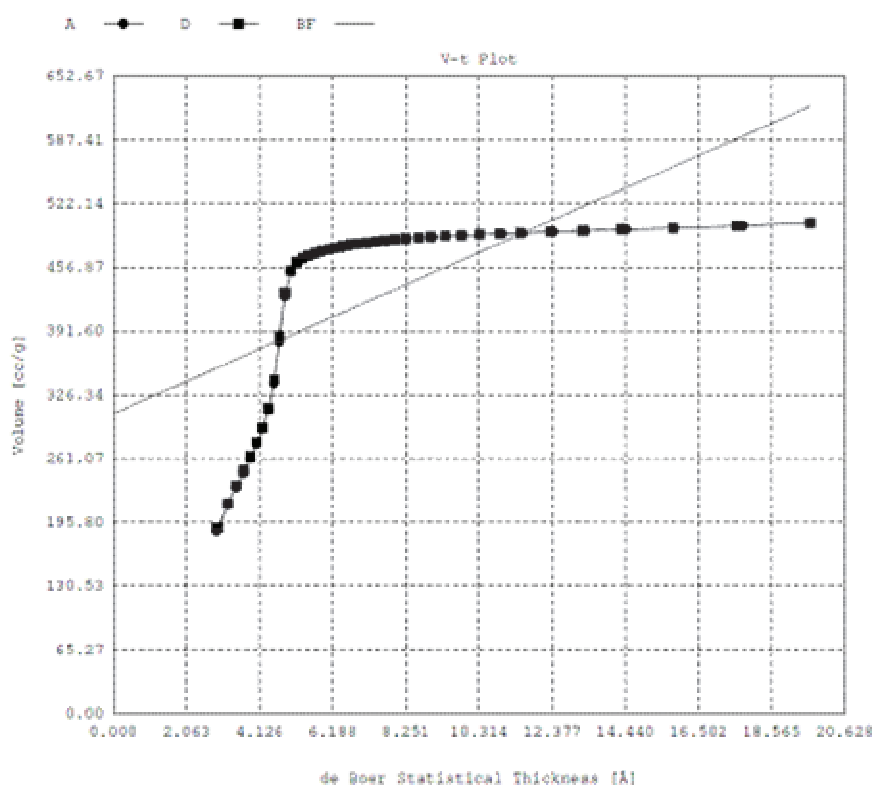


Fig. 2.13 – Exemplo de T-plot

2.1.4. Caracterização de materiais porosos por difração de raios-X (DRX)

A forma de um cristal pode fornecer valiosas informações sobre sua estrutura interna, mas a maioria das informações sobre a estrutura de materiais cristalinos vem de uma técnica chamada difração de raios-X. Como é de

conhecimento geral, qualquer tipo de radiação eletromagnética pode ser desviada por uma “grade de difração”, ou seja, uma série de objetos colocados a uma distância aproximadamente igual à do comprimento de onda de tal radiação. Como os átomos em um cristal estão espaçados a uma distância apropriada, permitindo servir como grade de difração tridimensional de raios-X, os mesmos podem ser usados no estudo de tais composições cristalinas (LAUE, 1912 *apud* RUSSEL, 1994).

Esses conceitos foram testados e verificados como reais por *Friedrich e Kinniping*, incidindo raios-X sobre um cristal de sulfato de cobre (II) pentaidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). O processo consiste na incidência de um feixe monocromático de raios-X sobre uma amostra (cristal) e no registro dos feixes emergentes, difratados. Outrora, esse registro dos feixes emergentes era feito numa espécie de filme fotográfico e, tal imagem, determinaria a posição das partículas organizadas no cristal. A difração das ondas eletromagnéticas ocorre porque os elementos de uma grade de difração absorvem a radiação e depois servem como fontes secundárias, reemitindo-as em todas as direções. No caso da difração de raios-X, estas fontes secundárias são constituídas pelos átomos ou, mais precisamente, pelos elétrons. No momento em que o cristal difrata os raios-X, as ondas eletromagnéticas reemitidas se reforçam mutuamente em algumas direções (feixes emergentes ficam em fase) e se cancelam em outras direções (feixes emergentes ficam fora de fase).

Uma parte da radiação atravessa a amostra diretamente, sem sofrer difração. (RUSSEL, 1994).

Considera-se que a difração de raios-X ocorre como se tais raios fossem refletidos pelas camadas de átomos no cristal, assim como a luz é refletida por um espelho plano. Assim sendo, existe uma relação muito simples entre a distância entre os planos das camadas de átomos no cristal (d), o comprimento de onda da radiação eletromagnética (λ) e o ângulo (θ) entre um dos raios, incidente ou emergente, e os planos dos átomos. Equacionando, tem-se: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Mesmo sabendo que o processo real da difração é mais complicado que uma simples reflexão plana, os resultados demonstram ser muito confiáveis. Segundo tal modelo, é correto afirmar que raios que emergem em fase se reforçam uns aos outros e, quando esses mesmos raios atingirem duas camadas de átomos separadas por uma distância d , serão refletidos paralelamente. Para que isso ocorra é preciso que o raio que penetra mais profundamente na amostra percorra uma

distância que corresponda a um número inteiro de comprimento de onda. Chamando essa distância de $2L$ se obtém: $n \cdot \lambda = 2L$, onde n é um número inteiro positivo geralmente igual a 1 (um). Como o ângulo incidente e o ângulo emergente tendem à igualdade, a equação pode ser tratada definitivamente como $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$. Assim sendo, diz-se que o raio difratado pode ser de primeira ordem, quando $n = 1$, de segunda ordem, quando $n = 2$, e assim por diante. Logo, para um dado valor de d , a difração de primeira ordem é aquela com menor ângulo θ (BRAGG, 1913 *apud* RUSSEL, 1994).

As diversas modificações do método original de *von Laue* são muito mais usadas que a própria técnica original. Em alguns destes métodos o cristal sofre uma rotação ou uma oscilação e os raios difratados emergem quando a condição de *Bragg* é satisfeita. Um dos métodos, o de *Debye Scherrer*, emprega uma amostra finamente triturada ao invés de um só cristal. O pó finamente triturado é colocado sobre uma fibra delgada ou num capilar feito de vidro especial, entre outros elementos de portar amostras. Como a amostra é formada de um incontável número de fragmentos cristalinos, para cada conjunto de camada de átomos tais fragmentos, em quantidade suficiente, são orientados de modo a satisfazer a condição de *Bragg*. Emerge então um raio difratado, o qual é detectado. Assim, cada linha no diagrama de pó corresponde a um diferente conjunto de camadas. Esse método é complicado quanto à interpretação quando usado com intuito de estudar a estrutura cristalina e acaba sendo mais aplicado na análise e na identificação de substâncias. Os mais diversos diagramas de pó, referentes às mais variadas substâncias são catalogados e tornam-se uma verossímil assinatura da composição referida. Hoje temos computadores que facilitam bastante tais informações convertendo o método do pó numa poderosa ferramenta de identificação (RUSSEL, 1994). Isso está representado na Fig. 2.14.

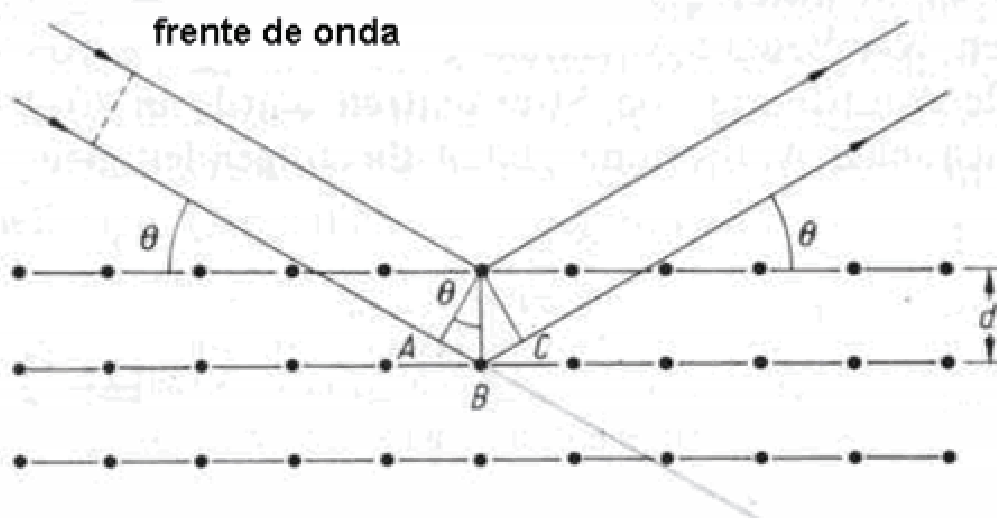


Fig. 2.14 – Difração de radiação monocromática em planos cristalográficos paralelos (Russel, 1994).

As peneiras moleculares em geral podem ser caracterizadas por difratogramas de raios-X obtidos pela difração de radiação monocromática⁵ (frequência única) em ângulos baixos. Entre elas o MCM-41 e o MCM-48. Um difratograma clássico de MCM-41, por exemplo, mostra reflexões que podem ser indexadas a uma rede hexagonal (**hk0**), representando uma simetria com grupo espacial primitivo hexagonal (**p6**) onde se observa a presença de quatro ângulos de Bragg que podem ser representados na forma simplificada pelas reflexões dos referidos planos. Também podem ser identificados difratogramas com maior número de reflexões, embora a maioria dos estudos aponte para que um só plano tenha sido determinante na evidência de uma estrutura mesoporosa MCM-41. A célula de MCM-48 é bastante complexa e apresenta uma cristalização cúbica bastante complicada que pode ser identificada em difratogramas até 10° de 2θ , situação essa também válida para demais estruturas mesoporosas citadas. Apresentando um pico característico entre 2 e 3° . Na Tab. 2.1 encontram-se as distâncias entre os planos nos respectivos sistemas cristalinos, hexagonal e cúbico, onde **a**, **b** e **c** são os comprimentos dos eixos.

⁵ O método policromático clássico de von Laue não se aplica ao estudo de mesoporos.

Tab. 2.1 – Distância entre os planos cristalográficos d_{hkl} para os sistemas cúbico e hexagonal.

Sistema Cristalino	$1/d_{hkl}^2$
Hexagonal	$\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$
Cúbico	$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$

O sistema hexagonal da MCM-41 semicristalino possui uma cela unitária bidimensional caracterizada pelo eixo a e o ângulo $\gamma = 120^\circ$ que permite somente a observação de picos correspondendo aos planos cristalográficos $hk0$. A Fig. 2.15 mostra, como exemplo, um difratograma típico de MCM-41, que foi obtido utilizando radiação Cu-K α . Os 4 picos observados neste difratograma são atribuídos, como indicado, aos planos 100 , 110 , 200 e 210 , e as respectivas distâncias entre os planos cristalográficos d_{hkl} desse exemplo, calculado com a Equação de Bragg, estão enumeradas na Tab. 2.2.

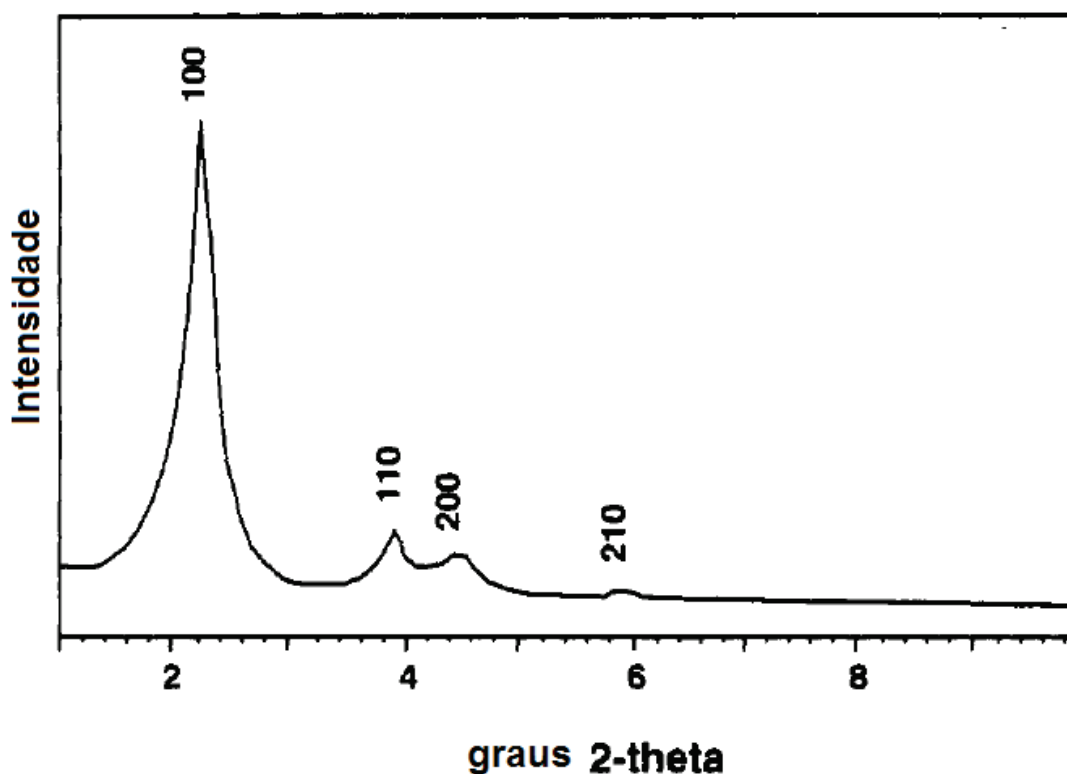


Fig. 2.15 – Difratoograma típico de sílica com estrutura MCM-41 (Beck et al, 1992)

Tab. 2.2 – Distâncias de planos cristalográficos de uma amostra MCM-41.

hkl	d_{hkl} (nm)	$h^2 + hk + k^2$	$1/d_{hkl}^2$ (nm ⁻²)
100	3,94	1	0,0644
110	2,29	3	0,1907
200	1,98	4	0,2551
210	1,49	7	0,4504

No sistema hexagonal $1/d_{hkl}^2$ é proporcional a $(h^2 + hk + k^2)$ e assim o comprimento do eixo cristalográfico a pode ser calculado através da inclinação da respectiva reta. A Fig. 2.16 mostra esta função para uma típica amostra MCM-41 e revela um valor para a inclinação, obtida por regressão linear, de 0,0641. A partir

desse valor, que corresponde a $4/(3a^2)$ se pode calcular o comprimento do eixo a , que corresponde no exemplo mostrado a 4,56 nm.

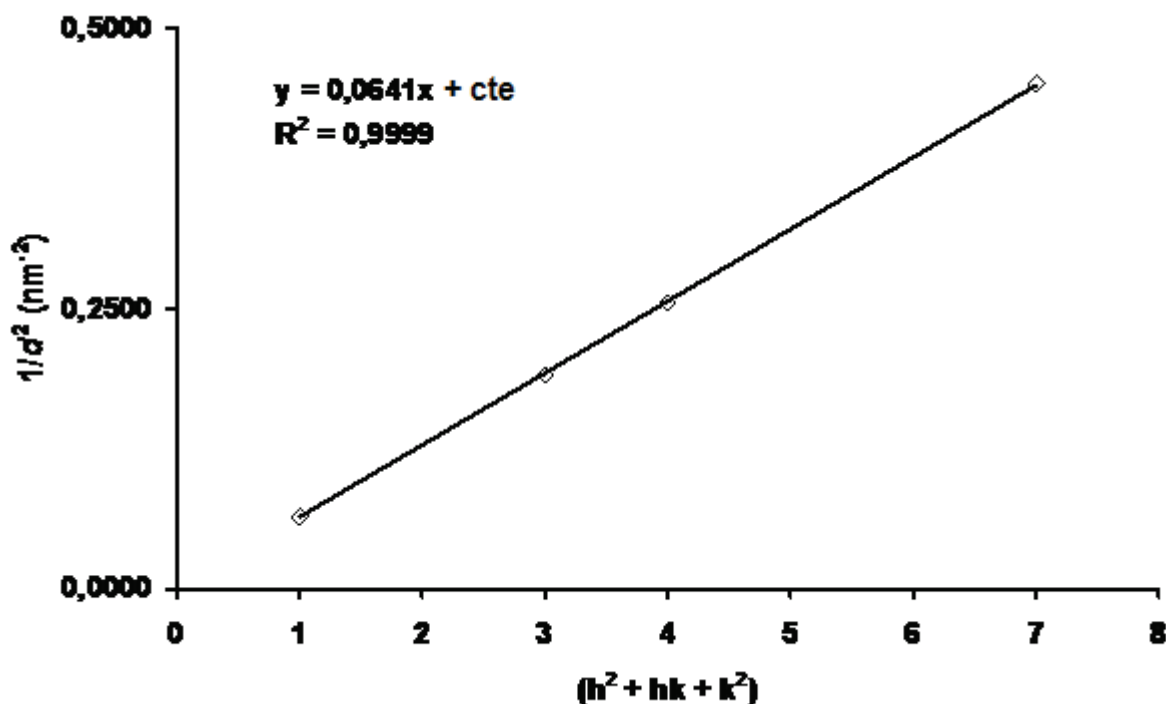


Fig. 2.16 – Determinação do parâmetro cristalográfico a no sistema hexagonal bidimensional.

Em casos de picos sobrepostos ou arranjos menos ordenados, onde o difratograma permite somente a observação do pico de maior intensidade correspondendo aos planos 100 o eixo a pode ser estimado pela equação

$$a = \sqrt{\frac{4}{3}} \cdot d_{100}, \text{ utilizando a respectiva distância } d_{100}.$$

A Fig. 2.17 apresenta o difratograma para a estrutura MCM-48. Este difratograma permite identificar os picos correspondentes aos planos cristalográficos $211/220 / 321/400/420 / 332/422/431$ do sistema cúbico.

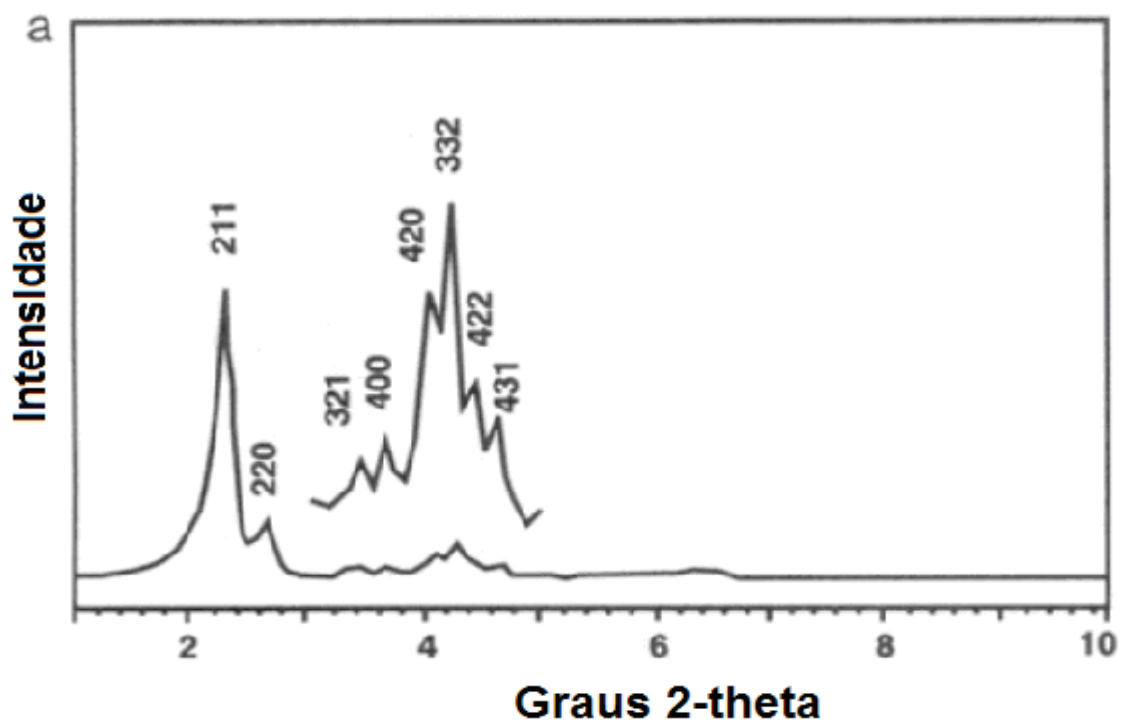


Fig. 2.17 – Difractograma típico de sílica com estrutura MCM-48 (Beck et al. 1992)

Tab. 2.3 – Exemplo de distâncias de planos cristalográficos de uma amostra mesoporosa da estrutura MCM-48.

hkl	d_{hkl} (nm)	$h^2 + k^2 + l^2$	$1/d_{hkl}^2$ (nm ⁻²)
211	3,30	6	0,0918
220	2,86	8	0,1223
321	2,17	14	0,2124
400	2,03	16	0,2427
420	1,81	20	0,3052
332	1,73	22	0,3341
422	1,65	24	0,3673
431	1,59	26	0,3956

No sistema cúbico, $1/d_{hkl}^2$ é proporcional a $(h^2 + k^2 + l^2)$. A Tab. 2.3 mostra os respectivos valores para a amostra MCM-48, ilustrados também na Fig. 2.18. A qual permite a determinação da respectiva inclinação da reta, igual a a^{-2} , por regressão linear da respectiva reta. A partir do valor obtido calcula-se para a amostra o comprimento do eixo cristalográfico a como 8,11 nm.

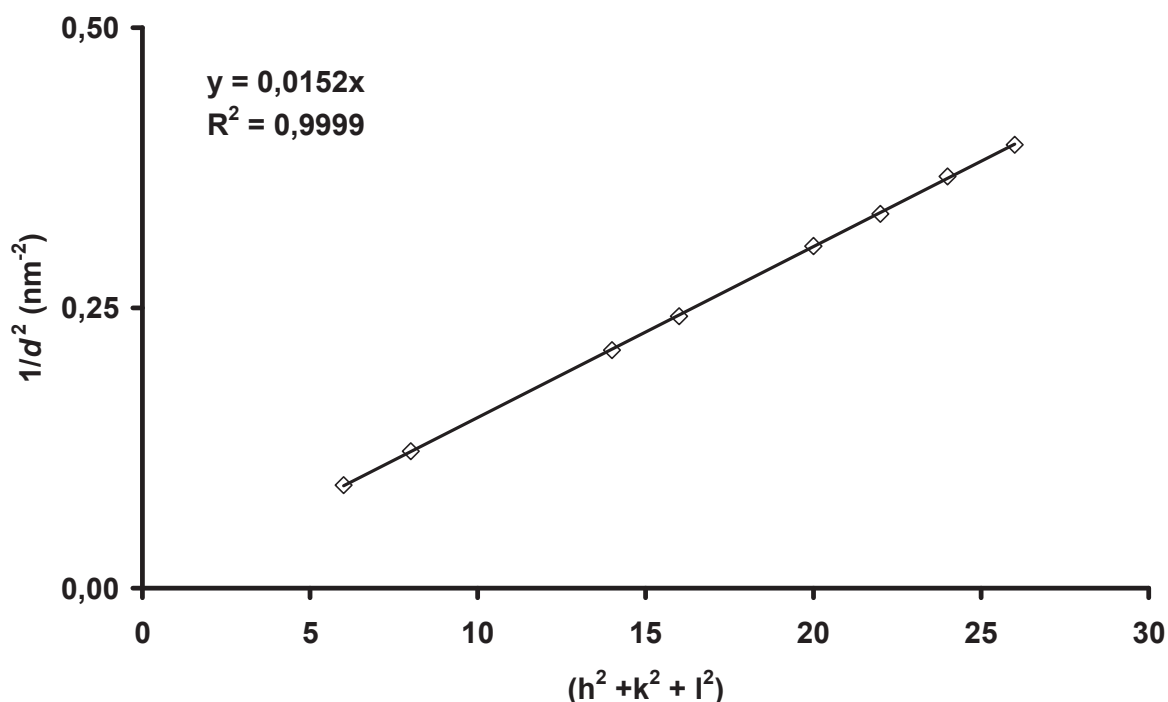


Fig. 2.18 – Determinação do parâmetro cristalográfico a no sistema cúbico de uma amostra mesoporosa.

Além da determinação da distância entre os planos cristalográficos, a difração de raios-X em alto ângulo pode fornecer informações sobre o tamanho dos cristalitos através da análise do pico de reflexão. Pela fórmula de Scherrer (Cullity, 1967) se obtém o raio dos cristais t_{cristal} como função do ângulo de reflexão θ , do comprimento de onda da radiação difratada λ e da largura a meia altura do pico β .

$$t_{\text{cristal}} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

onde:

t_{cristal} : tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração;

k : constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (geralmente se assume partículas esféricas com $k = 0,9$);

λ : comprimento de onda utilizado (usualmente Cu K α com $\lambda = 0,154$ nm);

β : largura a meia altura em radiano ($\text{rad} = \pi \cdot \text{grad}^\circ / 180^\circ$)

2.1.5. Caracterização por Granulometria

2.1.5.1. Fundamentos do espalhamento de luz

Como difração de luz entende-se a dispersão de radiação eletromagnética na região do visível e sua propagação em diversas direções espaciais. Difração de luz é observada em átomos, moléculas ou partículas pequenas (colóides, aerossóis, entre outros). Dependendo do comprimento de onda da radiação incidente λ e da extensão dos centros de difração x , a difração é resultado de diversos processos.

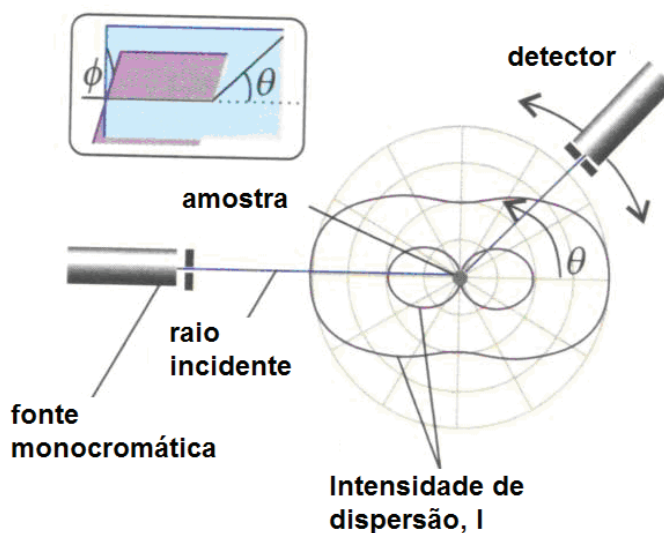


Fig. 2.19 – Difração de Rayleigh: Intensidade da luz difratada como função do ângulo de difração (ATKINS 2006, p. 657).

Difração de **Rayleigh** é observada para centros de difração menores que o comprimento de onda da radiação incidente ($x < \lambda$). Neste caso não há mudança do comprimento de onda e a intensidade da luz difratada é proporcional a λ^{-4} , à massa molecular da partícula e, como mostra Fig. 2.19, ao ângulo de difração.

Para soluções diluídas e luz polarizada a razão de **Rayleigh** R_θ , dada na equação:

$$R_{\theta} = \frac{I}{I_0} \times \frac{r^2}{\sin^2 \phi}$$

é usada como medida para intensidade da luz difratada no ângulo de difração θ . Onde: I e I_0 são as intensidades das luzes, difratada e incidente, respectivamente; r é a distância entre a amostra e o detector; ϕ é o ângulo entre o plano de polarização do raio incidente e o plano definido pelo raio incidente e difratado.

A razão de *Rayleigh* é proporcional à concentração c , ao peso molecular M da molécula e a um fator de contraste K dado na equação:

$$K = \frac{4\pi^2 n_{r,0}^2 V (dn_r / dc_P)^2}{\lambda^4 N_A}$$

onde $n_{r,0}$ é o índice de refração do solvente puro e (dn/dc_P) é na mudança do índice de refração da solução com a concentração, V é o volume da amostra e N_A a constante de Avogadro.

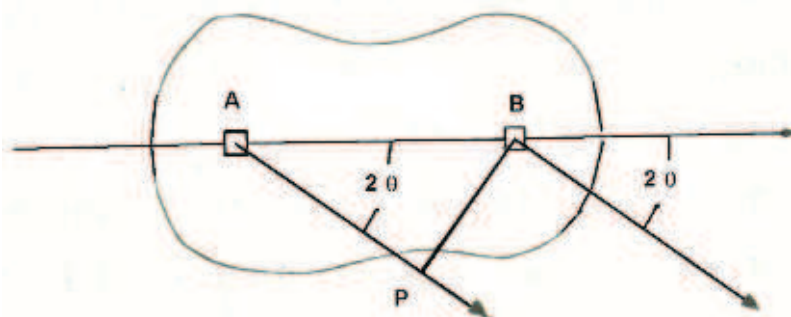


Fig. 2.20 – Esquematização da interferência intramolecular na difração de luz (Fischer 1982).

Difração de **Mie** é observada para centros de difração com extensão maior ou igual ao comprimento de onda da luz incidente ($x \geq \lambda$). Neste caso, as ondas de difração podem-se extinguir devido à interferências. A razão simplificada dessa interferência intramolecular é esquematizada na Fig. 2.20.

A distância de dois elétrons A e B na molécula (partícula) é $\lambda/4$ e, neste caso, a diferença Δ no caminho percorrido pelos raios de difração é igual $\Delta = \lambda/4$ –

$\lambda/4 \cdot \cos 2\theta$. Assim, Δ na direção do raio incidente ($2\theta = 0^\circ$) é $\lambda/4 - \lambda/4 = 0$, resultando na amplificação da intensidade, enquanto na direção inversa ($2\theta = 180^\circ$) $\Delta = \lambda/4 + \lambda/4 = \lambda/2$, resultando na extinção dos raios de difração.

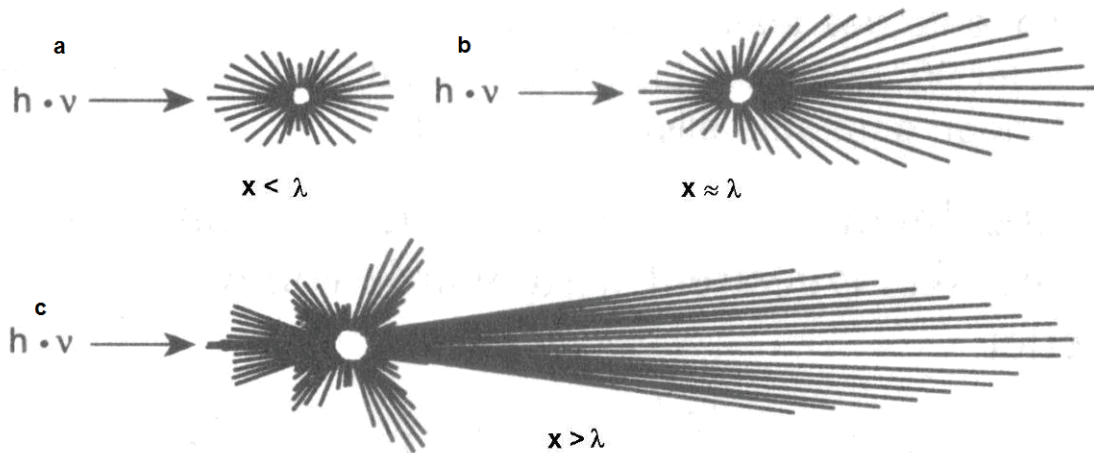


Fig. 2.21 – Distribuição típica da intensidade da luz difratada para: (a) difração de Rayleigh e (b e c) de Mie como função da razão λ e x (Falbe 1996 – 1999, p. 2404).

A intensidade como função do ângulo de difração, observado tipicamente para difração de Rayleigh e de Mie é ilustrado na Fig. 2.21. Neste caso a razão de Rayleigh contém um fator de estrutura P_θ adicional, que pode ser estimado pela equação

$$P_\theta \approx 1 - \frac{16\pi^2 R_g^2 \sin^2 \frac{1}{2} \theta}{3\lambda^2},$$

expressando a dependência do ângulo de difração de 2θ . Nesta Equação R_g representa o raio de giração, correspondendo ao raio de uma esfera oca (vide Fig. 2.22, b) com massa e momento de inércia igual à partícula difratando (vide Fig. 2.22, a), como mostrado, se R_g é pequeno em relação ao λ o fator de estrutura se aproxima 1 e se observa difração de Rayleigh.

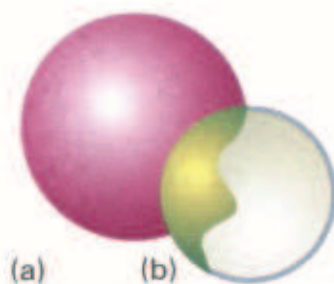


Fig. 2.22 – Partícula esférica (a) e esfera oca correspondendo ao raio R_g (Atkins 2006, p. 658).

2.1.5.2. Granulometria a laser

O granulômetro a laser é um equipamento desenvolvido para fazer a análise granulométrica de forma digital, usando o laser como ferramenta para a análise de amostras. Com isso se tem um maior ganho de tempo, bem como da precisão da análise. O equipamento realiza o processo de determinação da fração granulométrica do material, similarmente à máquina de peneiramento em série, que se utiliza de conjuntos de peneiras seqüenciadas, fracionando os diferentes diâmetros dos grãos por meio de vibração. O processo ocorre de forma relativamente simples: o laser atravessa a amostra dispersa por ultra-som e atinge sensores eletrônicos do aparelho. As medidas de transmitância do laser são tratadas pelo computador acoplado, o qual gera gráficos e histogramas adequados (CILAS Corp[®], 2007; SKOOG, 2008).

Cada amostra deve ser inserida no granulômetro a laser, em um compartimento adequado, e inicia-se o processo de funcionamento do equipamento. Tal funcionamento é gerenciado por computador e, em linhas gerais, de forma automatizada. O aparelho deve avaliar a qualidade da água usada na dispersão da amostra, ou seja, se não há dejetos, pois toda e qualquer impureza na água acarretará em um resultado analítico duvidoso. A confirmação positiva se dá quando a prova em branco (apenas água) estiver sem partículas mensuráveis no equipamento, daí então se pode inserir a amostra no cilindro, onde a mesma será submetida a 60'' (sessenta segundos) de ultra-som com objetivo de desagregar efetivamente todo e qualquer grão. Automaticamente, todo o restante das atividades será comandado via computador, será acionada a bomba peristáltica, a qual irá conduzir a amostra para uma célula de quartzo. Em seguida, a mesma amostra

sofrerá o bombardeamento constante do laser, exibindo dados como concentrações e medidas de variações do laser, referentes ao sedimento no instante da análise.

As medidas de variações servem para informar se há um excesso ou uma falta de material (amostra), ou mesmo se a célula de quartzo encontra-se com impurezas. Todo o processamento é exibido no computador na forma de tabelas com concentrações, diâmetros e gráficos (Histogramas) do analito em questão (CILAS Corp[®], 2007; SKOOG, 2008).

2.2. Inoculação do metal catalisador no suporte poroso

A inoculação do metal catalisador na estrutura mesoporosa pode ser feita de diversas maneiras, em geral dissolve-se um sal cujo ânion sofra fácil decomposição térmica (acetato ou nitrato) e o cátion seja do metal desejado (Co, Fe, Ni ou Ru) em metanol ou etanol (sob agitação mecânica ou ultra-som). Posteriormente, esse preparado é seco e calcinado e, posteriormente, esfriados a seco. Com o pó formado são feitos, via prensagem, os *pellets* do catalisador (HUA *et al.*, 2006; KHODAKOU *et al.*, 2002; HUALAN *et al.*, 2006; OHTSUKA *et al.*, 2003; MARTINEZ *et al.*, 2003).

2.3. Caracterização do catalisador suportado por EDX

Para a caracterização do catalisador, com o metal já inoculado sobre o suporte poroso, utilizavam-se as mesmas medidas de superfície e volume em adsorção e dessorção de gás (isotermas de Langmuir, BET, BJH, entre outras), difração de raios X (DRX) pelo método do pó, redução e dessorção em temperatura programada (TPR/TPD)⁶ e granulometria, já aplicadas para o suporte sem o metal.

Adicionalmente utilizou-se a fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDX) para determinar a quantidade de metal incorporado ao suporte. (HUA *et al.*, 2006; KHODAKOU *et al.*, 2002; HUALAN *et al.*, 2006; OHTSUKA *et al.*, 2003; MARTINEZ *et al.*, 2003).

⁶ Esse método não consta do método aplicado nessa dissertação e serve de sugestão para trabalhos futuros com as amostras geradas.

A fluorescência de raios-X (XRF) utiliza sinais de raios-X para excitar uma amostra desconhecida. Os elementos individuais presentes na amostra emitem seus raios-X característicos (fluorescentes). O EDX detecta estes raios-X (energia dispersiva) e, qualitativamente, determina quais elementos estão presentes no material. O EDX é um sistema XRF de energia dispersiva, conhecido como EDS. Isto significa que os raios-X são detectados através de um detector (semicondutor), o qual permite análises simultâneas multi-elementares, possibilitando uma análise extremamente rápida mesmo na faixa de ppm.

Devido à pequena distância entre a amostra e o detector do equipamento utilizado, análises ao ar são possíveis. Desta forma, a grande maioria das amostras pode ser medida sem a necessidade de vácuo. Além disto, mesmo os elementos leves, até o carbono, os quais são difíceis de ser analisados através de instrumentos convencionais de energia dispersiva, podem ser identificados com os atuais equipamentos de EDX. Essa análise identifica e quantifica a composição da superfície de um material com velocidade e precisão, tornando-se uma excelente ferramenta para estudar os catalisadores suportados sobre mesoporos e óxidos metálicos, neste trabalho referidos. Além disso, o equipamento para EDX utilizado possui em sua configuração básica um *software* de identificação de espectros, o qual, operando em conjunto com a análise quantitativa, reduz sensivelmente a necessidade da utilização de padrões. (EDX-720[®]; 2007; PARSONS *et al.*, 1972; SKOOG, 2008).

2.4. Síntese Fischer-Tropsch

2.4.1. Ocorrência e Etapas

A síntese de Fischer-Tropsch (FTS) é um processo de conversão catalítica onde o chamado gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), transforma-se em hidrocarbonetos (C_nH_(2n+2)) de cadeias longas. Esse produto, uma espécie de petróleo sintético ou reconstituído, após sofrer um refino origina gases combustíveis, gasolina, diesel, querosene, óleos lubrificantes e, em menores proporções, algumas olefinas (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

A FTS ocorre em duas (2) ou três (3) etapas fundamentais, são elas: geração do gás de síntese, conversão do gás de síntese e, dependendo do caso, hidroprocessamento (DRY, 2002; PUC-RJ,2000).

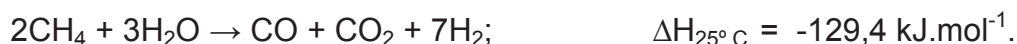
2.4.2. Geração do Gás de Síntese

2.4.2.1. Processos utilizados na geração do gás de síntese a partir de metano

Resume-se ao método aplicado para que, principalmente, o metano (CH₄) do gás natural seja convertido em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). Existem cinco (5) maneiras de converter o gás natural em gás de síntese, cada qual com suas vantagens e desvantagens. São elas: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma combinada ou em dois estágios e reforma a seco (PUC-RJ, 2000).

2.4.2.2. Reforma a vapor

Esse é o método mais tradicional de reforma do gás natural em gás de síntese. Apresenta a vantagem de não exigir uma planta de oxigênio, porém apresenta muitas desvantagens como: exige uma planta industrial com custo mais elevado que as aplicadas em oxidação parcial e na reforma autotérmica, gera uma razão muito elevada entre hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO > 4), ocorre em temperaturas abaixo de novecentos graus Celsius (900°C) obtendo uma baixa taxa de conversão do metano (CH₄) e, além disso, apresenta um elevado consumo de água (H₂O) devido à planta de vapor. A reação pode ser ilustrada pela equação abaixo, a qual expressa uma possível relação de 1:1 CO:CO₂ que pode variar de acordo com as condições impostas ao processo.

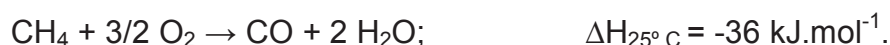


A elevada razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO > 4) poderia diminuir perante uma reciclagem de dióxido de carbono (CO₂) – a qual aumentaria o percentual de monóxido de carbono (CO) no gás reformado – e uma retirada de hidrogênio (H₂) através de membranas. A taxa de conversão do metano

(CH₄) pode ser melhorada perante uma diminuição da pressão do vapor aplicado à reforma (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

2.4.2.3. Oxidação Parcial

Método mais moderno que a reforma a vapor, apresenta as vantagens de um uso praticamente nulo de vapor de água e de uma razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (H₂/CO > 2) bem próxima do ideal devido à reação entre o metano (CH₄) e o oxigênio (O₂) gerando monóxido de carbono (CO) e água (H₂O), a qual ocorre com uma entalpia negativa, a vinte e cinco graus Celsius (25°C), de trinta e seis quilo joules por mol de metano ($\Delta H_{25^\circ \text{C}} = -36 \text{ kJ.mol}^{-1}$), segundo a equação abaixo:



Em contrapartida esse método apresenta diversas desvantagens, como: a operação ocorre sem catalisador e a mil e quatrocentos graus Celsius (1400° C) gerando excesso de fuligem (C), de amônia (NH₃) e de cianeto de hidrogênio (HCN), o que exige um processo extra de limpeza e armazenagem. Além disso se observa um elevado consumo de oxigênio (O₂) e a ausência da troca água-gás (*shift*) – o que não facilita a reciclagem do metano (CH₄) produzido pela FTS sem que antes ocorra uma remoção de dióxido de carbono (CO₂). Esse método de reforma seria otimizado com uso de processo catalisado e pela retirada de gás carbônico (CO₂), o qual surge da oxidação do metano presente no GNV usado ou é gerado pela oxidação do próprio metano (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

2.4.2.4. Reforma Autotérmica

A reforma autotérmica pode ser considerada a evolução da oxidação parcial e é bem representada pela equação do item anterior. Em decorrência do uso do processo catalisado⁷, de operação em condição branda de temperatura - em torno de mil graus Celsius (1000° C) - e uso de uma boa relação entre vapor (*steam*) e

⁷ Os catalisadores utilizados são heterogêneos e, geralmente, suportados sobre zeólitas similares às aplicadas em craqueamento.

carbono ($S/C > 1,3$) gera um gás de síntese sem fuligem (C) e com reduzidas concentrações de cianeto de hidrogênio (HCN) e amônia (NH_3), compostos nitrogenados oriundos da própria diluição de GNV usado em nitrogênio (N_2). Uma pequena desvantagem seria a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono no gás de síntese gerado ($H_2/CO > 2,5$), a qual está um pouco acima do desejado. Esse processo poderia ser otimizado pelo controle da razão entre hidrogênio e monóxido de carbono (H_2/CO), feita pela redução da razão entre o vapor e o carbono (S/C) e com a reciclagem de dióxido de carbono (CO_2) no reformador (PUC-RJ, 2000).

2.4.2.5. Reforma Combinada

A reforma combinada surge da união entre os processos de reforma a vapor e de reforma autotérmica, angariando vantagens de ambas. É naturalmente mais barata que a reforma a vapor e pode ser mais barata que a reforma autotérmica, dependendo da qualidade e do custo do gás natural adquirido. Pode ser representada pelas equações dos itens anteriores (PUC-RJ, 2000).

2.4.2.6. Reforma a Seco

A reforma a seco ocorre segundo a reação em equilíbrio entre o metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) para formar monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). Tal reação possui uma entalpia padrão, a vinte e cinco graus Celsius, de duzentos e quarenta e sete quilo joules por mol de metano ($\Delta H_{25^\circ C} = 247 \text{ kJ.mol}^{-1}$), abaixo equacionada:



Esse processo diminui a geração de dióxido de carbono (CO_2), o que é uma considerável vantagem. Porém acaba por apresentar uma desvantagem que consiste na formação de carbono (coque), devido ao craqueamento (*cracking*) do metano (CH_4) e do desproporcionamento do monóxido de carbono (CO). O gás de síntese gerado possui uma razão entre hidrogênio e monóxido de carbono ($H_2/CO \approx 1$), muito baixa para uma FTS, porém aplicável em outros processos como:

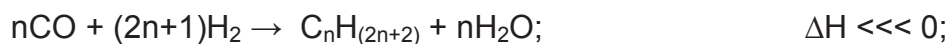
hidroformilação, síntese de éter dimetílico e síntese de ácido acético (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

2.4.3. Conversão do Gás de Síntese

2.4.3.1. Reações observadas na conversão do gás de síntese

Nessa fase ocorre a FTS propriamente dita, uma conversão catalítica do gás de síntese em hidrocarbonetos de cadeia maior. Durante a reação ocorre a redução do monóxido de carbono (CO) pelo hidrogênio (H₂), com concomitante formação de água (H₂O). Sendo esse último composto um tanto inconveniente à produção de hidrocarbonetos, pois gera uma reação secundária. A qual seqüestra monóxido de carbono (CO), que reage com a água (H₂O) formando dióxido de carbono (CO₂) e hidrogênio (H₂). As duas reações citadas estão respectivamente equacionadas abaixo:

a) Reação principal:



b) Reação secundária (indesejada):



(DRY, 2002; PUC-RJ, 2000; HUA *et al.*, 2006).

Essa reação secundária indesejável remonta apenas, no máximo, quatro por cento (4%) do rendimento total, como fica evidenciado pelos dados da Tab. 2.4 (HUA *et al.*, 2006).

Tab. 2.4 – Resultados de Catálise FTS com catalisadores Co/MCM-48

Catalisador	X _{Co} % ^a	S _{CO₂} % ^b	Seletividade dos Hidrocarbonetos (Cmol%)				
			C1	C2	C3	C4	C5+
5% _m Co/M	1,5	3,96	23,84	3,68	4,72	3,92	59,88
10% _m Co/M	27,1	1,36	18,82	1,14	2,54	1,9	74,23
15% _m Co/M	25,8	1,44	17,79	1,13	2,79	2,07	74,78

Os catalisadores estavam reduzidos em um fluxo de H₂ à 723 K por 12 h antes da FTS. Condições de Reação: H₂/CO = 2, velocidade espacial do Gás de Síntese 2SLg⁻¹h⁻¹(273 K, 0,1 MPa), temperatura 503 K, pressão 10 bar;^a conversão de CO.^b seletividade de CO₂; Adaptado da Fonte: HUA et al., 2006.

Como a reação principal é muito exotérmica, pode ocorrer depósito de fuligem nos “*pellets*” diminuindo a eficiência do catalisador ou, até mesmo, uma desativação do catalisador. Esse risco exige um projeto de engenharia que obtenha máximo aproveitamento térmico do equipamento (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

Existem duas maneiras de executar a conversão catalítica do gás de síntese: em baixas temperaturas e em altas temperaturas.

2.4.3.2. Conversão de gás de síntese em baixas temperaturas

Ocorre com produção de ceras (parafinas lineares e baixas concentrações de olefinas e compostos oxigenados). Para execução da FTS em baixas temperaturas tem-se uma razão ideal, entre hidrogênio e monóxido de carbono, relativamente baixa (H₂/CO = 1,7).

O **hidropocessamento** consiste no tratamento dos produtos gerados na síntese em baixas temperaturas. Isso é feito com o craqueamento (*cracking*) da cera e com a hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados. O resultado do hidropocessamento é a produção de diesel e nafta (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000; HUA et al., 2006).

2.4.3.3. Conversão de gás de síntese em altas temperaturas

Ocorre com produção de gasolina e α -olefinas, estas últimas em baixas concentrações. Sua execução não é seguida por etapa de hidroprocessamento e exige uma razão ideal, entre hidrogênio e monóxido de carbono, relativamente alta ($H_2/CO = 2,15$) (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000).

Na Fig. 2.23 encontra-se um esquema simplificado para uma usina de processamento de hidrocarbonetos por FTS.

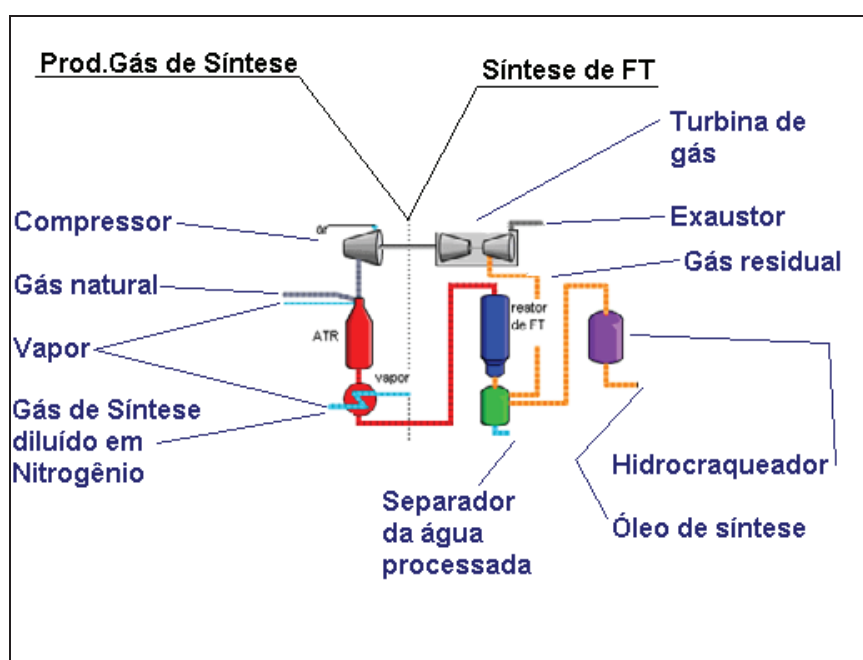


Fig. 2.23 – Esquema simplificado de uma usina de processamento de hidrocarbonetos por FTS. (Fonte: PUC-RJ, 2000).

2.5. Mecanismo da síntese Fischer – Tropsch

2.5.1. Possíveis Mecanismos Químicos da FTS

A FTS é uma polimerização que forma produtos com massas molares diferentes. Estudos revelam que há uma distribuição que determina a relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma grande seletividade, de gases até ceras. Essa distribuição é reconhecida pela sigla ASF (Anderson; Schultz; Flory) (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000; Hua *et al.*, 2006; R.B.Anderson, 1984).

Apesar de ser conhecida há aproximadamente setenta anos, a FTS ainda não possui um mecanismo totalmente esclarecido. Ao invés disso, existem evidências sobre três possíveis mecanismos: mecanismo do carbeno, mecanismo do hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de CO (PUC-RJ2000).

2.5.2. Mecanismo do Carbeno

“No mecanismo de carbeno são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH_x adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C_xH_y adsorvida. [...] a espécie de metileno (CH_2 adsorvido) é o intermediário chave do mecanismo.

O mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926, e na sua proposta a síntese procede via hidrogenação de carbetos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam a espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação.

Há um número vasto de estudos que suportam o mecanismo de carbeno e este é, freqüentemente, o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda, e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.” (PUC-RJ, 2000).

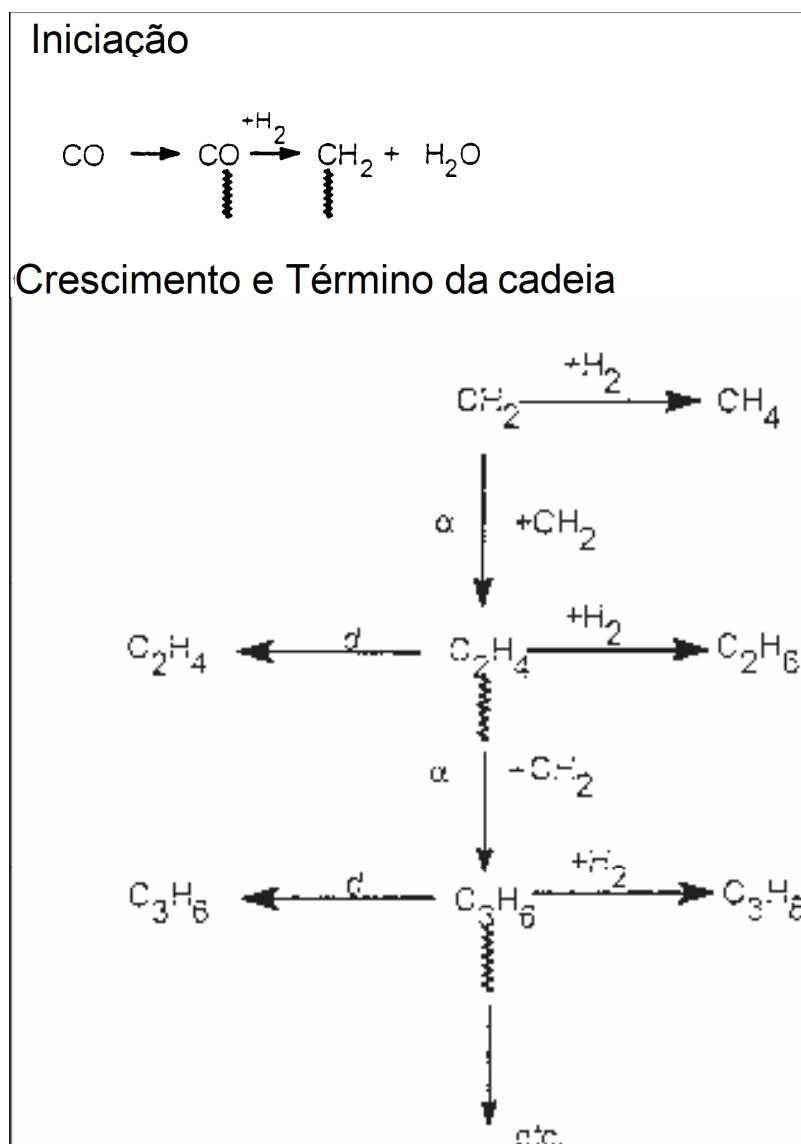


Fig. 2. 24 – Esquema simplificado do mecanismo do carbeno (Fonte: DRY, 2002).

Na Fig. 2. 24 encontra-se uma esquematização do mecanismo do carbeno⁸, o qual ainda é o mais aceito para explicar o crescimento das cadeias parafínicas e olefínicas durante uma FTS. Tal aceitação sustenta-se nas inúmeras pesquisas com traçadores de carbono, adição de moléculas sonda, análises de espécies superficiais e uso de olefinas adicionadas ao metano na reação (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000; R.B.Anderson, 1984).

Infelizmente o mecanismo do carbeno só vislumbra a possibilidade de produção de hidrocarbonetos. Isso contrasta com a realidade do processo, a qual demonstra a produção, mesmo que em percentual reduzido, de cadeias oxigenadas

⁸ As ligações hachuradas se fazem com o catalisador.

como alcoóis e aldeídos. Essa situação motivou novos estudos, os quais tratam da busca, identificação e modelagem de outros mecanismos que expliquem melhor a FTS.

2.5.3. Mecanismo do Hidroxicarbeno

“No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno (CHOH) adsorvidas com a eliminação de água. [...] as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de alcoóis por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio. A base para o mecanismo está na observação de que a coalimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes alcoóis no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses alcoóis e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo O. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.” (PUC-RJ, 2000).

Na Fig. 2.25 encontra-se uma esquematização do mecanismo do hidroxicarbeno, onde se pode observar o crescimento da cadeia de hidrocarboneto através da reação de condensação de dois hidroxicarbenos adsorvidos à superfície do catalisador (em amarelo) e a liberação de água. A hidrogenação parcial de monóxido de carbono (CO) adsorvido explica a formação de álcoois e aldeídos por dessorção, e de hidrocarbonetos por eliminação do grupo hidroxila (OH) com hidrogênio (H). Em contrapartida existem dois aspectos negativos no mecanismo, um de ordem prática e outro de ordem teórica, respectivamente: não há evidência experimental de crescimento da cadeia via intermediários oxigenados e a formação de ligações “C-C” entre intermediários hidroxicarbenos, ambos eletrófilos, é pouco provável.

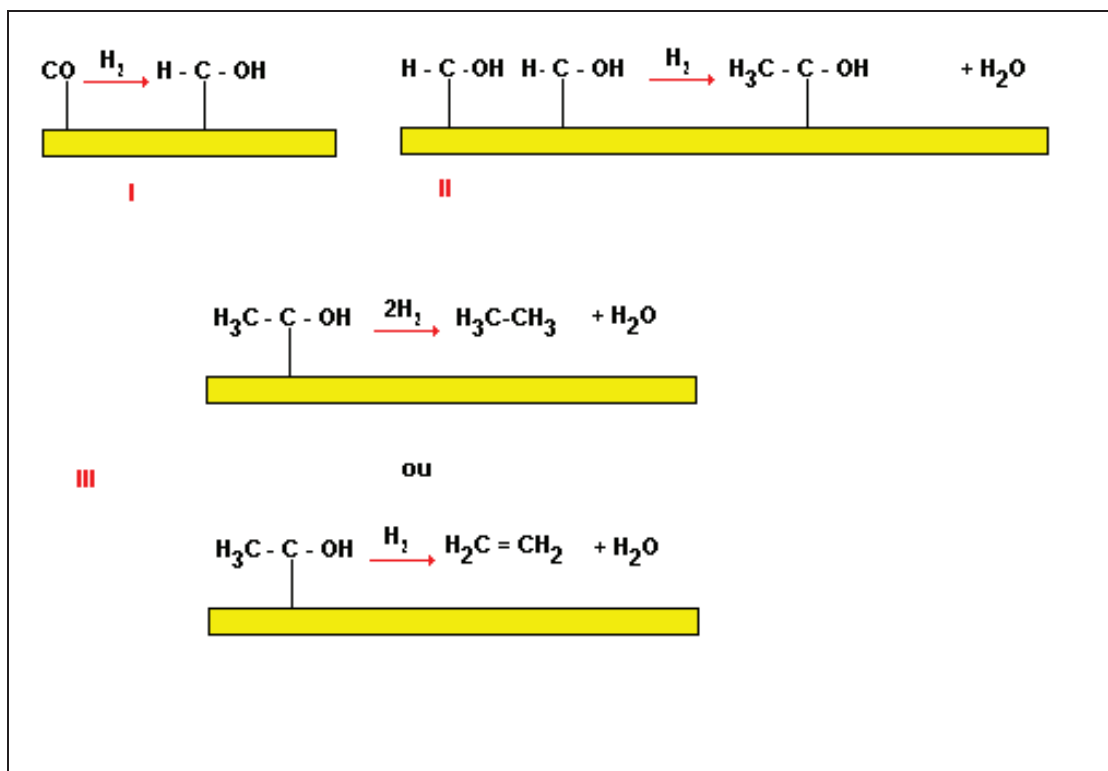


Fig. 2.25 – Esquema simplificado do mecanismo do hidroxicarbeno. (Fonte: Própria, 2007).

2.5.4. Mecanismo de Inserção do Monóxido de Carbono (CO)

“No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de alcoóis, aldeídos e hidrocarbonetos. [...] a espécie carbonil é o intermediário chave. Este mecanismo de inserção de CO foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch. Realmente, a inserção de CO em um complexo metal-alquila é freqüentemente observada com complexos de Fe e complexos de Ru. [...]. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese de Fischer-Tropsch [...]” (PUC-RJ, 2000).

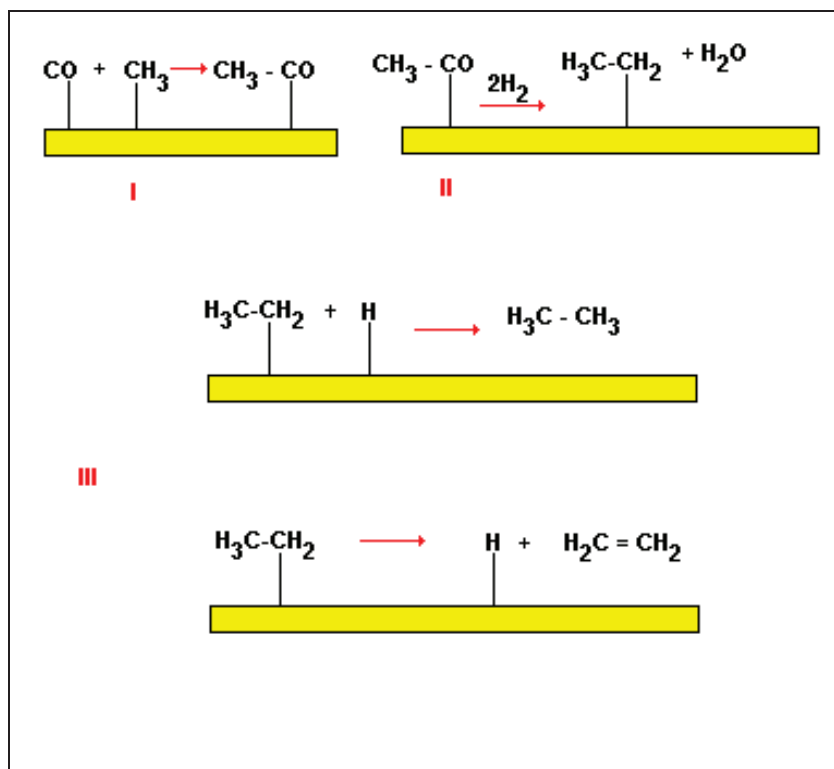


Fig. 2.26 – Esquema simplificado do mecanismo de inserção de monóxido de carbono (Fonte: Própria, 2007).

Na Fig. 2.26 encontra-se uma esquematização do mecanismo de inserção do monóxido de carbono (CO), onde se observa que o processo inicia pela inserção do intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para acoplar “C-C”, as espécies resultantes são hidrogenadas à cadeia alquila. (PILTCHER e SCHULTZ, 1970). Esse mecanismo é baseado no estudo de complexos organometálicos e explicaria a formação de alcoóis, aldeídos e hidrocarbonetos. Porém não há demonstração experimental que esse mecanismo seja o que realmente ocorre na FTS. (DRY, 2002; PUC-RJ, 2000; R.B.Anderson, 1984). Além disso, o mecanismo do carbeno, que também possui base na teoria dos complexos metálicos, está sustentado por um número muito maior de evidências experimentais (DRY, 2002; R.B.Anderson, 1984).

2.5.5. Limitação do comprimento da cadeia do hidrocarboneto gerado

Pensando na distribuição ASF, que trata da relação entre o rendimento do produto e o comprimento das cadeias formadas, pode-se obter certo controle sobre essa seletividade - inerente à FTS. Podendo-se, inclusive, direcionar a síntese para

um produto de maior interesse, o qual vai de gases até ceras. Isso pode ser feito pela limitação do espaço físico onde as cadeias se desenvolvem. Em outras palavras, as cadeias se desenvolvem nos poros da estrutura sólida do catalisador usado na FTS. Assim sendo, quanto menor o diâmetro médio dos poros do catalisador, menor o comprimento das cadeias geradas na síntese. Dessa forma fica limitada a produção de ceras e aumentada a produção dos tão desejados hidrocarbonetos líquidos. Isso pode ser feito com a manipulação da estrutura geométrica dos poros do suporte do catalisador utilizado na síntese, o que pode exigir utilização de materiais nanoestruturados, naturais ou sintéticos. (HUA *et al.*, 2006; ZHONG *et al.*, 2005; YASUO *et al.*, 2004).

2.6. Operação da FTS

Apesar do fato de que essa etapa não foi realizada neste trabalho, sua presença no capítulo em questão (Revisão Bibliográfica) tem a importante função de demonstrar possibilidades de aplicação dos catalisadores produzidos para FTS.

Os *pellets* são introduzidos num reator de quartzo (escala laboratorial) ou em reator especial para FTS (escala industrial). As condições operacionais de tais reatores são temperaturas na ordem de 170 a 200 °C e pressões em torno de 1MPa. O reator é equipado com manta térmica (temperatura em torno de 350 °C) para evitar a condensação de parafinas de alto peso molecular nos *pellets* do catalisador. Tal condensação entope os *pellets* tirando eficiência ou entupindo o reator, o que é indesejável e, até mesmo, perigoso (DRY, 2002; PUC-RJ: Síntese de Hidrocarbonetos por Redução Catalítica. Certificação Digital nº: 002493/CA; R.B.Anderson, 1984). A Fig. 2.27 mostra um esquema simplificado de reator para FTS em escala industrial de produção e, a Fig. 2.28 mostra um esquema para experimentos laboratoriais de FTS.

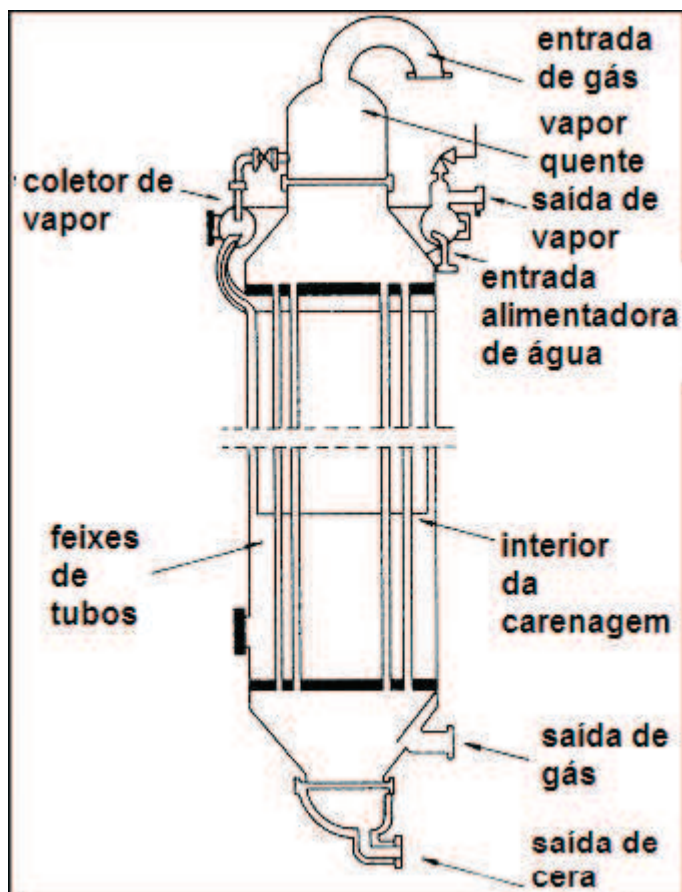


Fig. 2.27 – Esquema simplificado de Reator para FTS (Fonte: DRY, 2002).

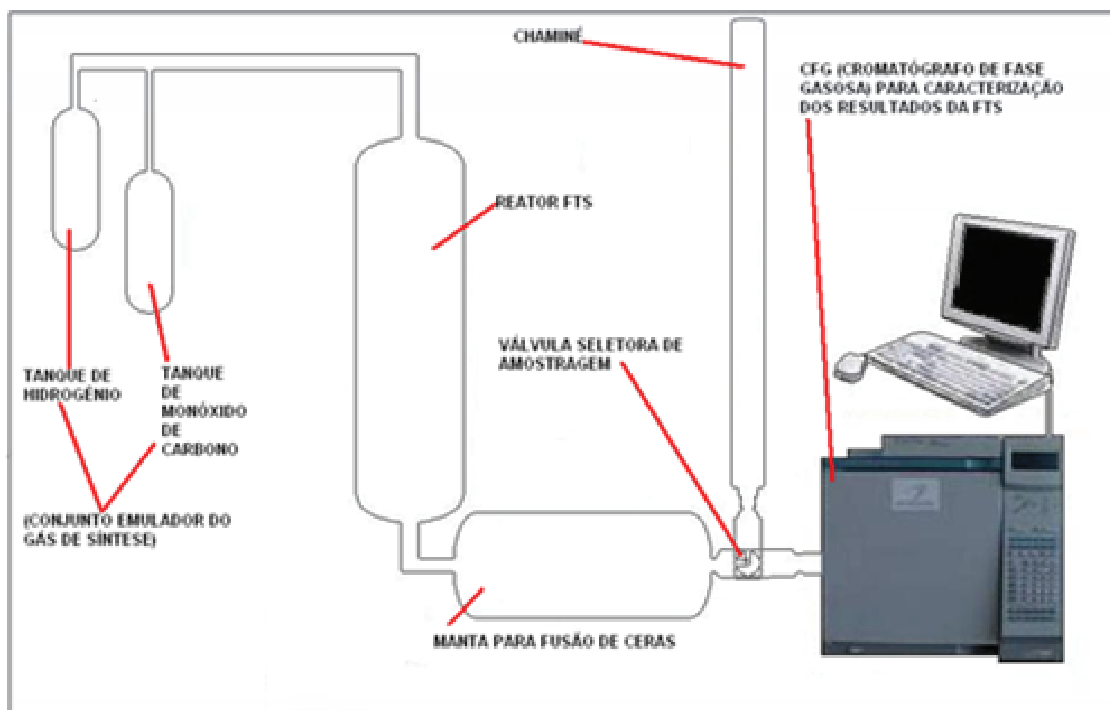


Fig. 2.28 – Esquema simplificado para FTS em laboratório (Fonte: própria).

Os resultados da cromatografia de fase gasosa incluem grande número de hidrocarbonetos alifáticos, cujos tamanhos de cadeias carbônicas derivam do espaço livre nos mesoporos e, do percentual de metal catalisador inserido nos mesmos (DUNN, 2004). Um bom exemplo de resultados obtidos com esse tipo de amostragem está na Fig. 2.29, onde fica claro que um teor de 15% de cobalto suportado leva à produção de uma maior taxa de hidrocarbonetos com cadeia entre 5 e 10 carbonos – zona de maior interesse.

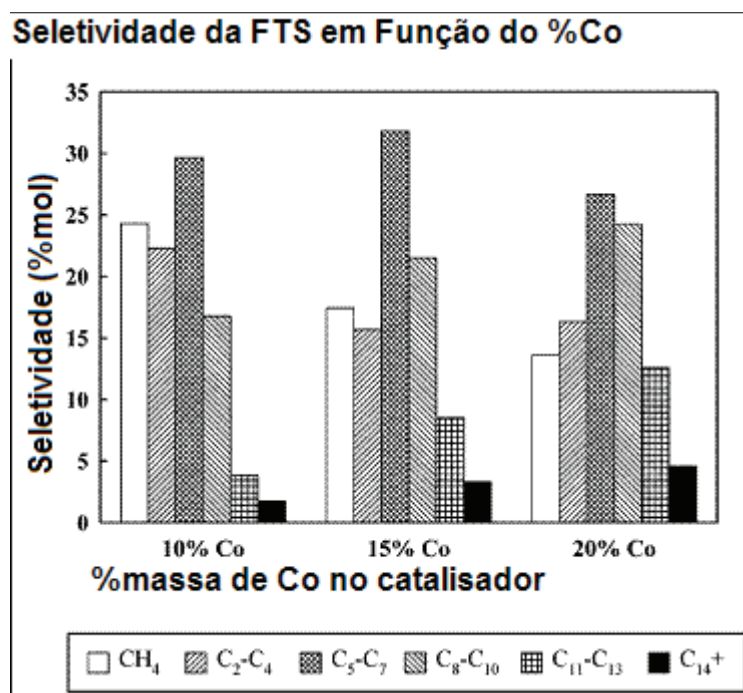


Fig. 2.29 – Distribuição do tamanho das cadeias alifáticas em função do teor de cobalto (Co) no catalisador suportado (Fonte: DUNN, 2004).

O aqui explanado sobre FTS não tem como função servir de base de engenharia para tal aplicação industrial, todavia se faz inestimável para o entendimento da aplicabilidade dos materiais estudados nesse trabalho e das possibilidades futuras para aplicação dos mesmos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese das esferas de sílica

Os precursores utilizados na síntese de estruturas mesoporosas (similares a MCM-41 e MCM-48), na forma de esferas de sílica, consistiram de hidróxido de amônio concentrado (Amônia, Synth), água destilada, brometos de alquiltrimetilamônio (CnTMABr, Synth) – onde o radical alquil pode ser hexa, tetra ou dodecil –, etanol (EtOH, Synth), tetraetil-ortossilicato (TEOS, Aldrich). Na Tab. 3.1 temos uma relação mais detalhada desses precursores.

Tab. 3.1 – Precursores da síntese das esferas de sílica

PRECURSOR	SÍMBOLO	PM (g.mol ⁻¹)	d ⁹ (g.mL ⁻¹)
Água	H ₂ O	18,02	0,9982
Etanol	EtOH	46,07	0,7890
Tetraetilortossilicato	TEOS	208,3	0,9340
		C ₁₂ 308,3	-
		C ₁₄ 336,4	-
Brometo de Alquiltrimetil-amônio	CnTMABr	C ₁₆ 364,5	-
Amônia (29%)	NH ₃	17,03	0,9

As proporções molares para síntese estão descritas a seguir para o MCM-41 e para o MCM-48, respectivamente (FERREIRA, 2004; WALLAU *et al*, 2006; MAGALHÃES, 2006; HUA *et al*, 2006) :

⁹ O número de algarismos significativos fornecidos varia em função do controle do fabricante e das características dos materiais, por isso estão despadrinizados.

MCM-41: 1 TEOS : 0,3 CnTMABr : 11,5 NH₃ : 36,9 H₂O : 86,12 EtOH

MCM-48: 1 TEOS : 386 H₂O : 12,4 NH₃ : 49 EtOH : 0,4 CnTMABr

A preparação consistiu, inicialmente, na dissolução da quantidade de brometo de alquiltrimetilamônio nas quantidades calculadas de água e amônia. Etapa essa feita em balão de vidro dotado de condensador de refluxo e agitador magnético. Após a dissolução foi feita a adição da quantidade calculada de etanol, seguida de uma espera de quinze minutos (15 min) sob agitação. A etapa seguinte se resumiu à adição do tetraetilortossilicato por escoamento simples, seguida de uma espera sob agitação de duas horas (2 h). Terminado o tempo de espera da etapa anterior, filtrou-se a vácuo o produto da reação e lavou-se com água destilada em abundância.

O material produzido, filtrado e lavado foi seco durante a noite em estufa a noventa graus Celsius (90° C), ou seja: 363,15 K. No dia seguinte, o material seco foi calcinado em corrente de ar (ustulação) por cinco horas (5 h) a quinhentos e cinquenta graus Celsius (550° C), ou seja: 823,15 K. Isso de forma a eliminar todo e qualquer resíduo de surfactante remanescente nas amostras. A Fig. 3.1 possui um esquema infografado do processo acima descrito.



Fig. 3.1 – Resumo da síntese das esferas (Fonte: própria).

O resfriamento do material mesoporoso se fez em dessecador com sílica e, a armazenagem das amostras se deu em frascos vedados à umidade.

Foram feitas sínteses de 3 (três) diferentes amostras para cada tipo de material mesoporoso: MCM-41, amostras A, B e C e MCM-48, amostras D, E e F. As massas utilizadas de TEOS, água, amônia e álcool foram constantes para cada material mesoporoso objetivado, MCM-41 ou MCM-48, segundo às proporções molares definidas anteriormente. A variação da massa de surfactante (CnTMABr) aplicada para cada amostra se deu em função da manutenção das proporções molares utilizadas e dos diferentes tamanhos de cadeia aplicados em cada amostra. Esses valores estão incluídos na Tab. 3.2, onde também consta a legenda adotada para cada amostragem. Dessa forma foi estudada a influência do tamanho da cadeia do surfactante sobre a estrutura mesoporosa formada.

Tab. 3.2 – Massas dos precursores (g)

AMOSTRA	TEOS	H ₂ O	NH ₄ OH	EtOH	CnTMABr	
MCM-41	A	28,1246	89,8528	90,9050	535,6266	14,7602
	B	28,1246	89,8528	90,9050	535,6266	13,6238
	C	28,1246	89,8528	90,9050	535,6266	12,4878
MCM-48	D	17,2497	577,2216	60,5681	186,1811	12,0706
	E	17,2497	577,2216	60,5681	186,1811	11,1412
	F	17,2497	577,2216	60,5681	186,1811	10,2122

3.2. Caracterização das amostras de suporte mesoporoso

3.2.1. Medidas de adsorção/dessorção

Foram realizadas medidas de adsorção/dessorção, para todas seis amostras sintetizadas, num equipamento *Quantachrome Autosorb A-1 Automated Gas*

Sorption System Report da **Quantachrome Corporation®**. O equipamento conta com *interface* de simples manipulação, interpolação e *plotagem* dos dados obtidos nas análises (**Autosorb for Windows® Version 1.24**). Tais dados foram comparados aos que constam na literatura corrente de mesoporos e que estão resumidos nessa dissertação. O adsorvato usado foi o nitrogênio. Na Fig. 3. 2 encontram-se uma imagem e o esquema do **Autosorb Quantachrome A-1®**.

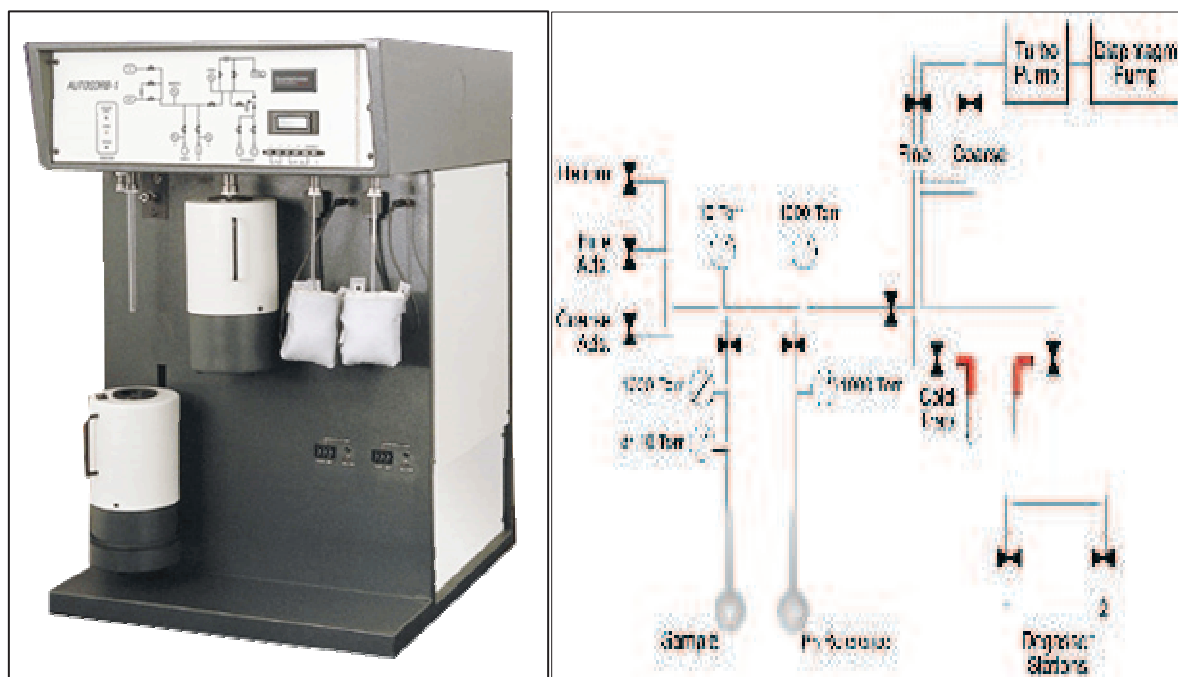


Fig. 3. 2 – Autosorb Quantachrome A-1® + Esquema de Funcionamento (Fonte: Quantachrome Corporation®).

3.2.2. Medidas de difração de raios-X

Os difratogramas foram efetuados num equipamento **Shimadzu RX 6000®**, o qual se encontra representado na imagem da Fig. 3.3, e seguindo a literatura corrente sobre mesoporos. As condições usadas para obtenção das medidas estão na

Tab. 3.3.

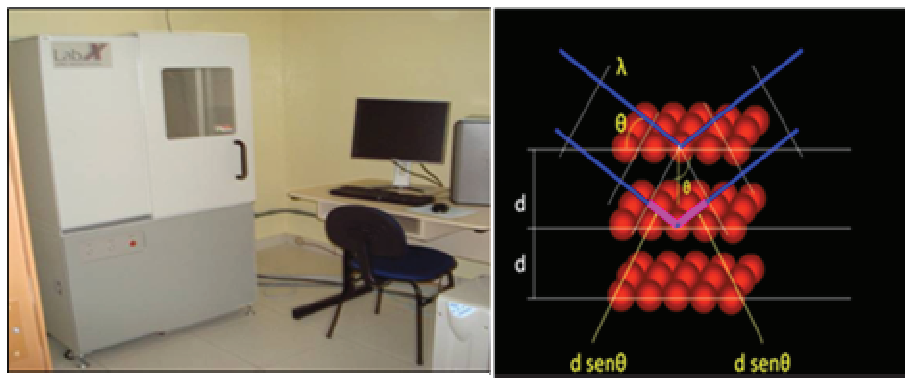


Fig. 3.3 – Difrator de raios-X Shimadzu RX 6000® + Esquema de Funcionamento (Fonte: própria).

Tab. 3.3 – Condições para obtenção dos difratogramas

	<i>Alvo</i>	<i>Cu</i>
<i>Tubo de raios-X</i>	<i>Voltagem</i>	<i>30,0 (kV)</i>
	<i>Corrente</i>	<i>30,0 (mA)</i>
<i>Fendas</i>	<i>divergência</i>	<i>1,00000 (°)</i>
	<i>espalhamento</i>	<i>1,00000 (°)</i>
	<i>detecção</i>	<i>0,30000 (mm)</i>
<i>Escaneamento</i>	<i>eixo</i>	<i>Theta-2Theta</i>
	<i>limites</i>	<i>2,000 – 8,000</i>
	<i>modo</i>	<i>Escaneamento contínuo</i>
	<i>velocidade</i>	<i>1,0000 (° /min)</i>
	<i>amostragem</i>	<i>0,0200 (°)</i>
	<i>tempo</i>	<i>1,20 (s)</i>

3.2.3. Análise granulométrica

Cada amostra por sua vez foi inserida no granulômetro a laser **Cilas®** em um compartimento adequado, e iniciou-se o processo de funcionamento do equipamento. Os resultados foram obtidos na forma de histogramas. Na Fig. 3.4 está a imagem do granulômetro **Cilas1064-Líquido®** e, na Fig. 3.5 está um esquema do funcionamento de tal equipamento onde se identifica facilmente: o cilindro de amostragem (A), o computador que controla o processo de análise (B), a bomba peristáltica (C) e o emissor de laser (D).



Fig. 3.4 – Granulômetro a laser **Cilas1064-Líquido®** (Fonte: **Cilas®**).

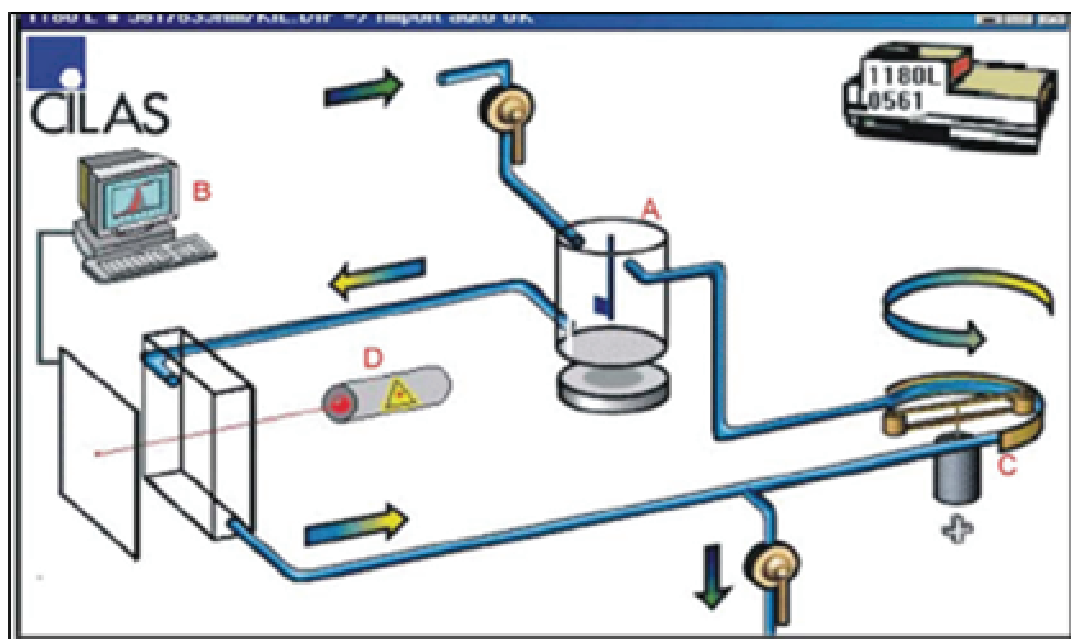


Fig. 3.5 – Esquema de funcionamento do granulômetro **Cilas1064-Líquido®** (Fonte: **Cilas®**).

3.3. Inoculação do metal catalisador no material mesoporoso

Todas as amostras sofreram inoculação de diferentes teores do metal catalisador, porém, apenas inoculou-se cobalto (**Co**) nas mesmas. Essa escolha se sustenta em dois pontos definidos na literatura: baixo custo e elevada capacidade de catalisar FTS. A melhor relação custo-benefício do cobalto definiu a escolha. Cada amostra foi dividida em porções, as quais receberam um teor definido de cobalto. Uma das porções, de cada amostra, foi guardada como referência, sem sofrer inoculação.

A fonte de cobalto para inoculação foi nitrato de cobalto (II) hexaidratado da **VETEC®** ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com 98% (noventa e oito por cento) de pureza e **PM = 296,97 g.mol⁻¹**. Foram pesadas amostras desse sal de forma a conter, cada uma, a porção adequada para preparação de massas específicas catalisador suportado com 5% (cinco por cento), 10% (dez por cento) e 15% (quinze por cento) de cobalto, em massa. Na Tab. 3.4 estão incluídas as proporções medidas para produção de um grama (1 g) de catalisador para cada catalisador suportado, onde **X** pode ser suporte mesoporoso das amostras A, B, C, D, E ou F.

Tab. 3.4 – Proporções pesadas para produção de 1 g de catalisador

Amostras	Sólido mesoporoso (g)	Cobalto (g)	VETEC® ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (g)
X	1,00000	0,00000	0,00000
X5%	0,90000	0,05000	0,25196
X10%	0,85000	0,10000	0,50392
X15%	0,80000	0,15000	0,75588

Cada porção de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi totalmente dissolvida em até 200mL (duzentos mililitros) de etanol em proveta adequada. A escolha do etanol ao invés do metanol – de uso mais destacado em tais processos – se deu em função da maior

facilidade de manuseio e do menor custo do etanol. Sequencialmente, cada solução foi adicionada e misturada à respectiva amostra de suporte mesoporoso.

Como o número de amostras era significativamente grande, num total de 18 (dezoito), a evaporação inicial do solvente (etanol) foi feita em agitador ultra-som com aquecimento por quarenta e cinco minutos (45 min), ao invés de evaporador rotativo. Essa adaptação metodológica permitiu boa agilização do processo, acelerando o trabalho pela possibilidade de inserir-se até quatro provetas no mesmo equipo. Além disso, o ultra-som auxilia numa melhor distribuição do cobalto na amostra. Posteriormente, cada amostra foi seca durante a noite em estufa a noventa graus Celsius (90° C), ou seja: 363,15 K.

Até então as amostras estavam dopadas com nitrato de cobalto (II), o qual deveria ser convertido em óxido por calcinação. Nesse contexto, as amostras foram submetidas à calcinação em corrente de ar (ustulação) por cinco horas (5h) a quinhentos e cinquenta graus Celsius (550° C), ou seja: 823,15 K. De forma a eliminar todo e qualquer resíduo do ânion nitrato (NO_3^-) no catalisador suportado. O resfriamento do catalisador suportado se fez em dessecador com sílica e, a armazenagem das amostras se deu em frascos vedados à umidade.

Na Fig. 3.6 encontra-se um organograma resumo da síntese de material mesoporoso e subsequente produção do catalisador suportado.

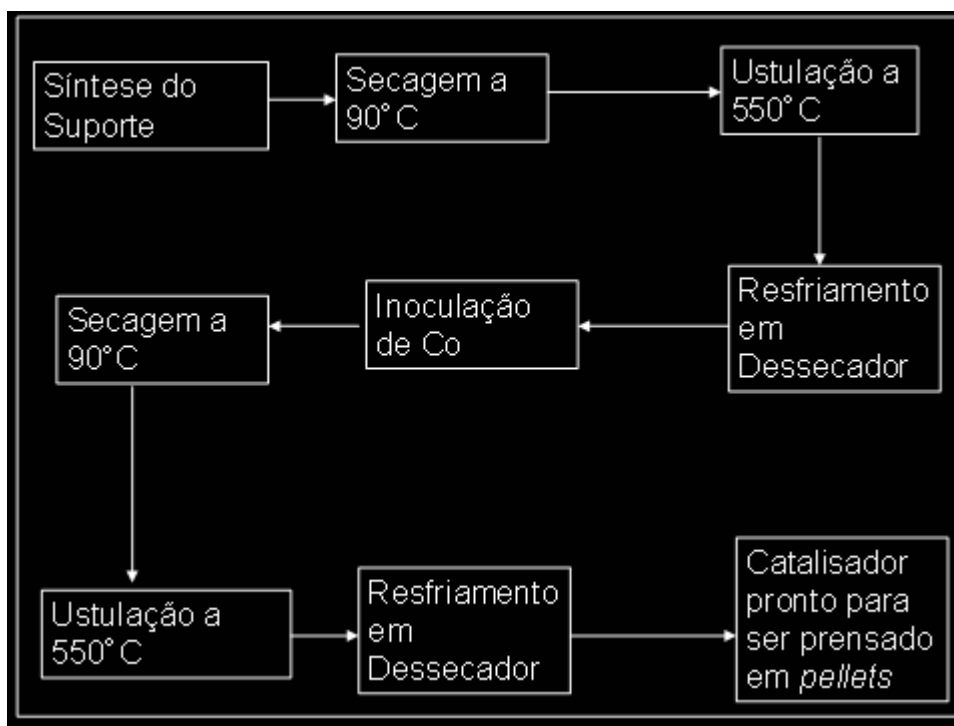


Fig. 3.6 – Esquema da produção do catalisador suportado(Fonte: própria).

3.4. Caracterização do catalisador suportado

3.4.1. Caracterização por fisissorção de nitrogênio, difração de raios-X e granulometria

O catalisador foi caracterizado pelos métodos já aplicados para o suporte mesoporoso. As medidas de **granulometria** e **adsorção/dessorção** seguiram o mesmo já descrito para o suporte mesoporoso. Porém, as medidas de **difração de raios-X** foram duplicadas. Além das condições de análise para o suporte mesoporoso terem sido repetidas, também foram feitas medidas de difração de raios-X em especificações voltadas à caracterização do cobalto. Na Tab. 3.5 estão tais especificações, cuja diferenciação está nos valores limites de *scan range*.

Tab. 3.5 – Condições para obtenção dos difratogramas das amostras inoculadas

	<i>Alvo</i>	<i>Cu</i>
<i>Tubo de raios-X</i>	<i>Voltagem</i>	<i>30,0 (kV)</i>
	<i>Corrente</i>	<i>30,0 (mA)</i>
<i>Fendas</i>	<i>divergência</i>	<i>1,00000 (°)</i>
	<i>espalhamento</i>	<i>1,00000 (°)</i>
	<i>detecção</i>	<i>0,30000 (mm)</i>
<i>Escaneamento</i>	<i>eixo</i>	<i>Theta-2Theta</i>
	<i>limites</i>	<i>35,000 – 50,000</i>
	<i>modo</i>	<i>Escaneamento contínuo</i>
	<i>velocidade</i>	<i>1,0000 (° /min)</i>
	<i>amostragem</i>	<i>0,0200 (°)</i>
	<i>tempo</i>	<i>1,20 (s)</i>

3.4.2. Caracterização por fluorescência de raios-X (EDX)

A determinação do percentual de cobalto contido superficialmente nos catalisadores foi obtida por EDX, em um equipamento **Ray Ny - EDX 720[®]**, da **Shimadzu[®]**. O método de parâmetros fundamentais é uma importante ferramenta analítica e está contido no software da configuração básica desse equipamento, o que confere ao mesmo uma alta performance. Este *software*, inclusive, possibilita método **PF** (para filmes finos), o qual faz parte da configuração e pode ser utilizado para a medição de espessuras e análises de composição de revestimentos e filmes finos. Esse método PF também pode ser utilizado para a análise em óxidos, metais ou quaisquer outros materiais, sem a utilização de padrões – o que é deveras interessante no estudo dos óxidos de cobalto inseridos nos materiais mesoporos. Na Fig. 3.7 está representado o equipamento de EDX citado.



Fig. 3.7 – Equipamento EDX Ray Ny - EDX 720[®] + Esquema de Funcionamento (Fonte: própria).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Suporte Mesoporoso

4.1.1. Rendimento da Síntese das Sílicas Mesoporosas

Na Tab. 4.1, se tem o rendimento, em massa, do xerogel produzido em cada síntese, pós-secagem e pós-calcinação. Na coluna $\Delta_{\text{voláteis}}$ temos a massa eliminada de resíduos voláteis produzidos pela decomposição do surfactante e eliminados pela calcinação. Considerando a quantidade de 28,1246 g de TEOS aplicada na síntese das amostras A – C (MCM-41) o rendimento de SiO_2 , que corresponde à massa pós-calcinação, varia entre 97,0 e 99,6 %. Porém, para as amostras D – F (MCM-48) onde uma massa de 17,2497 g de TEOS foi utilizada o rendimento de SiO_2 varia entre 92,0 e 94,0 %.

Tab. 4.1 – Massas médias das amostras produzidas (g)

AMOSTRAS	Cn	PÓS-SECAGEM	PÓS-CALCINAÇÃO	$\Delta_{\text{voláteis}}$
MCM-41	A C16	9,5253	8,0780	1,4473
	B C14	9,6581	8,0354	1,6227
	C C12	9,3587	7,9290	1,4297
MCM-48	D C16	9,2897	4,6565	4,6332
	E C14	9,1182	4,5948	4,5234
	F C12	9,4228	4,6827	4,7401

Para as amostras A – C a perda de massa depois da calcinação varia entre 15 e 17 %, valor muito baixo para materiais mesoporosos da família M41S para os quais, uma perda de massa, depois da calcinação de mais que 50 % é esperada (Carvalho et al., 1997). O baixo teor de material volátil nas amostras A – C indica

que estas amostras possuem uma baixa porosidade. Por outro lado a perda de massa depois da calcinação das amostras D – F está, como se espera, em torno de 50 % indicando material de alta porosidade.

4.1.2. Difração de raios-X

Os difratogramas obtidos para as amostras A, B e C não mostram picos de espécie alguma, indicando a formação de material amorfo de SiO_2 . Estes resultados confirmam que alguma instabilidade não permitiu a formação de MCM-41 nas amostras A, B e C, como foi já indicado pela baixa quantidade de material volátil incorporado nestas amostras.

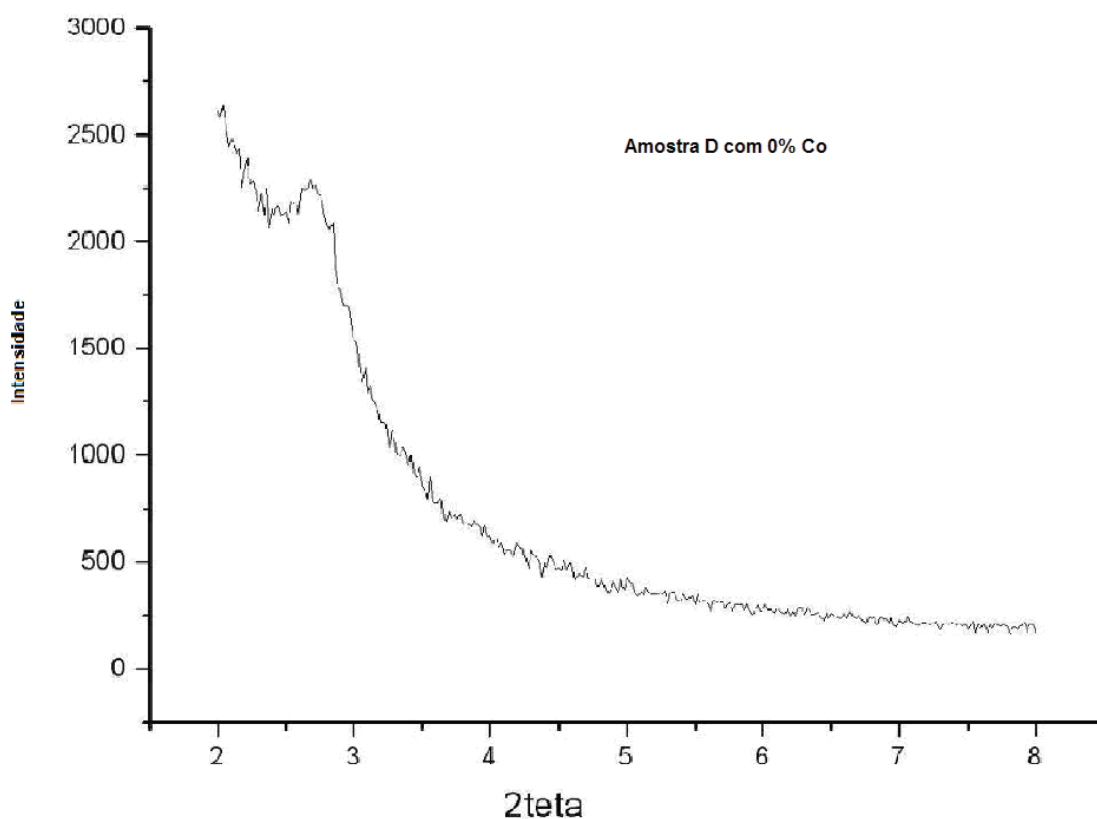


Fig. 4.1 – Difratograma da amostra mesoporosa D

O baixo pico em torno de 2,5 a 3 °2 θ (Fig. 4.1) sugere a formação de material mesoporoso desordenado, conhecido como “novelo-de-macarrão”, e a presença de grandes quantidades de sílica amorfa nessa amostra D.

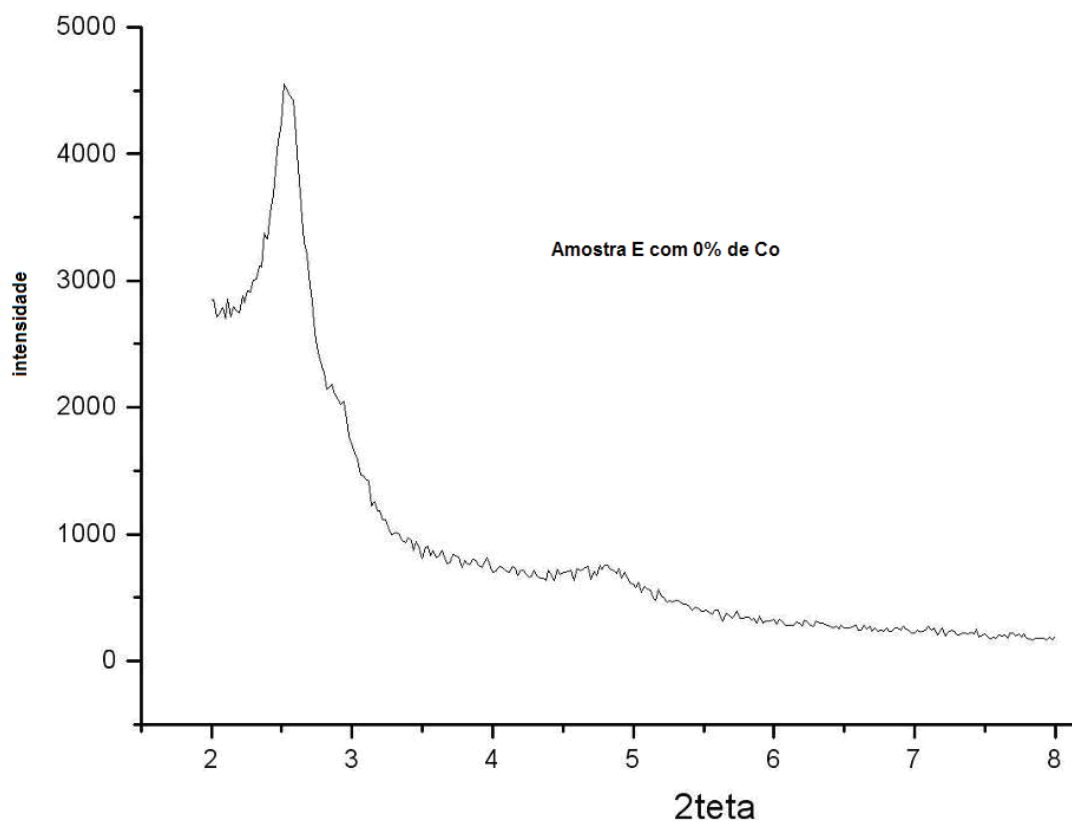


Fig. 4.2 – Difratoograma da amostra mesoporosa E

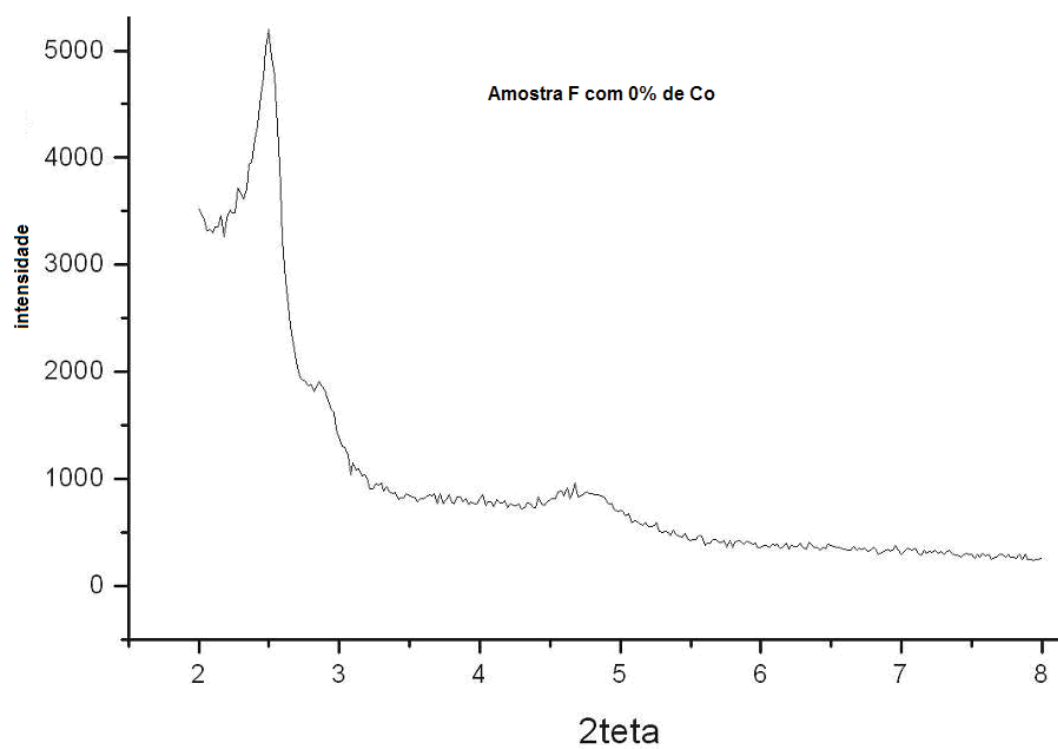


Fig. 4.3 – Difratoograma da amostra mesoporosa F

Porém, os difratogramas das amostras E e F (Fig. 4.2 e Fig. 4.3) mostram picos de elevada intensidade na zona próxima a $2\theta = 2,8^\circ$, que corroboram com os dados da literatura de materiais mesoporosos tipo MCM-48.

Para todas as amostras D – F os resultados da difração de raios – X confirma a formação de material com alta porosidade, já indicada pela alta quantidade de material volátil nestas amostras. Os resultados sugerem uma dependência da organização estrutural com a diminuição da cadeia surfactante.

4.1.3. Adsorção/Dessorção de N_2

4.1.3.1. Amostras A – C (MCM-41)

Nas Figuras Fig. 4.4, Fig. 4.5 e Fig. 4. 6 são mostradas as isotermas da fisissorção de nitrogênio nas amostras A – C. Os resultados da adsorção/dessorção de nitrogênio são coerentes com os resultados da difração de raios – x, confirmando a baixa porosidade dessas amostras com as diminutas áreas e nos reduzidos volumes obtidos em relação às massas das amostras A – C (Tab. 4.2).

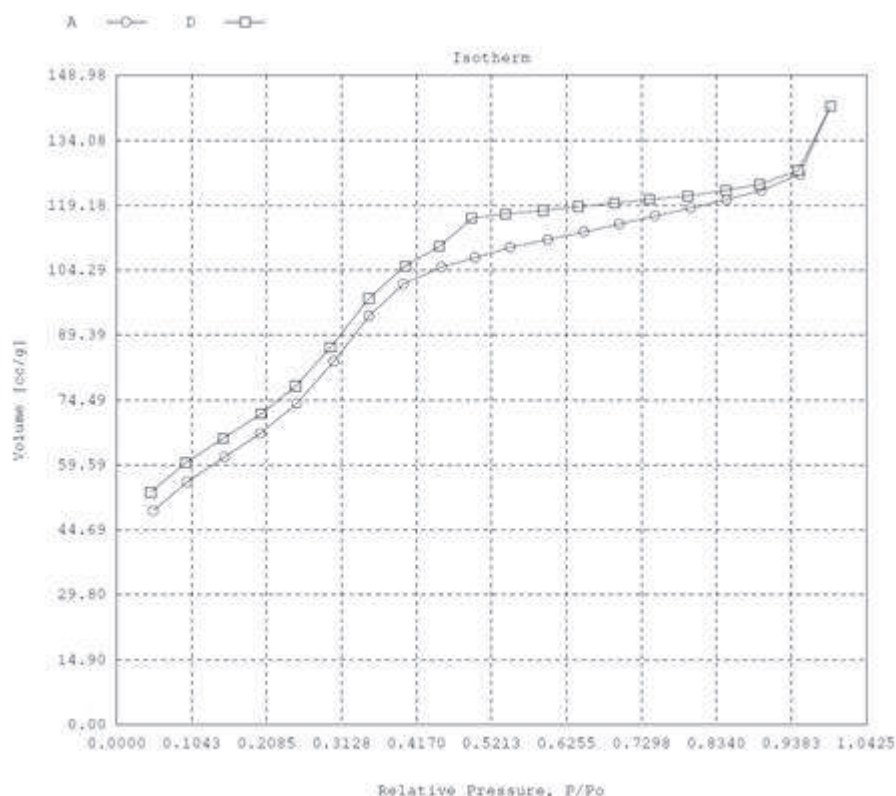


Fig. 4.4 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra A (MCM-41)

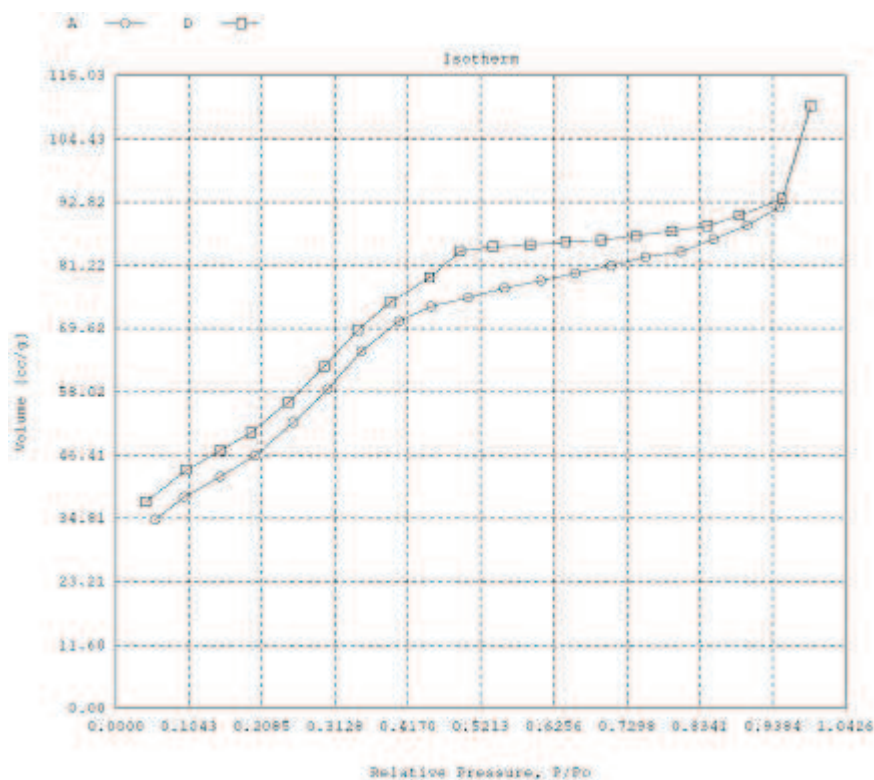


Fig. 4.5 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra B (MCM-41)

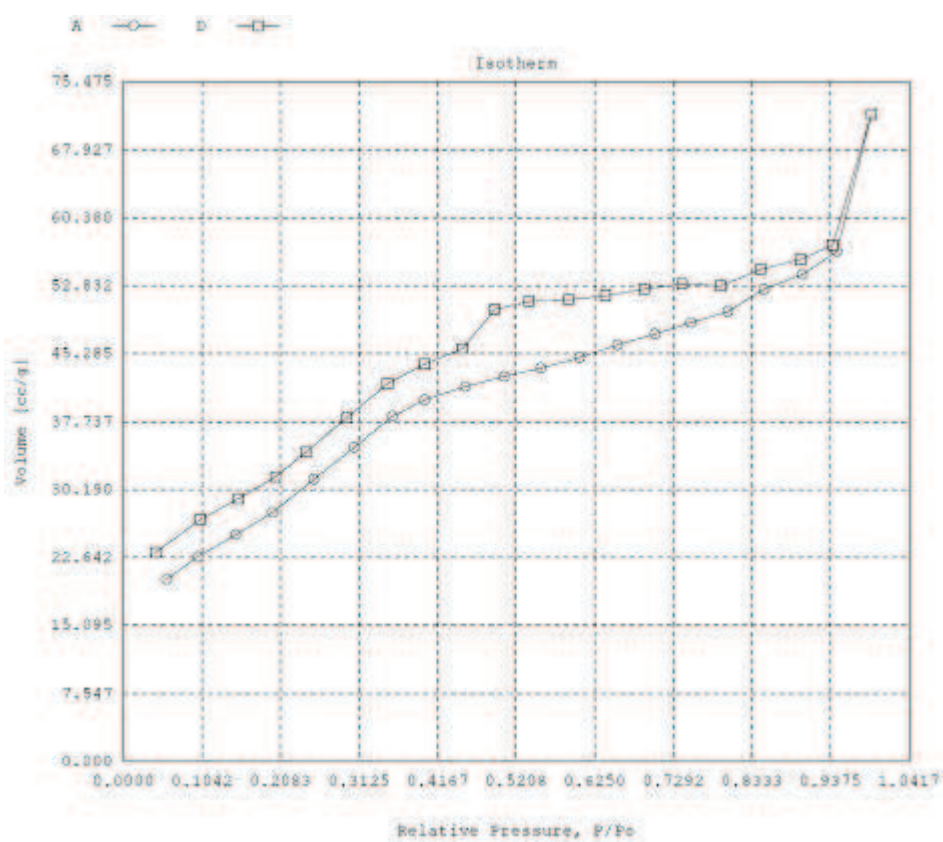


Fig. 4. 6 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra C (MCM-41)

Tab. 4.2 – Resumo dos dados da adsorção de nitrogênio nas amostras A – C (MCM-41)

Amostra	Cn	Superfície BET (m ² /g)	V _{total} (mL/g)	V _{micro} (mL/g)	Diâmetro BJH médio (nm)
A	16	267	0,22	0,12	2,75
B	14	188	0,17	0,09	2,72
C	12	112	0,11	0,05	2,42

A baixa superfície específica (Superfície BET) e o baixo volume específico (V_{total}) mostrado na Tab. 4.2 e ausência de picos nos difratogramas de raios-X mostram, porém que a maior parte dessas amostras é constituída de sílica amorfa microporosa, cuja presença é indicada pelo elevado volume microporoso (V_{micro}) nestas amostras (Tab. 4.2).

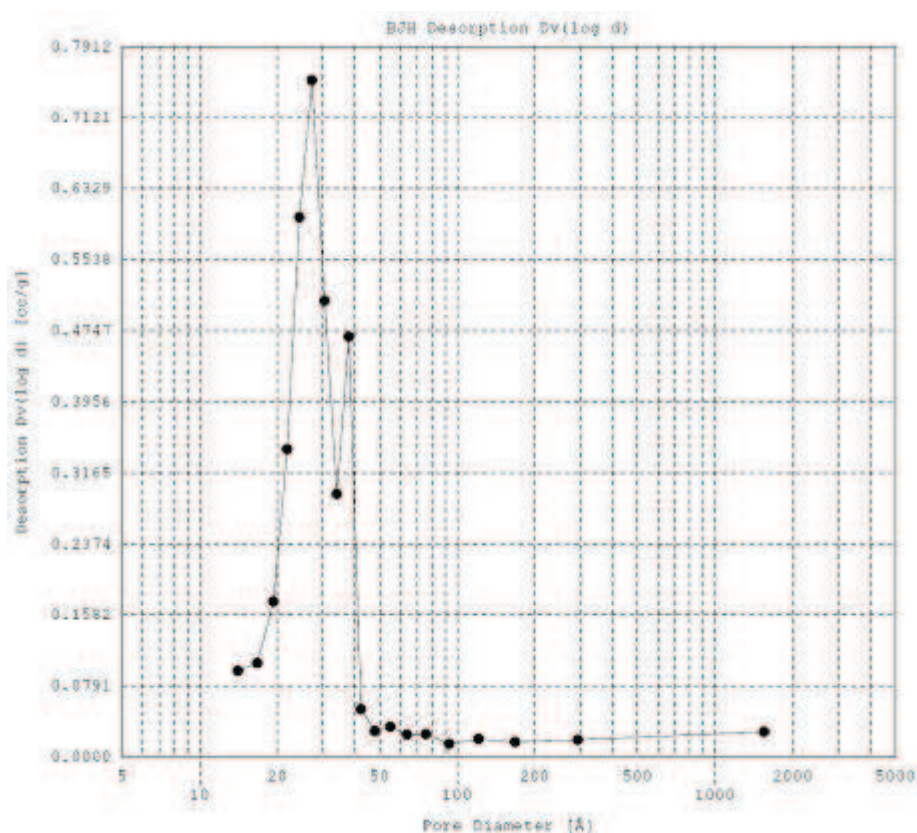


Fig. 4.7 – Distribuição BJH da amostra A (MCM-41)

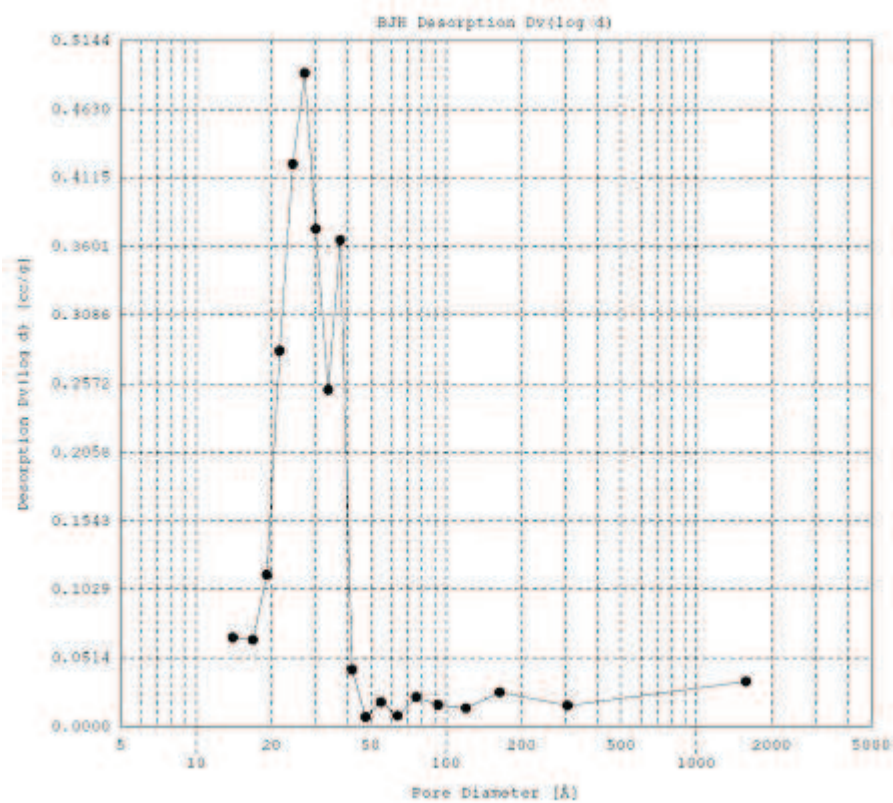


Fig. 4.8 – Distribuição BJH da amostra B (MCM-41)

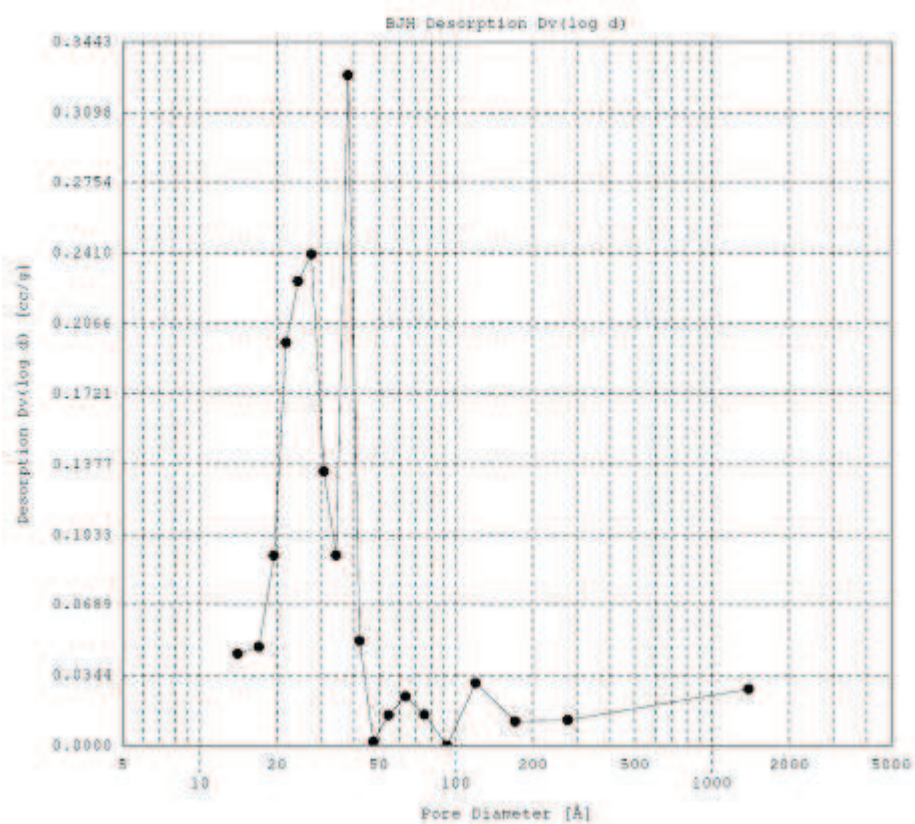


Fig. 4.9 – Distribuição BJH da amostra C (MCM-41)

A distribuição BJH do tamanho de poros das amostras A – C, mostrada nas Fig. 4.7, Fig. 4.8 e Fig. 4.9, revela porém, que estas amostras possuem mesoporos regulares com diâmetros médios em torno de 2,4 – 2,8 nm (Tab. 4.2). É interessante ressaltar que o diâmetro médio desses mesoporos diminui com o número de átomos de carbono na cadeia alifática do surfactante. A presença de mesoporos regulares nestas amostras indica a formação de material semelhante à MCM-41, causado pela incorporação de micelas do surfactante em, pelo menos, parte das amostras.

A forma de histerese observada nas isotermas das amostras A – C (Fig. 4.4, Fig. 4.5 e Fig. 4. 6) pode ser classificada com tipo H2 (Sing, 1982), o que indica a presença de poros de abertura estreita (boca de garrafa). Tais poros poderiam ser formados pela precipitação de material amorfo na superfície das partículas mesoporosas resultando num bloqueio parcial dos mesoporos.

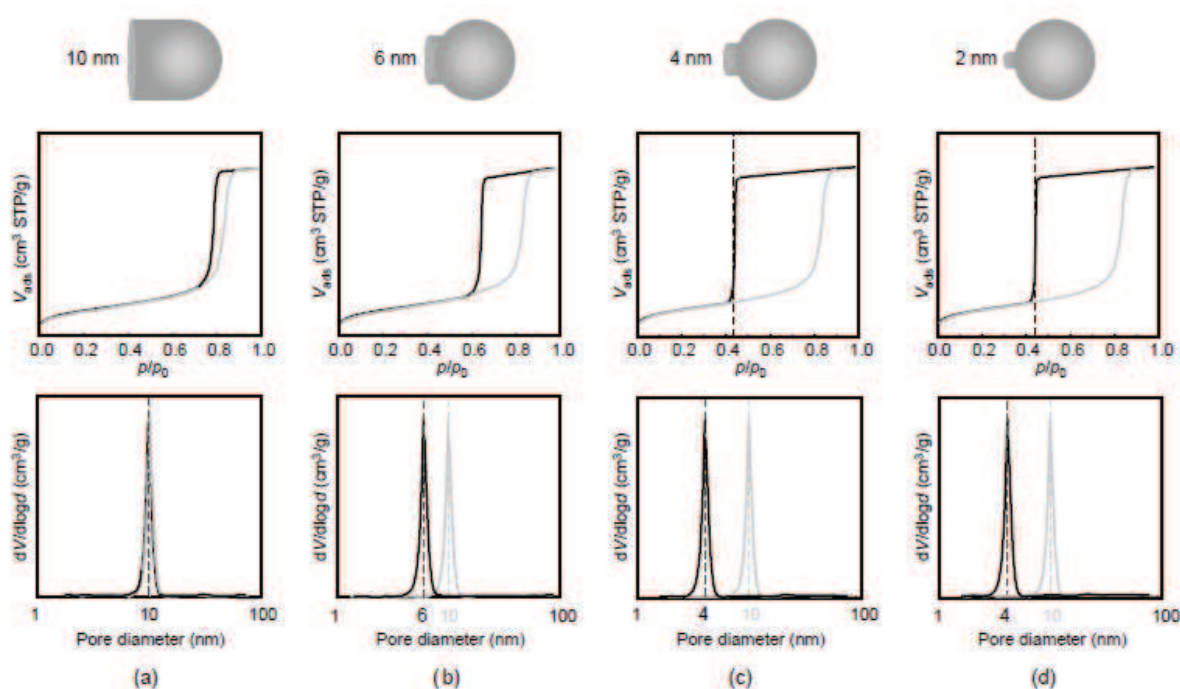


Fig. 4.10 – Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio com as correspondentes distribuições de poros determinadas pelo modelo BJH para cavidades de 10 nm com aberturas entre 2 e 10 nm (Groen et al., 2004).

Um bloqueio parcial das aberturas de poros também é confirmado pelo pico em torno de 4 nm na distribuição BJH obtida pelo ramo de dessorção das isotermas que pode ser observado para as amostras A – C (Fig. 4.7, Fig. 4.8 e Fig. 4.9). Utilizando o ramo de adsorção das isotermas para determinação da distribuição BJH

este pico em torno de 4 nm não pode ser observado (vide Anexos). Groen e colaboradores (Groen et al. 2003, Groen et al., 2004) mostraram que este pico em torno de 4 nm, observado na distribuição BJH obtido a partir do ramo de dessorção da isoterma, é causado pelo efeito força tensoativa (*tensile strength effect*), que ocorre na presença de mesoporos parcialmente fechados com aberturas menores que 2 nm, como ilustra a Fig. 4.10.

4.1.3.2. Amostras D – F (MCM-48)

As figuras Fig. 4.11, Fig. 4.12 e Fig. 4.13 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras D – F, que podem ser classificadas segundo as recomendações da IUPAC (Sing, 1982) como isotermas do tipo IV, típico para materiais mesoporosos. O pequeno grau de histerese observado para as amostras D (Fig. 4.11) e E (Fig. 4.12) e a ausência de histerese na isoterma da amostra F (Fig. 4.13) indicam a alta uniformidade dos mesoporos nestas amostras. A alta porosidade nestas amostras também é confirmada pela alta superfície específica (Superfície BET) e pelo alto volume específico (V_{total}) observado para estas amostras (Tab. 4.3), que são superiores aos respectivos valores observados para as amostras A – C.

Tab. 4.3 – Resumo dos dados da adsorção de nitrogênio nas amostras D – F (MCM-48)

Amostra	C_n	Superfície BET (m^2/g)	V_{total} (mL/g)	V_{micro} (mL/g)	Diâmetro BJH médio (nm)
D	16	603	0,88	0,42	2,46
E	14	1713	1,11	0,53	2,52
F	12	1477	0,87	0,48	2,25

A menor superfície específica da amostra D pode ser explicada com a formação de um sistema de mesoporos desordenados como também é indicado

pelos resultados de difração de raios – X (Fig. 4.1) que mostram somente um pico mal resolvido.

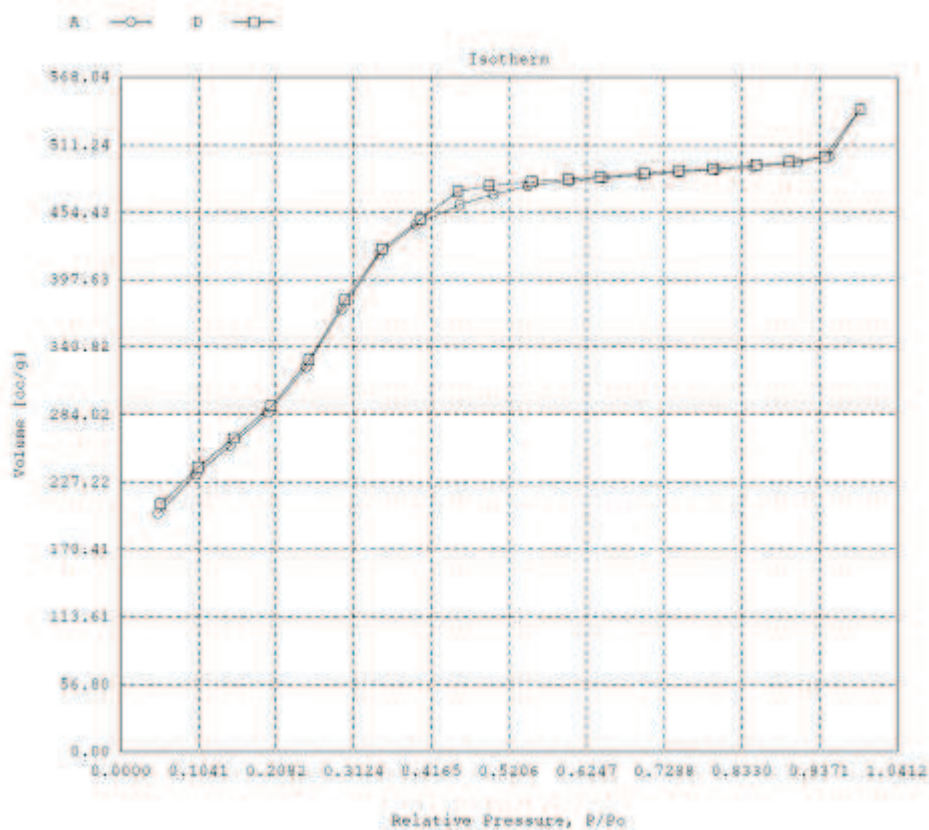


Fig. 4.11 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra D (MCM-48)

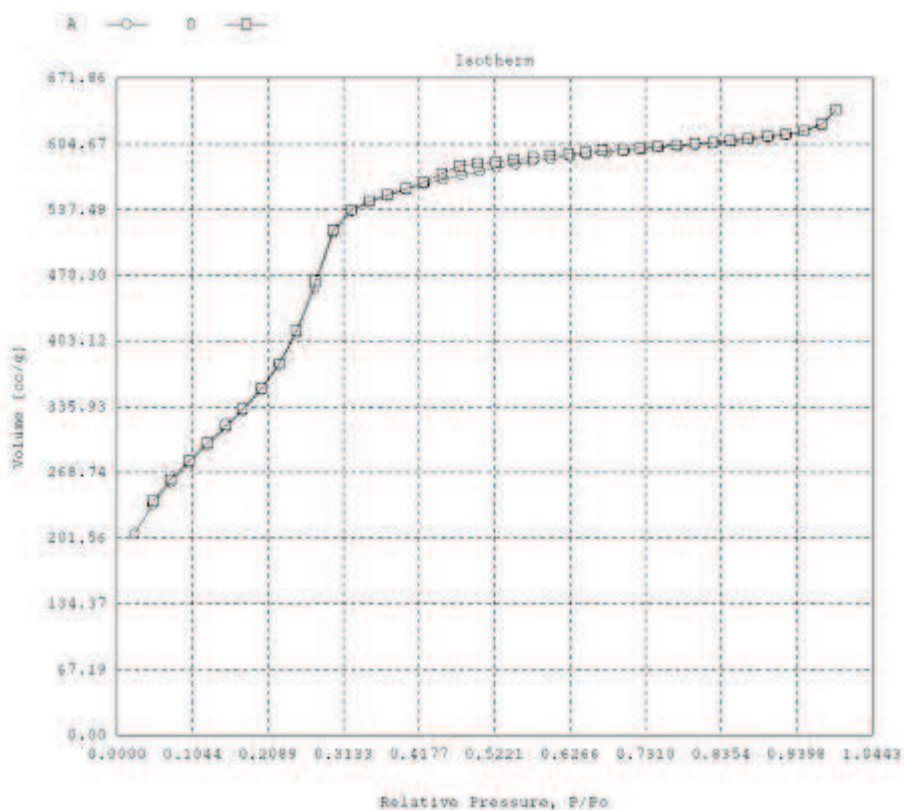


Fig. 4.12 – Isotherma de adsorção de nitrogênio da amostra E (MCM-48)

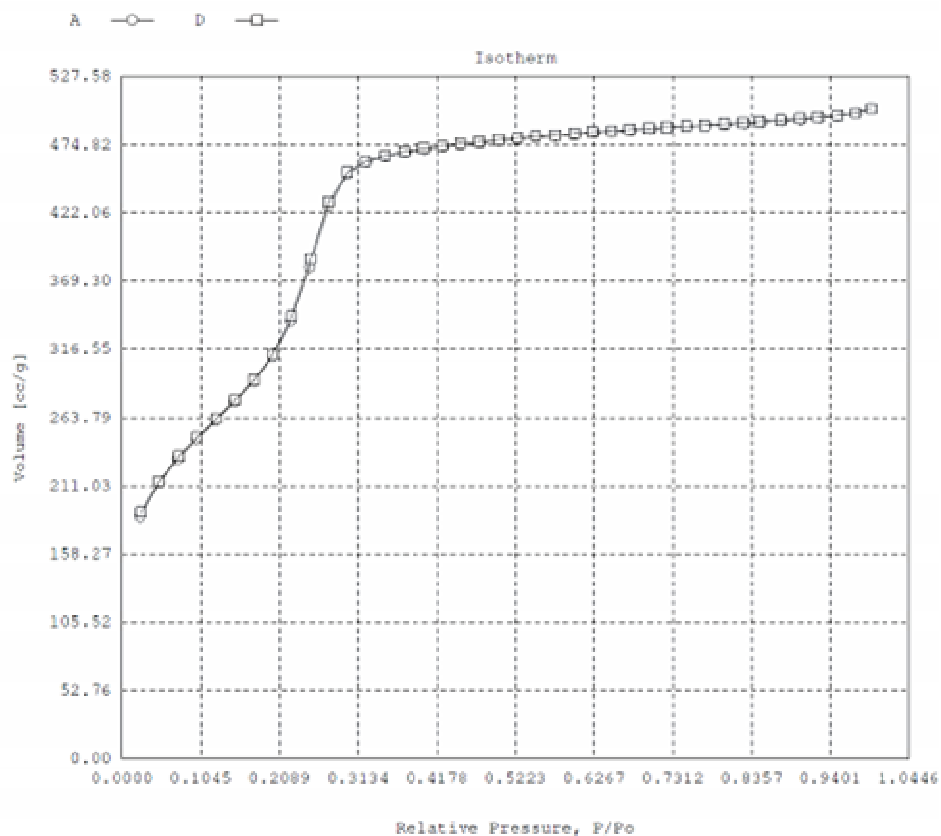


Fig. 4.13 – Isoterma de adsorção de nitrogênio da amostra F (MCM-48)

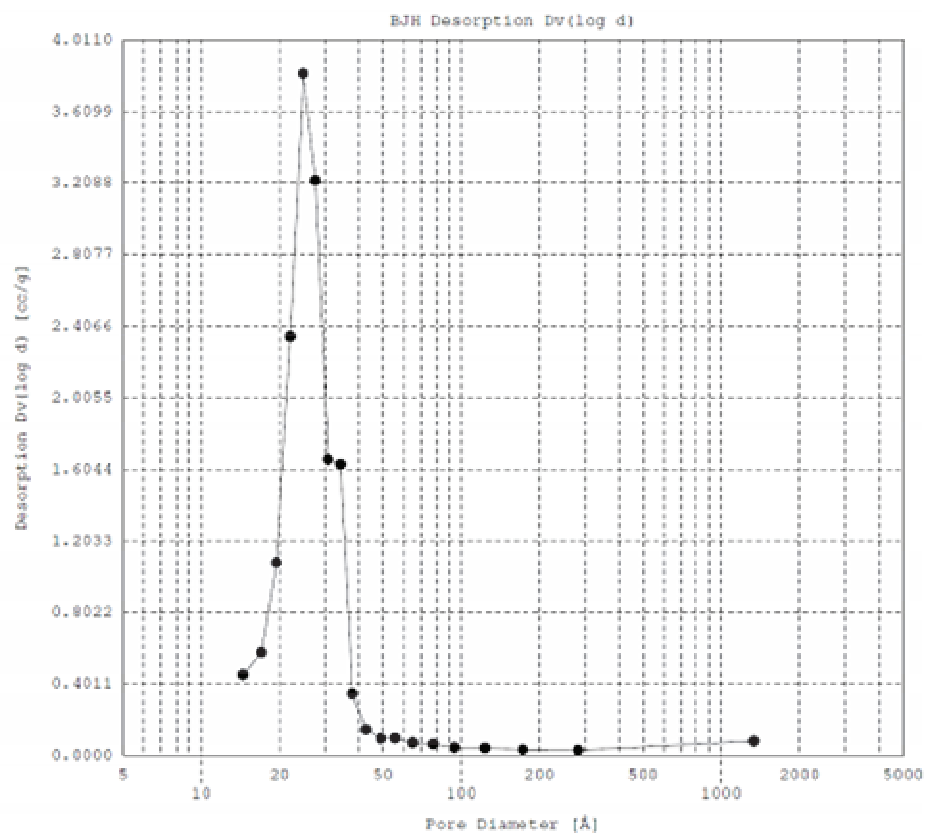


Fig. 4.14 – Distribuição BJH da amostra D (MCM-48)

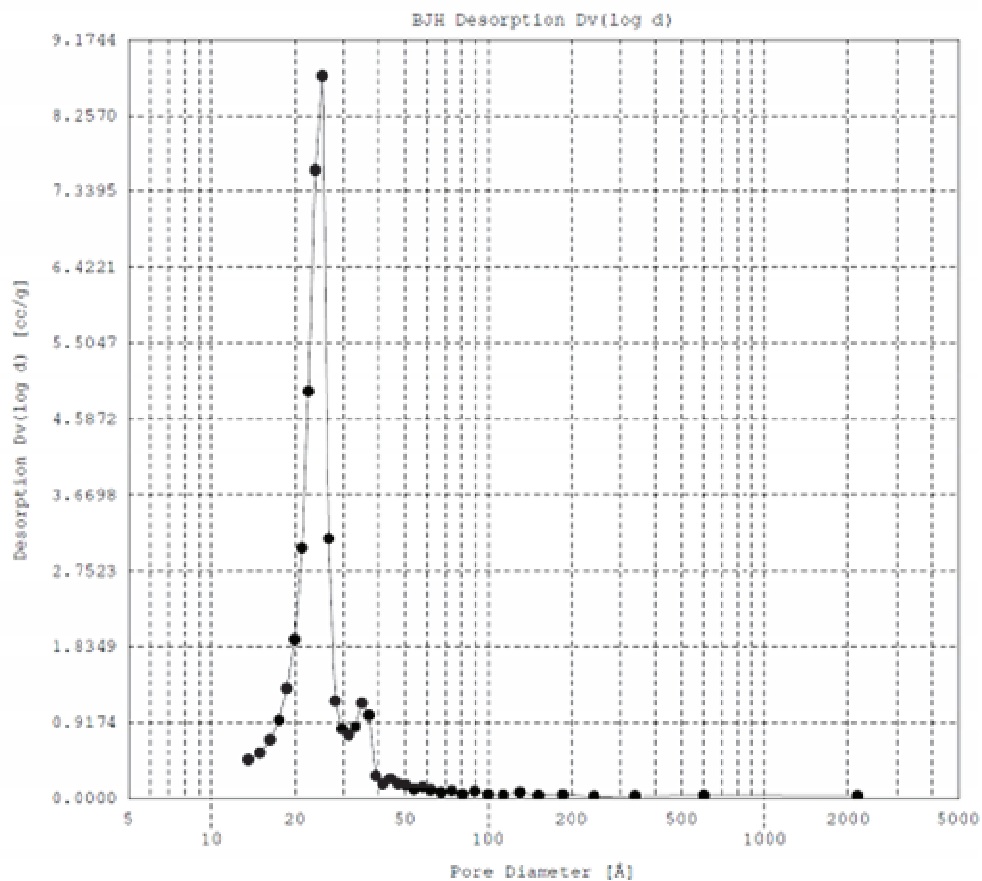


Fig. 4.15 – Distribuição BJH da amostra E (MCM-48)

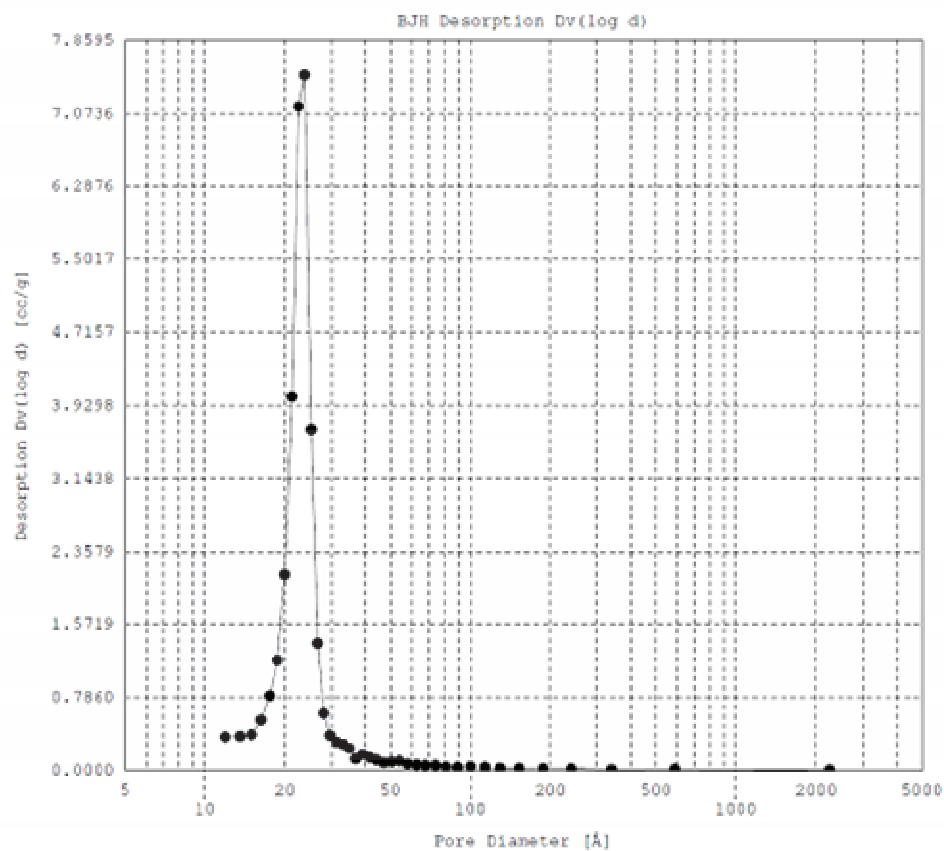


Fig. 4.16 – Distribuição BJH da amostra F (MCM-48)

As curvas BJH ($Dv(\log d)$) de dessorção das amostras D, E e F são mostradas nas figuras Fig. 4.14, Fig. 4.15 e Fig. 4.16. Como é esperado pelos resultados de difração de raios-X, que indicam a presença de mesoporos regulares desordenados na amostra D (Fig. 4.14) e em arranjo cúbico nas amostras E (Fig. 4.15) e F (Fig. 4.16), todas as amostras possuem uma estreita distribuição de poros com tamanhos médios de 2,46, 2,52 e 2,25 nm, respectivamente para as amostras D, E e F. Para as amostras D e E, porém, a distribuição BJH obtida através do ramo de dessorção da isoterma mostra a presença de um pequeno pico em torno de 4 nm, ausente na distribuição BJH obtida através da adsorção. Como foi discutido no item 4.1.3.1 tal pico associado ao efeito força tensoativa, indica o bloqueio parcial dos mesoporos.

As amostras D e E apresentam poros uniformes, mas parcialmente bloqueados pela deposição de material amorfo sobre os mesoporos, fato evidenciado pela histerese H2 das respectivas isotermas (Fig. 4.11 e Fig. 4.12, respectivamente) e pelo pico “fantasma” a 4nm da curva BJH de dessorção (Fig. 4.14 e Fig. 4.15, respectivamente) que indicam a presença do efeito de força tensoativa. A amostra F não apresentou tais inconvenientes e isso se verifica pelos resultados de análise, principalmente pela curva BJH (Fig. 4.16) sem pico “fantasma” em 4nm.

Como os resultados de difração de raios – X, de fisissorção de nitrogênio e o baixo teor de material volátil incorporado nas amostras A – C indicam claramente que não houve formação da estrutura mesoporosa MCM-41 nas esferas de sílica das amostras A – C, estas foram descartadas como suporte para o cobalto. Portanto, as demais caracterizações e modificações foram realizadas somente com a amostra D, contendo mesoporos desordenados e as amostras E e F com mesoporos em arranjo cúbico da estrutura MCM-48.

4.1.4. Análise granulométrica a laser

As granulometrias a laser das amostras remanescentes (D, E e F) têm seus resultados resumidos na Tab. 4.5 e os histogramas granulométricos completos estão nas figuras Fig. 4.17, Fig. 4.18 e Fig. 4.19. Os diâmetros oscilam em algumas dezenas de microns, entre uma e quatro dezenas, o que está no íterim esperado

pelo obtido na pesquisa bibliográfica (SCHUMACHER, 2000; WALLAU, 2006), onde também se verifica que os cristais emulando MCM-48 são menores que os que emulam MCM-41, o que é adequado ao quadro granulométrico de poucas dezenas de microns.

Tab. 4.4 – Comparativo das análises granulométricas

Amostra	D	E	F
Obscurecimento	5%	9 %	13%
Diâmetro a 10%	11,45 μm	12,68 μm	10,40 μm
Diâmetro a 50%	31,59 μm	40,69 μm	25,88 μm
Diâmetro a 90%	56,09 μm	83,17 μm	44,01 μm
Diâmetro médio	32,74 μm	44,94 μm	26,63 μm
Índice médio	580	583	646

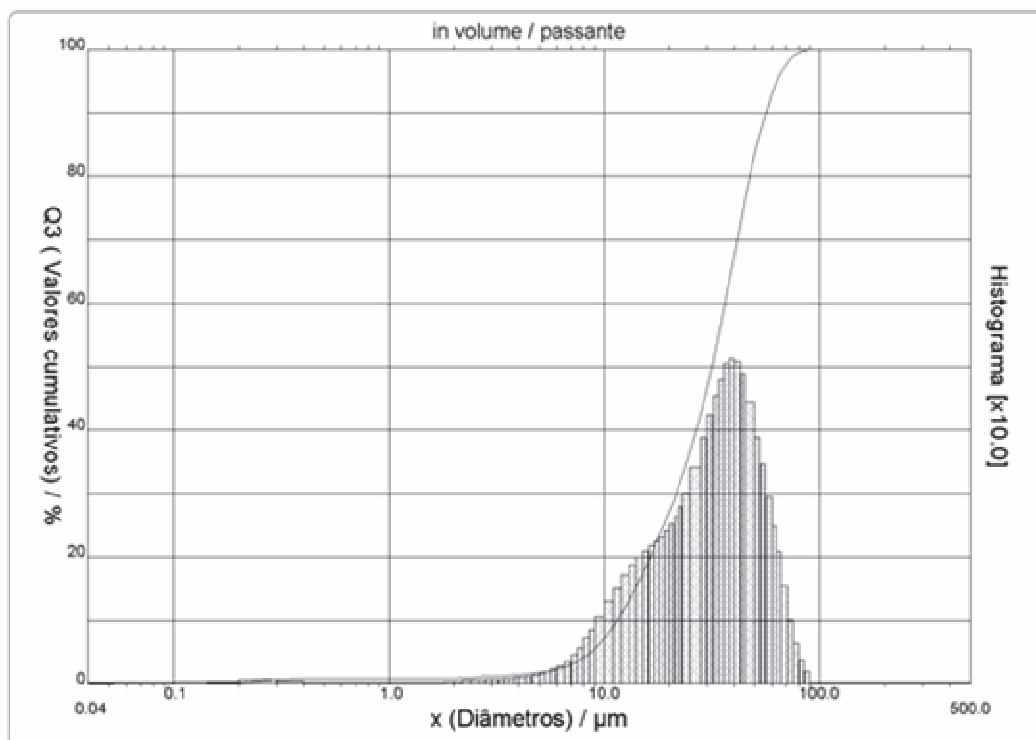


Fig. 4.17 – Histograma da amostra D.

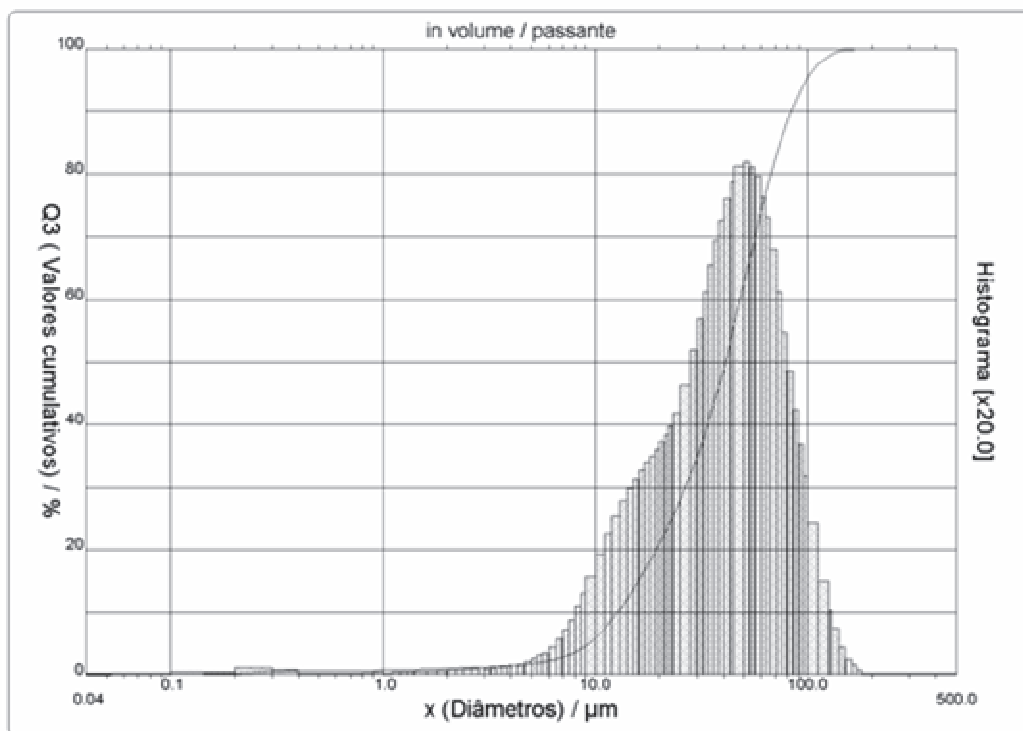


Fig. 4.18 – Histograma da amostra E

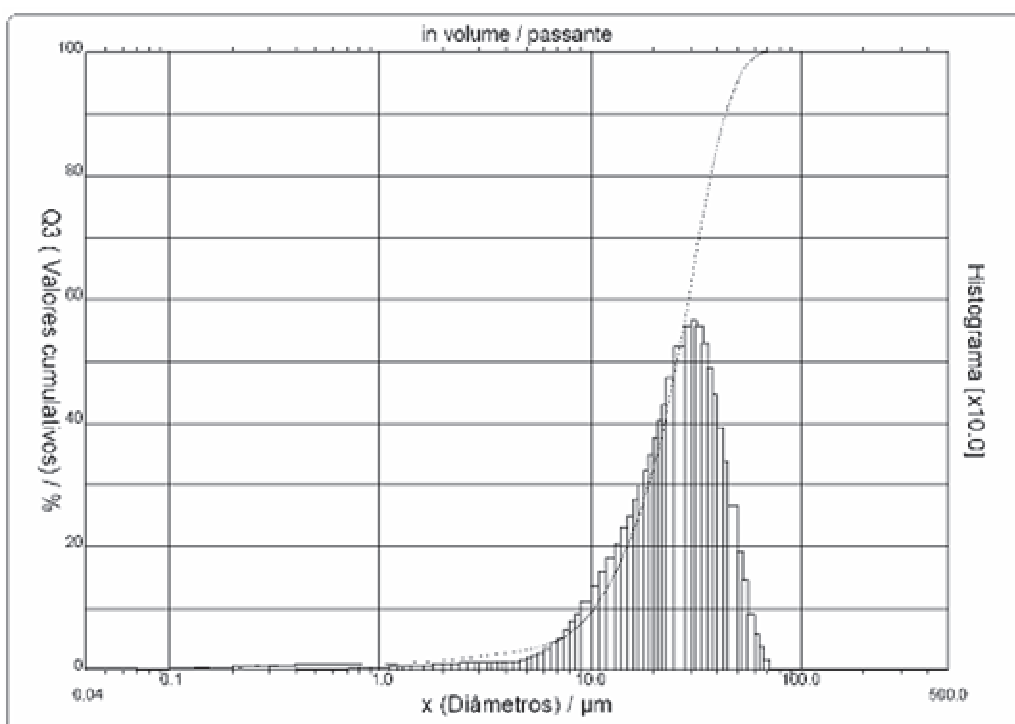


Fig. 4.19 – Histograma da amostra F

4.2. Inoculação do metal e caracterização do catalisador suportado

4.2.1. Fluorescência de raios-X

As análises EDX são um referencial das quantidades de cobalto e silício presentes na superfície de cada catalisador suportado. É bom salientar que o EDX não verifica o teor de oxigênio na amostra, o que justifica até certo ponto os elevados valores de cobalto na superfície do material. Porém, esses elevados teores, também são sinais de que o cobalto que não penetrou totalmente na estrutura mesoporosa de forma ideal. Nota-se uma proporção crescente de cobalto em função do aumento da inoculação do mesmo, bastante apropriado. Os resultados obtidos estão na Tab. 4.5.

Tab. 4.5 – Resultados EDX

Amostra	Catalisador Suportado	Teor (%)		Co/Si	
		Si	Co	análise	inoculação
D	5%Co	71	29	0,41	0,06
	10%Co	62	38	0,61	0,12
	15%Co	58	42	0,72	0,19
E	5%Co	71	29	0,41	0,06
	10%Co	62	37	0,60	0,12
	15%Co	52	48	0,92	0,19
F	5%Co	74	26	0,35	0,06
	10%Co	62	37	0,60	0,12
	15%Co	53	47	0,89	0,19

A comparação das relações entre cobalto e silício, observada com o EDX e a aplicada na inoculação, relatadas na Tab. 4.5 revela que o teor de cobalto

observado por EDX é muito superior ao valor aplicado na inoculação. Como EDX determina somente a composição elementar na superfície, o relativo excesso de cobalto na análise de EDX indica que o cobalto precipita principalmente na superfície das esferas de MCM-48.

4.2.2. Difração de raios-X

4.2.2.1. DRX em baixo ângulo

As amostras de catalisador suportado sofreram difração de raios-X em duas situações distintas: uma para caracterizar a estrutura dos mesoporos e outra para caracterizar o tipo de óxido de cobalto que se formou no catalisador suportado. Para verificar a estrutura mesoporosa se usou 2θ entre 2° e 8° . As figuras Fig. 4.20, Fig. 4.21 e Fig. 4.22 mostram os difratogramas da amostra mesoporosa D com 5, 10 e 15% de cobalto inoculado, respectivamente.

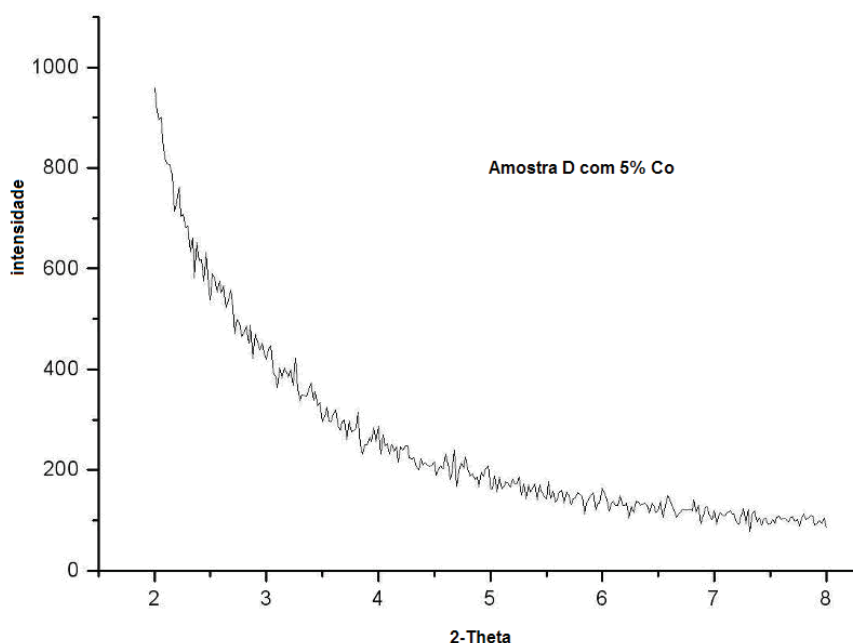


Fig. 4.20 – Difratograma da amostra D5%Co

Observa-se nestes difratogramas que o pico em torno de $2,8^\circ 2\theta$, observado para a amostra D (Fig. 4.1) não é encontrado no difratograma da amostra com 5% de cobalto inoculado (Fig. 4.20), o que indica a perda da mesoporosidade ou pelo menos um aumento na desordem dos mesoporos. Por outro lado os difratogramas das amostras D10% (Fig. 4.21) e D15% (Fig. 4.22) mostram um “ombro” em torno de

2,8 $^{\circ}2\theta$ o que indica que o arranjo de mesoporos regulares observado na amostra D não modificado permaneceu depois da inoculação de cobalto.

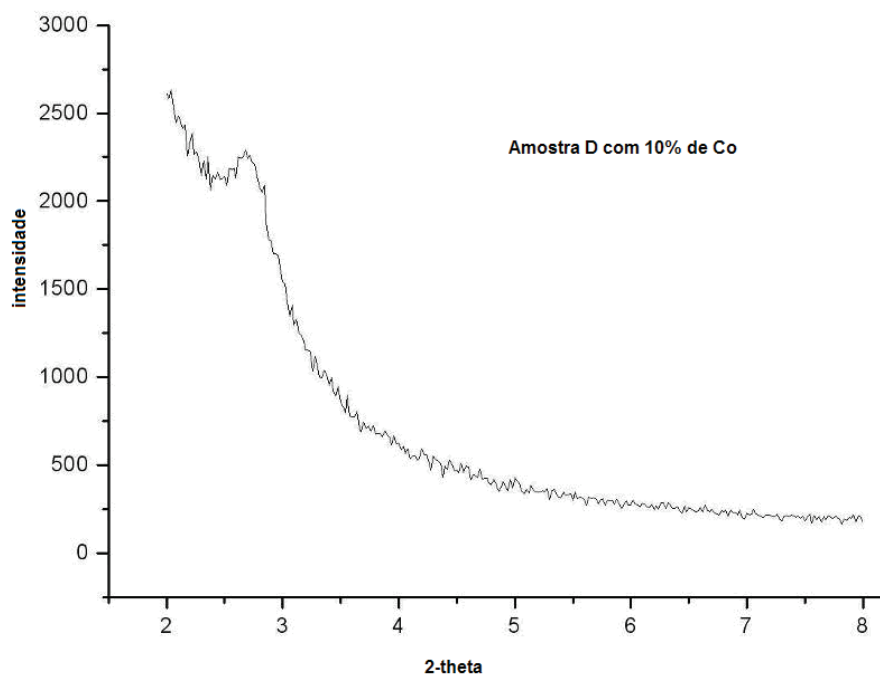


Fig. 4.21 – Difratograma da amostra D10%Co

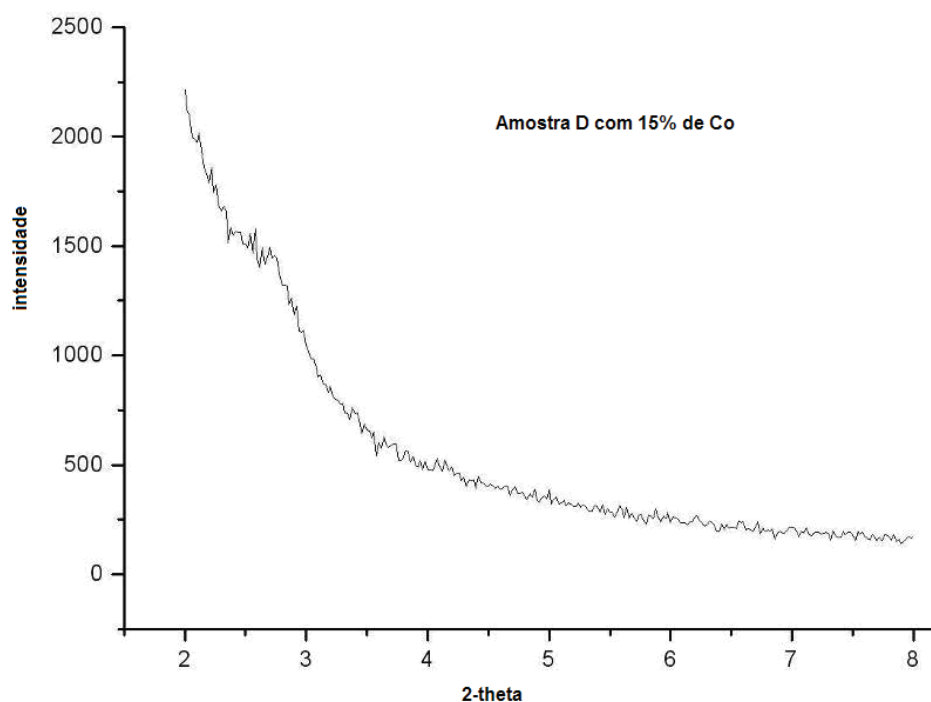


Fig. 4.22 – Difratograma da amostra D15%Co

Nas figuras Fig. 4.23, Fig. 4.24 e Fig. 4.25 são mostrados os difratogramas da amostra E com 5, 10 e 15% de cobalto inoculado, respectivamente. Observa-se nestes difratogramas que a amostra E5% (Fig. 4.23) não mostra nenhum pico

relativo à mesoporosidade, embora que a amostra E de partida (Fig. 4.2) tenha mostrado um arranjo regular dos mesoporos num sistema cúbico análogo a MCM-48. Também para a amostra E10%, o difratograma (Fig. 4.24) mostra somente um “ombro” em torno de $2,8^\circ 2\theta$, o que indica a perda de mesoporosidade ou pelo menos aumento da desordem dos mesoporos durante a inoculação de cobalto. Por outro lado o difratograma da amostra E15% (Fig. 4.25) indica um arranjo cúbico dos mesoporos análogo a MCM-48 idêntico à amostra E não modificada (Fig. 4.2).

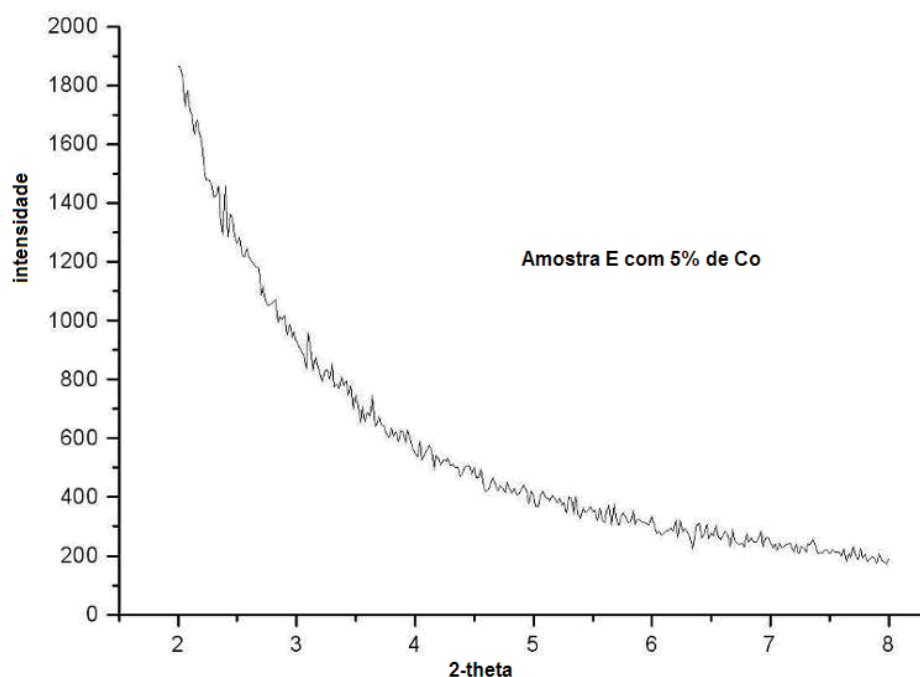


Fig. 4.23 – Difratograma da amostra E5%Co

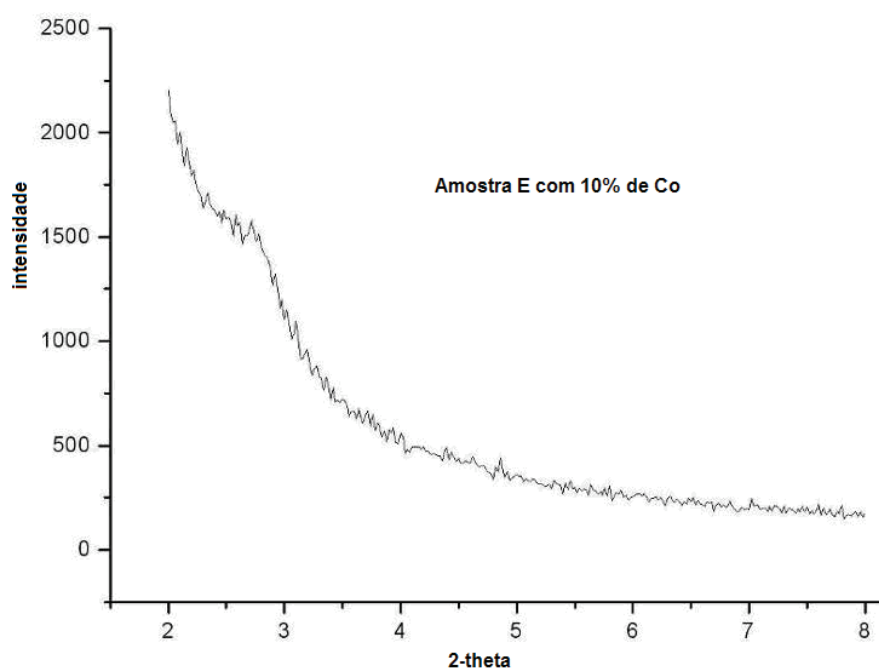


Fig. 4.24 – Difratograma da amostra E10%Co

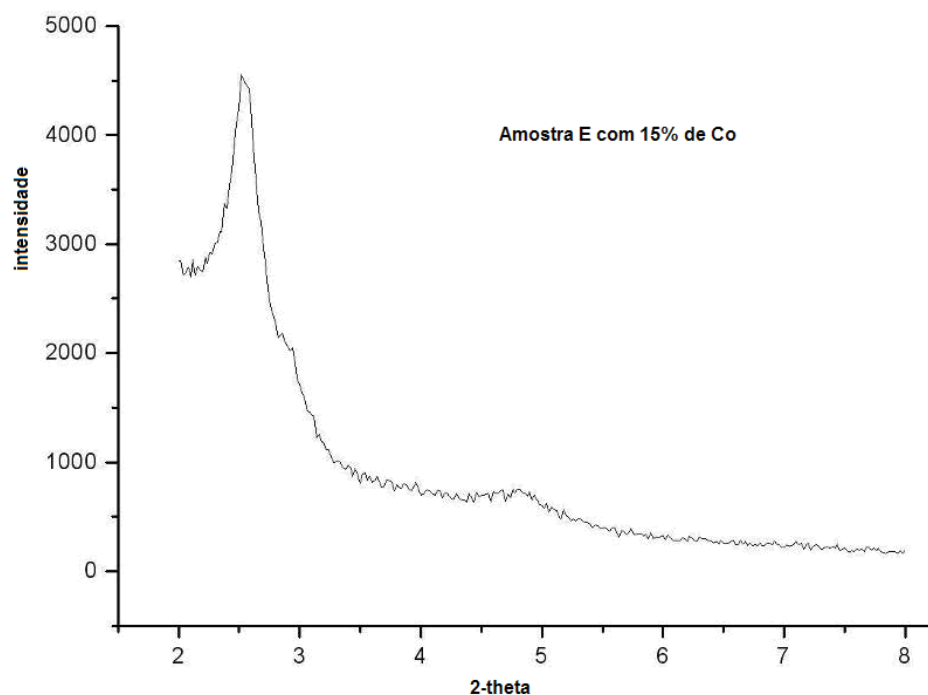


Fig. 4.25 – Difratoograma da amostra E15%Co

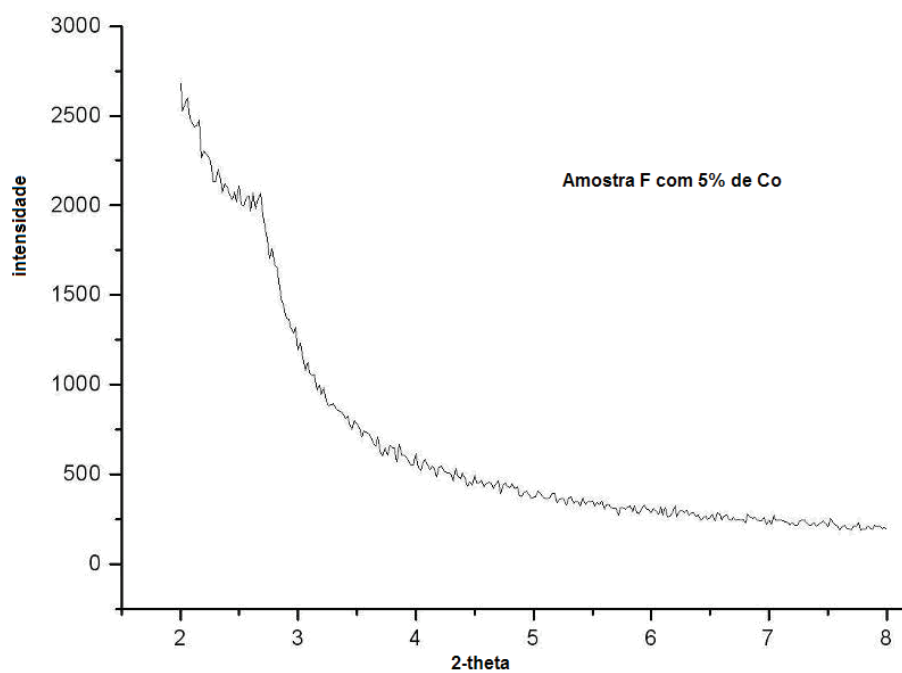


Fig. 4.26 – Difratoograma da amostra F5%Co

As figuras Fig. 4.26, Fig. 4.27 e Fig. 4.28 mostram os difratogramas de raios-X dos catalisadores suportados sintetizados com a amostra F com, respectivamente, 5%, 10% e 15% de cobalto inoculado. Embora a amostra F (Fig. 4.3) possua um sistema de mesoporos ordenados num sistema cúbico nas amostras F5% e F10%,

nos respectivos difratogramas (Fig. 4.26 e Fig. 4.27) se observa somente um pico em torno de $2,8^\circ 2\theta$ o que indica que a inoculação de cobalto resultou num aumento da desordem dos mesoporos. Por outro lado o difratograma da amostra F15% (Fig. 4.28) indica um arranjo cúbico dos mesoporos análogo a MCM-48 idêntico à amostra F não modificada (Fig. 4.3).

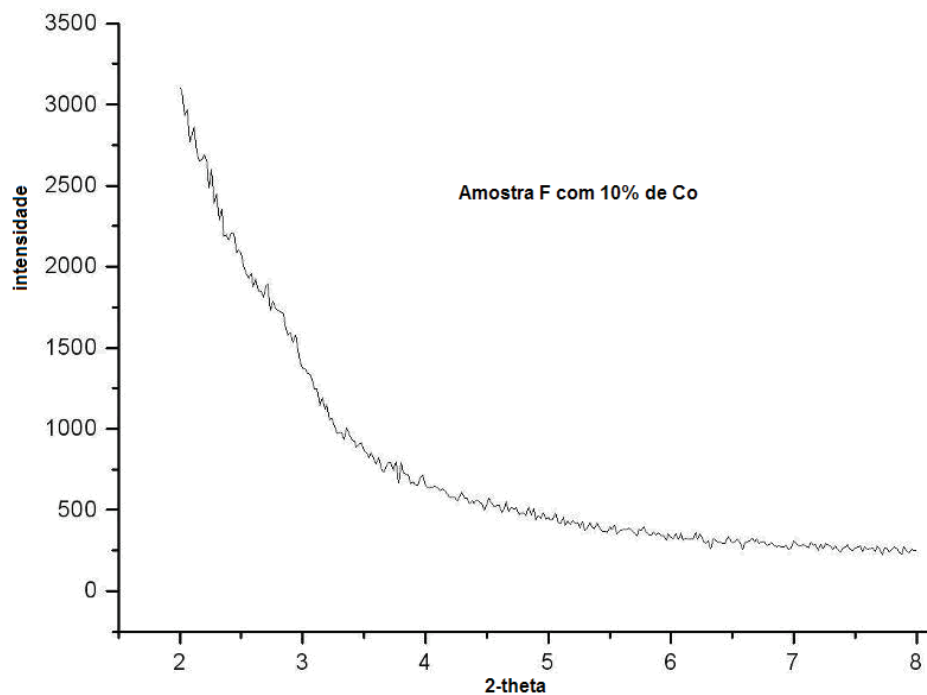


Fig. 4.27 – Difratograma da amostra F10%Co

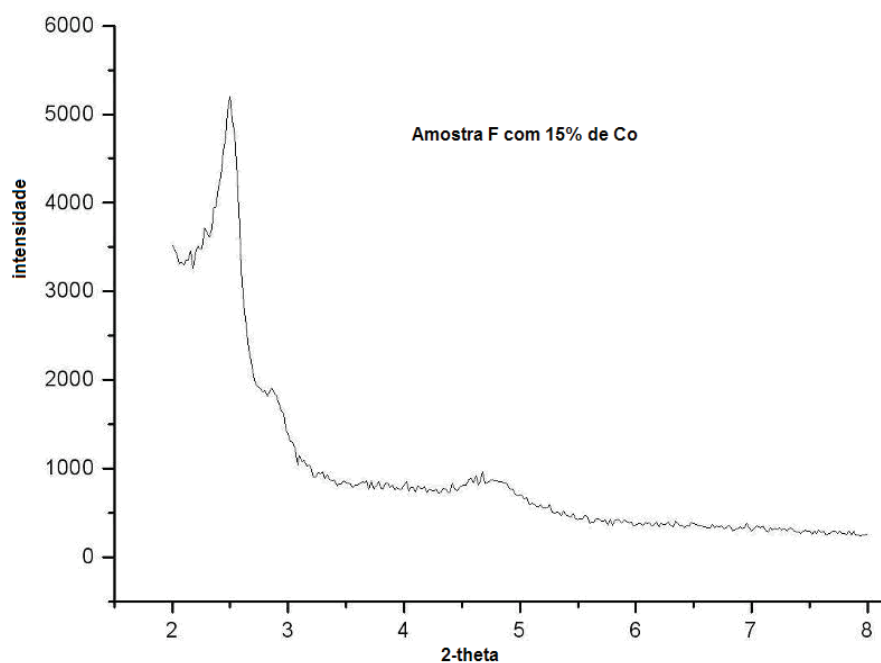


Fig. 4.28 – Difratograma da amostra F15%Co

A perda da mesoporosidade ou pelo menos o aumento da desordem dos mesoporos observados para as amostras D5% (Fig. 4.20), E5% (Fig. 4.23), E10% (Fig. 4.24), F5% (Fig. 4.26) e F10% (Fig. 4.27) pode levantar algumas inquisições sobre tais catalisadores suportados, entre elas:

- i) O material mesoporoso formado é instável;
- ii) Parte do cobalto inoculado se faz parte da estrutura mesoporosa e altera a assinatura de raios-X;
- iii) Parte do cobalto não penetrou na estrutura e interfere no difratograma.

A primeira pergunta se faz pertinente, pois todas as amostras com 15% de cobalto inoculado mostraram a preservação do arranjo de mesoporos da amostra de partida indicando que um alto teor de cobalto estabiliza a estrutura da sílica. Também as demais perguntas são pertinentes, mas exigem um estudo mais profundo.

4.2.2.2. DRX em alto ângulo

As figuras Fig. 4.29, Fig. 4.30 e Fig. 4.31 mostram os difratogramas das amostras D, E e F, respectivamente, com 5, 10 e 15% de cobalto inoculado entre **35 e 50 °2θ**, faixa onde se espera as reflexões mais intensas de óxidos de cobalto. Em todas as amostras com cobalto inoculado observam-se picos de baixa intensidade em torno de 37 e 45 °2θ que podem ser atribuídos à presença de Co_3O_4 , que mostra na faixa observada picos em 36,9, 38,6 (de baixa intensidade), 44,8 e 44,9 °2θ (Fig. 4.32). A formação de tetróxido de tricobalto é esperada depois do aquecimento a 400 – 500 °C de compostos de Co(II) na presença de oxigênio (Holleman-Wiberg, 2007) como foi feito durante o processo de inoculação. Como esses picos são bastante espalhados, possivelmente se forma outro composto de cobalto, provavelmente um silicato – isso será tratado mais adiante neste trabalho.

Os picos de alta intensidade em torno de 39 e 45 °2θ, observados nos difratogramas das amostras D5%, F10% e F5% são artefatos, atribuídos ao porta

amostra utilizado, de alumínio, que possui reflexões no DRX em 38,5, 44,7 e 44,8 $^{\circ}2\theta$ (Fig. 4.32).

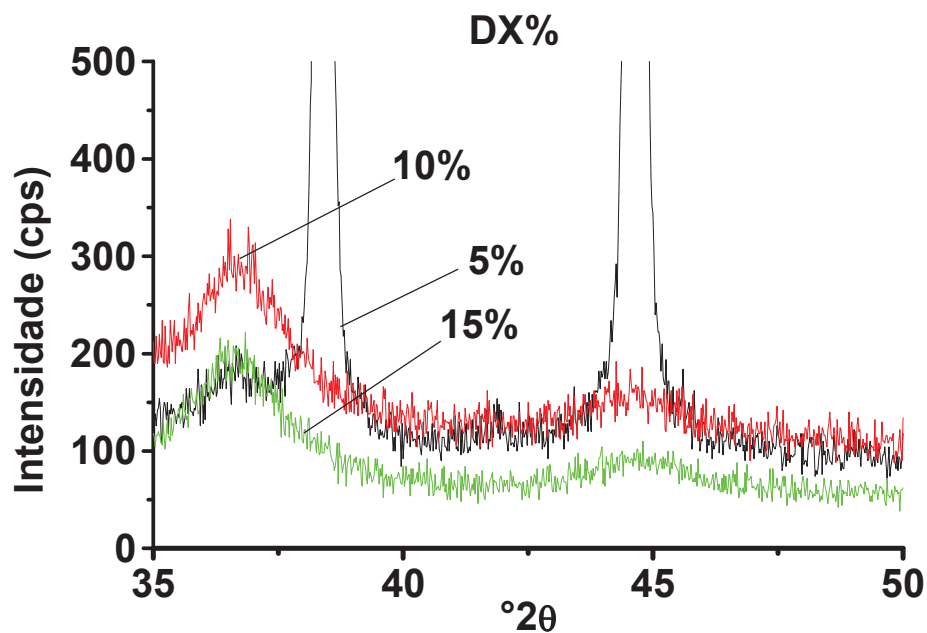


Fig. 4.29 – DRX em alto ângulo das amostras DX%.

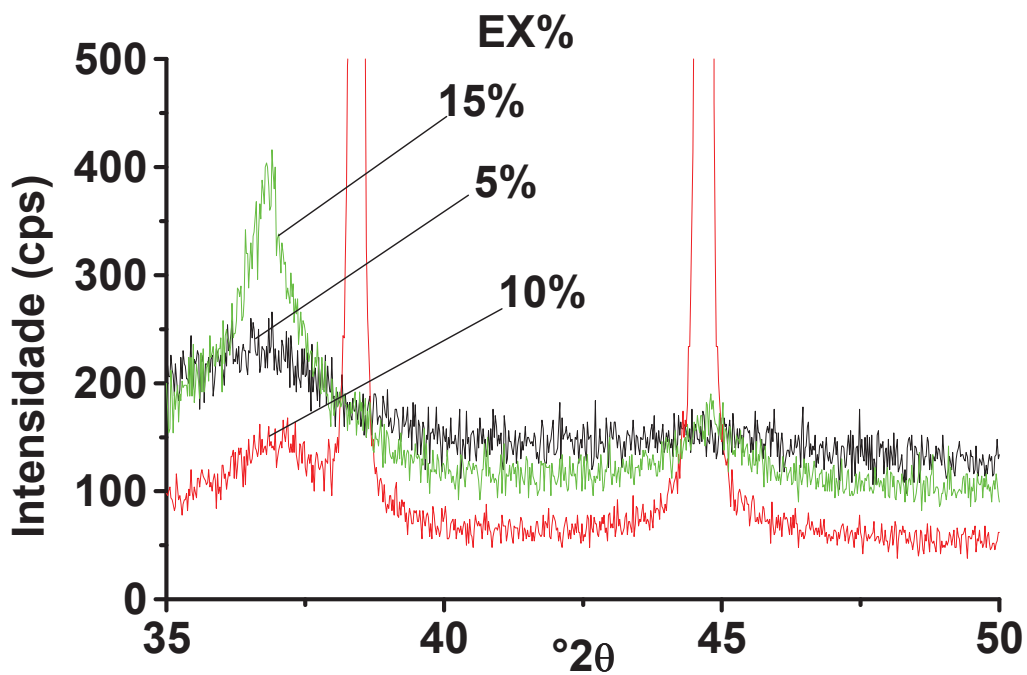


Fig. 4.30 – DRX em alto ângulo das amostras EX%.

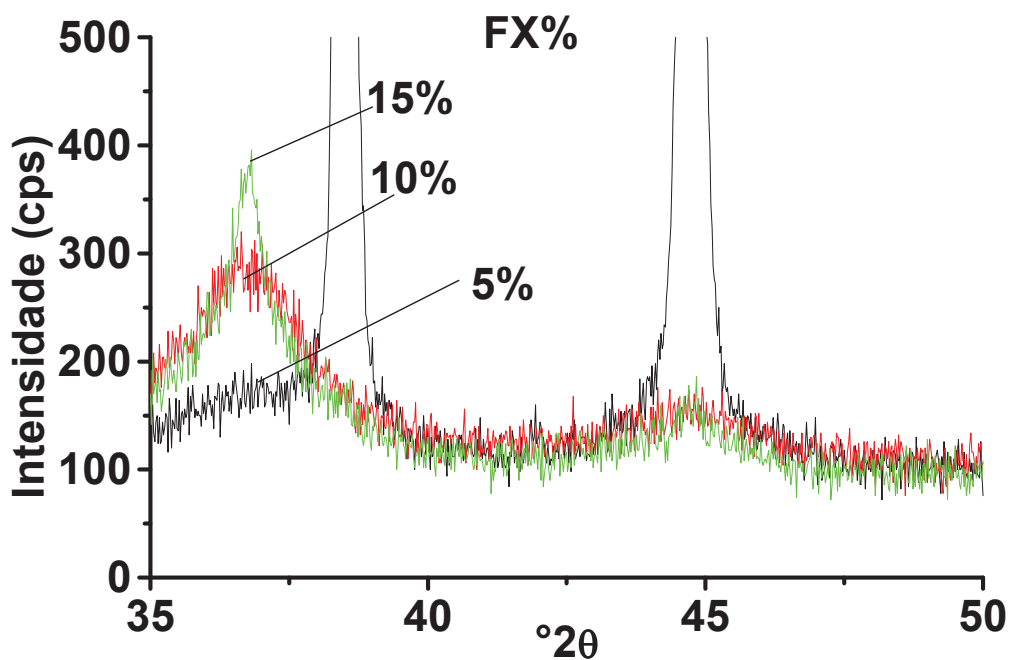


Fig. 4.31 – DRX em alto ângulo das amostras FX%.

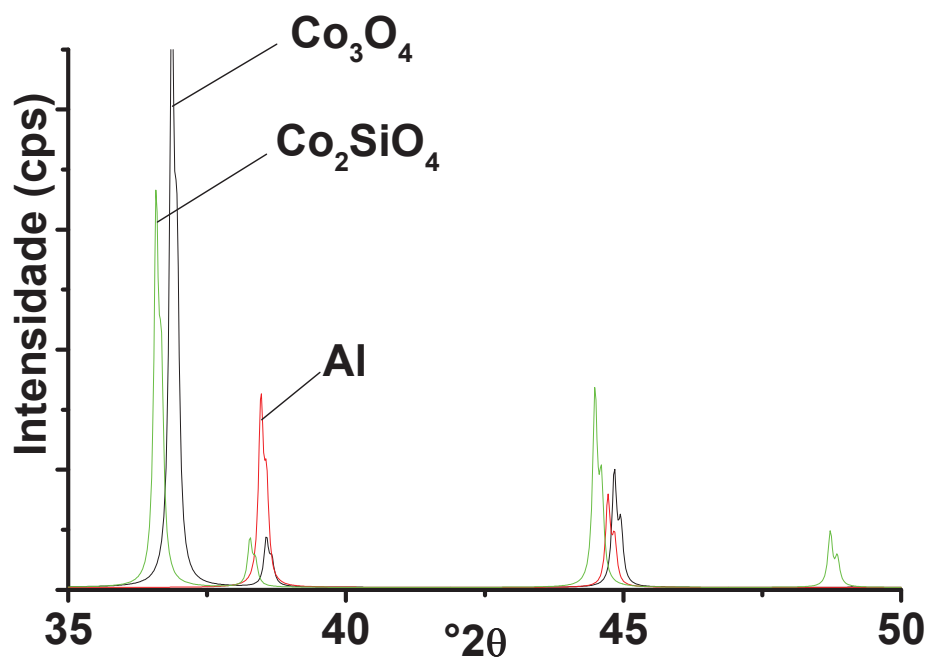


Fig. 4.32 – XRD de Co_3O_4 (ICSD código 9362), Co_2SiO_4 (ICSD código 845) e Al (ICSD código 43423).

A equação de *Scherrer* (ide item 2.1.4) permite estimar o tamanho de cristalitos a partir da largura a meia altura e da posição do pico de reflexão. A Tab. 4.6 enumera a posição e a largura a meia altura do pico mais intenso de Co_3O_4 observado nos difratogramas das figuras Fig. 4.29, Fig. 4.30 e Fig. 4.31, junto com a extensão dos cristalitos (t_{crist}) calculados. Estes resultados mostram que os cristalitos formados na inoculação de cobalto possuem um tamanho médio de 4,8 nm e uma tendência de aumento do tamanho com aumento do teor de cobalto inoculado.

Tab. 4.6 – Tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 nos catalisadores suportados.

Amostra	Área	2θ (°)	Largura a meia altura (°)	θ (°)	t_{crist} (nm)
D5%	80,30	36,81	1,34	18,41	6,53
D10%	285,02	36,64	1,76	18,32	4,97
D15%	219,32	36,62	1,69	18,31	5,17
E5%	240,16	36,44	2,61	18,22	3,35
E10%	162,38	37,00	2,03	18,50	4,31
E15%	438,72	36,77	1,69	18,39	5,17
F5%	107,42	36,97	2,13	18,49	4,11
F10%	316,98	36,69	1,89	18,35	4,63
F15%	342,46	36,73	1,05	18,37	8,33

Os dados da Tab. 4.6 também indicam uma diminuição do valor de 2θ do pico principal de Co_3O_4 com aumento do teor de cobalto inoculado. Tal deslocamento do pico atribuído a Co_3O_4 poderia indicar a formação de Co_2SiO_4 , que possui picos em torno de 36,58, 38,28, 44,28, 44,46, 48,72, 48,84 2θ (Fig. 4.32), na presença de altas quantidades de cobalto. A formação de Co_2SiO_4 pela interação dos cátions de cobalto(II), de caráter ácido, com a superfície da sílica, hidroxilas

(OH), poderia explicar o evidente efeito de estabilização da estrutura mesoporosa observado para a inoculação de quantidades elevadas de cobalto (vide item 4.2.2.1).

4.2.3. Adsorção/Dessorção de N₂

4.2.3.1. Amostras D5%, D10% e D15%

As isotermas das amostras D5%, D10% e D15% são demonstradas nas figuras Fig. 4.33, Fig. 4.34 e Fig. 4.35 e indicam a presença de material mesoporoso. Em comparação com a amostra D não modificada a mesoporosidade aumenta com a inoculação de óxido de cobalto na amostra D. Este aumento de mesoporosidade é confirmado com o aumento da superfície específica mostrado pelos dados da tabela Tab. 4.7. Por outro lado esta Tabela mostra que o volume total de poros e dos microporos diminuem nas amostras D5% e D10%. Esta diminuição indica que, provavelmente durante o processo de inoculação, sílica microporosa é dissolvida liberando o acesso aos mesoporos presentes na amostra D, mas o mesmo continua parcialmente bloqueado por sílica amorfa microporosa.

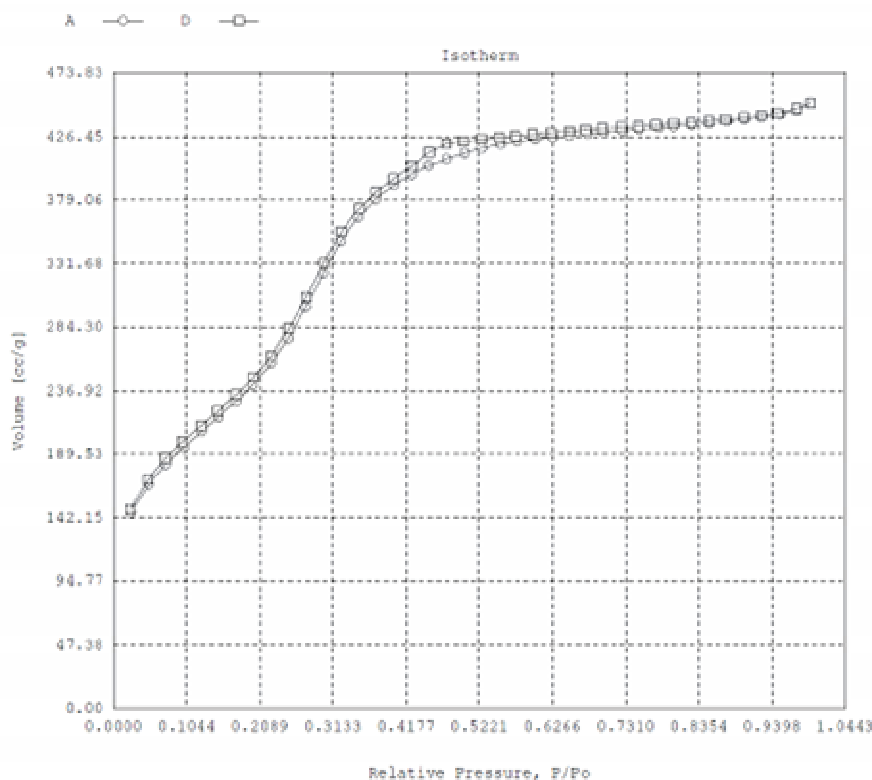


Fig. 4.33 – Isotherma do *catalisador suportado D5%Co*

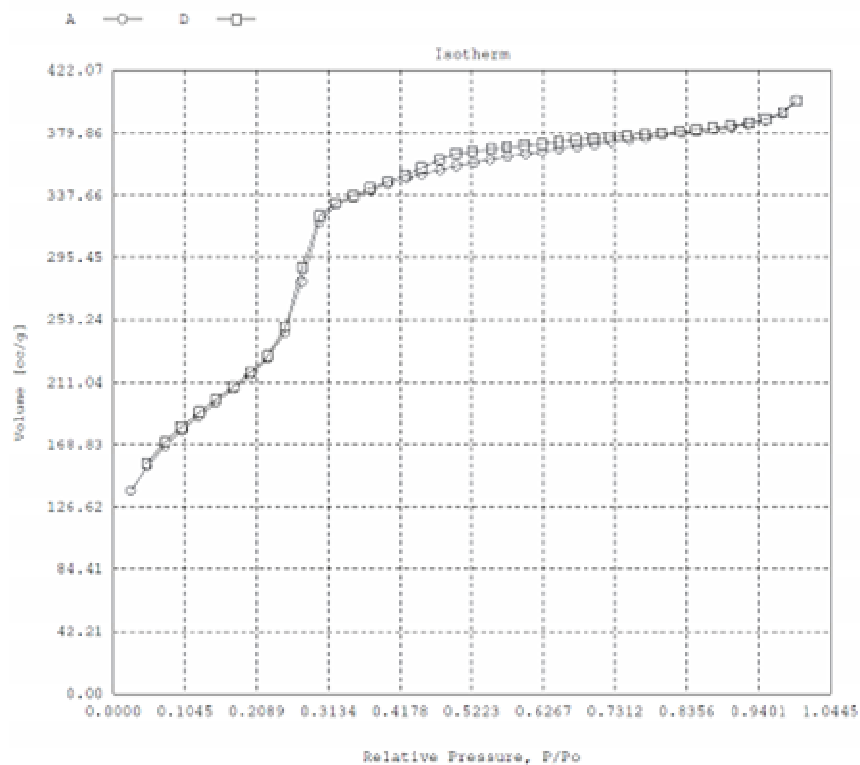


Fig. 4.34 – Isoterma do *catalisador suportado D10%Co*

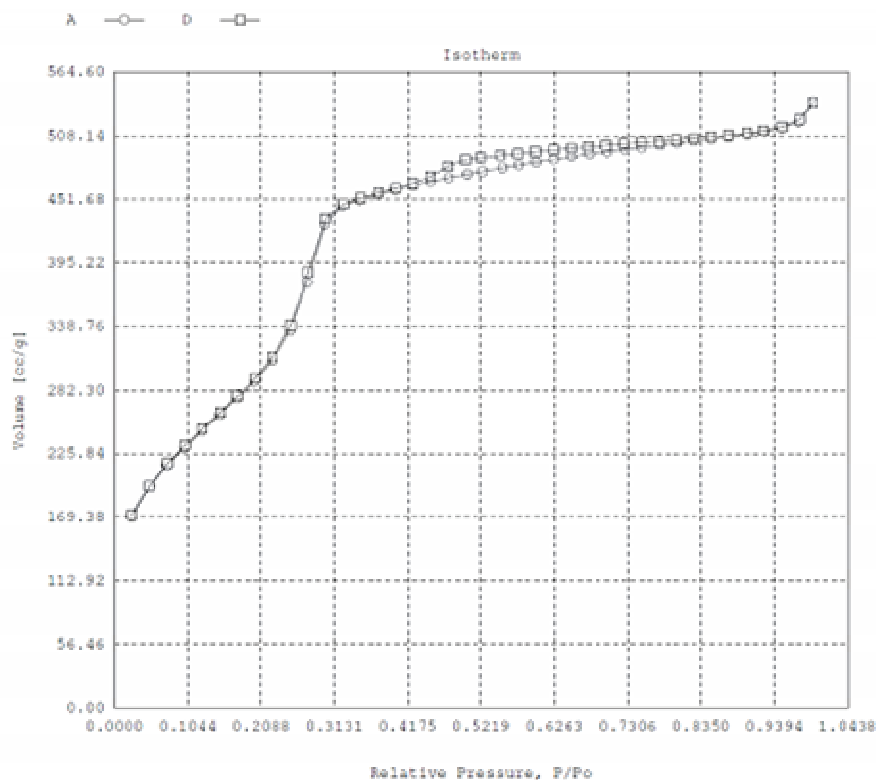


Fig. 4.35 – Isoterma do *catalisador suportado D15%Co*

Tab. 4.7 – Comparação entre análises dos *catalisadores suportados* D

Catalisador suportado	D	D5%Co	D10%Co	D15%Co
V_{total} (cm³.g⁻¹)	0,89	0,79	0,66	0,96
V_{micro} (cm³.g⁻¹)	0,42	0,35	0,33	0,43
Área (m².g⁻¹)	603	914	1020	1251
Diâmetro médio (nm)	2,46	2,52	2,39	2,39

O desbloqueio de mesoporos durante a inoculação de óxido de cobalto na amostra D é também indicado pela diminuição do “ombro” em torno de 4 nm observado na distribuição BJH, obtida pelo ramo de dessorção da isoterma mostrada nas figuras Fig. 4.36, Fig. 4.37 e Fig. 4.38 para as amostras D5%, D10% e D15%, respectivamente. Tal “ombro” não é observado se a distribuição BJH é determinada a partir do ramo de adsorção (vide Anexo) indicando, como foi discutido no item 4.1.3.1, o bloqueio parcial de mesoporos. Assim a diminuição deste pico artificial mostra o desbloqueio dos mesoporos pela dissolução de sílica amorfa e microporosa. A presença de sílica microporosa nas amostras D5% e D10% diminui durante o processo de inoculação, o que é mostrado pela diminuição do volume de microporos nestas amostras, revelado nos dados da tabela Tab. 4.7.

Na amostra D15% porém, com se observa nos dados da tabela Tab. 4.7, que o volume de microporos é o mesmo da amostra D não modificada, indicando que a sílica microporosa não se dissolveu durante a inoculação de óxido de cobalto. Mesmo assim se observa na amostra D15% uma superfície específica e um volume total maior, indicando um desbloqueio dos mesoporos.

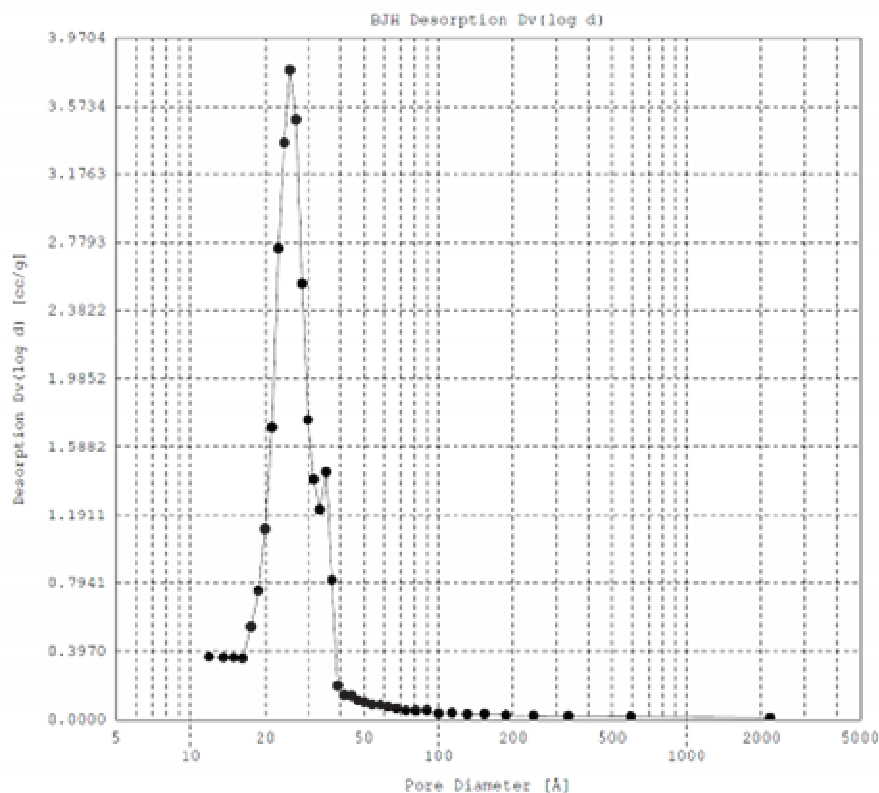


Fig. 4.36 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado D5%Co*

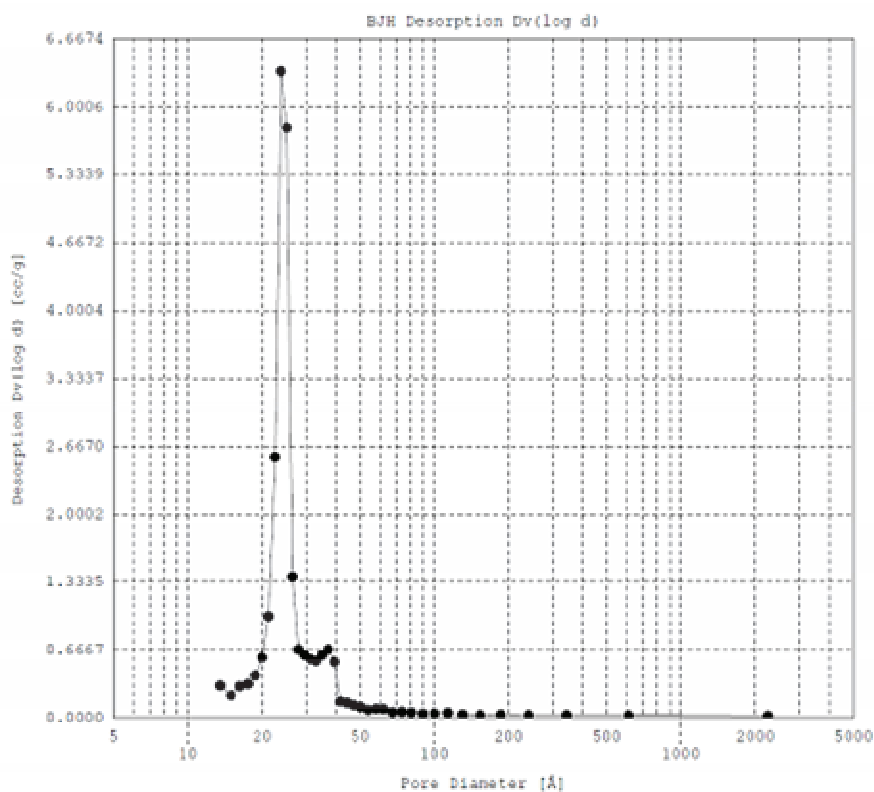


Fig. 4.37 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado D10%Co*

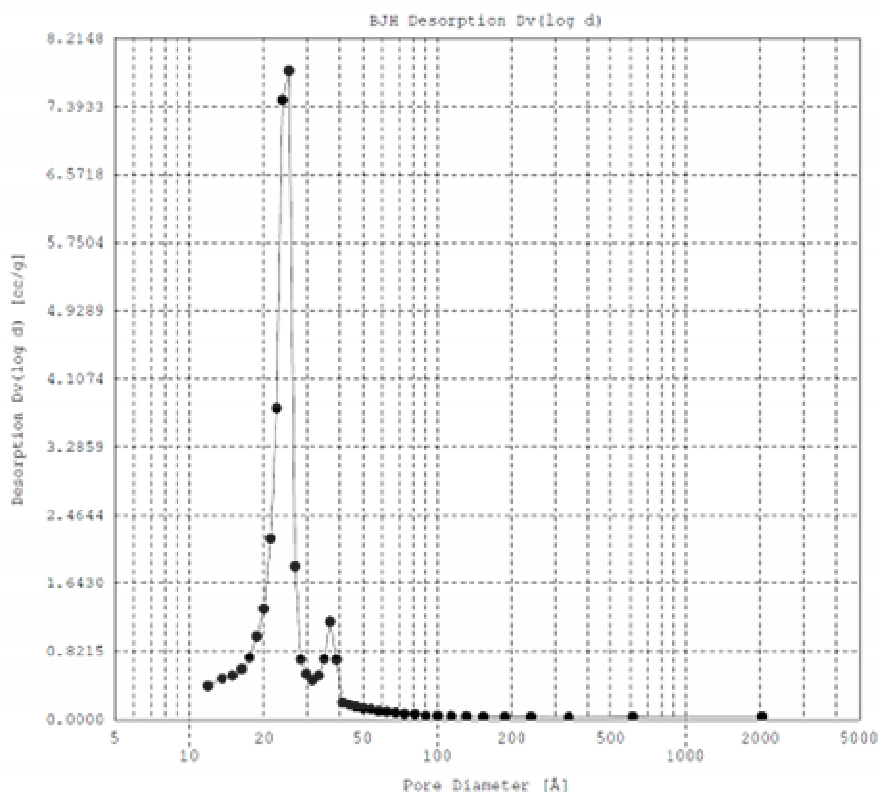


Fig. 4.38 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do catalisador suportado D15%Co

4.2.3.2. Amostras E5%, E10% e E15%

As isotermas de fisissorção de nitrogênio nas amostras E5%, E10% e E15% são mostradas nas figuras Fig. 4.39, Fig. 4.40 e Fig. 4.41, respectivamente, e o volume total, o volume de microporos e o diâmetro médio dos mesoporos em comparação com os valores da amostra E não modificada são reportados na tabela Tab. 4.8. Estes dados mostram uma diminuição significativa do volume de microporos nas amostras com óxido de cobalto inoculado, indicando a dissolução de sílica amorfa e microporosa durante o processo de inoculação. A dissolução de sílica amorfa também é indicada pelo desbloqueio de mesoporos durante a inoculação de óxido de cobalto nas amostras E5%, E10% e E15% sugerido pela diminuição do “ombro” em torno de 4 nm observado na distribuição BJH, obtida pelo ramo de dessorção da isoterma mostrada nas figuras Fig. 4.42, Fig. 4.43 e Fig. 4.44, em comparação com a distribuição BJH da amostra E não modificada (Fig. 4.15). Como este “ombro” é ausente na distribuição BJH determinada a partir da isoterma de adsorção (vide Anexo), sua presença indica o bloqueio parcial dos mesoporos, provavelmente por sílica amorfa, como foi discutido no item 4.1.3.1.

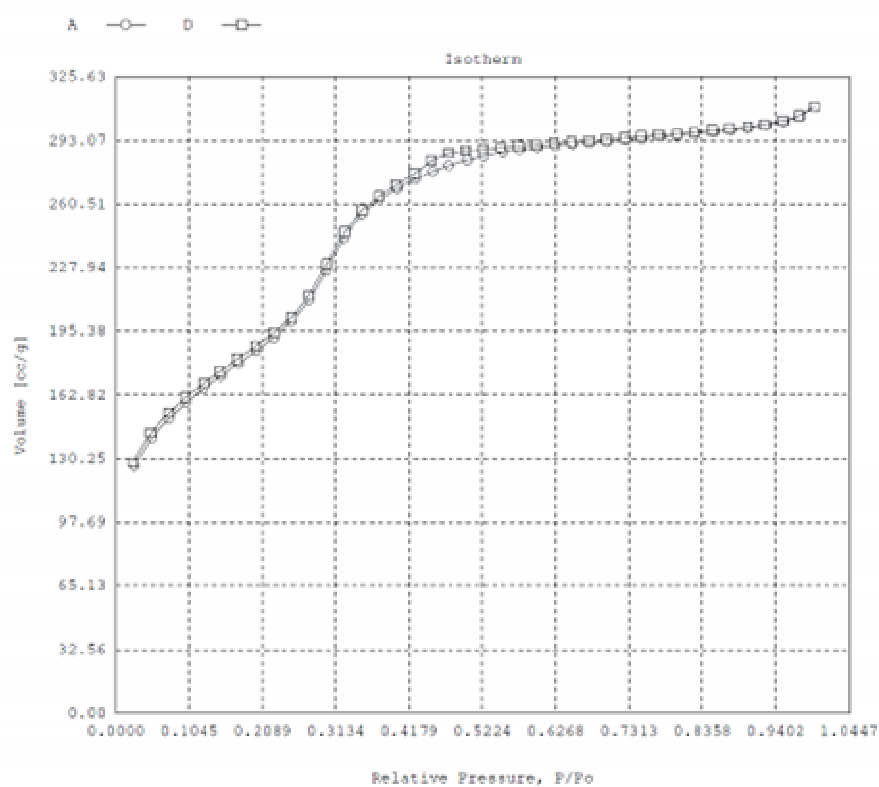


Fig. 4.39 – Isoterma do *catalisador suportado E5%Co*

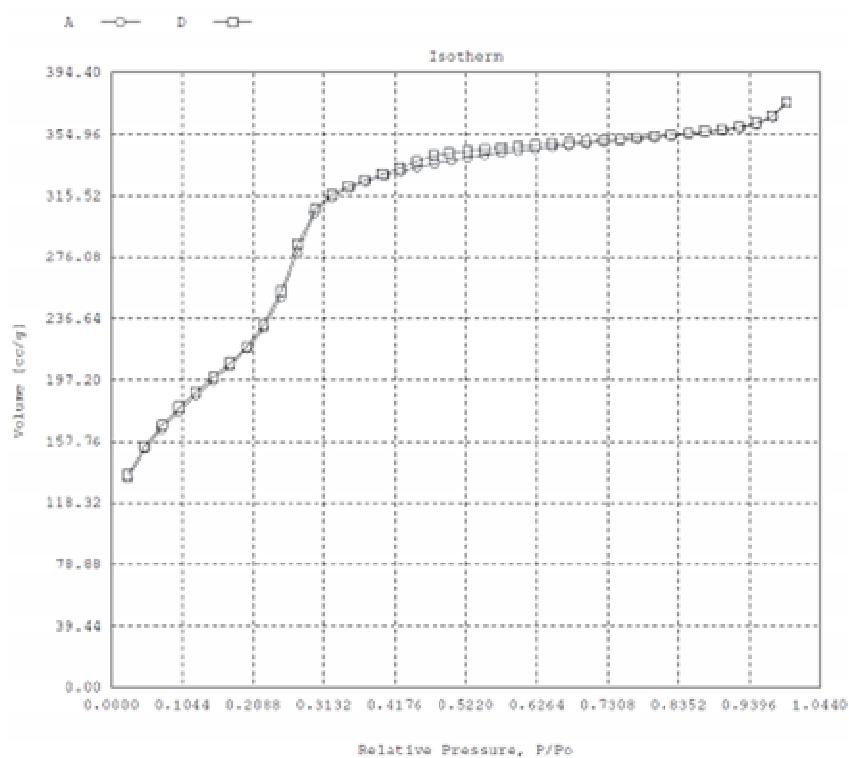


Fig. 4.40 – Isoterma do *catalisador suportado E10%Co*

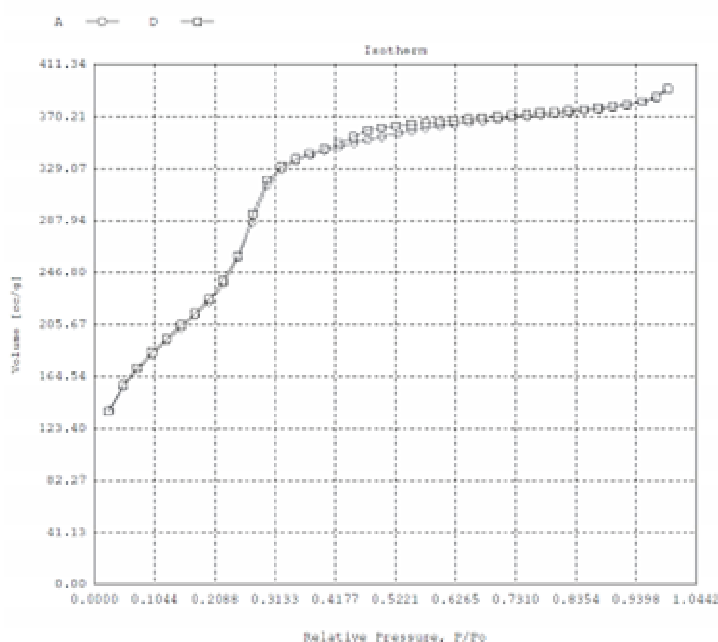


Fig. 4.41 – Isoterma do *catalisador suportado E15%Co*

Tab. 4.8 – Comparação entre análises dos *catalisadores suportados E*

Catalisador suportado	E	E5%Co	E10%Co	E15%Co
$V_{\text{total}} \text{ (cm}^3\text{.g}^{-1}\text{)}$	1,11	0,48	0,64	0,68
$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3\text{.g}^{-1}\text{)}$	0,53	0,27	0,32	0,33
Área (m ² .g ⁻¹)	1713	701	989	1032
Diâmetro médio (nm)	2,51	2,66	2,38	2,38

Por outro lado, se observa também uma diminuição significativa do volume total nas amostras com cobalto inoculado (Tab. 4.8) indicando que a inoculação causa também o colapso da estrutura mesoporosa. Esta diminuição da mesoporosidade é maior para a amostra E5%, diminui para a amostra E10% e é menor para a amostra E15%, indicando a estabilização da estrutura mesoporosa MCM-48 pela inoculação do cobalto, confirmando os resultados da difração de raios-X (vide item 4.2.2.1).

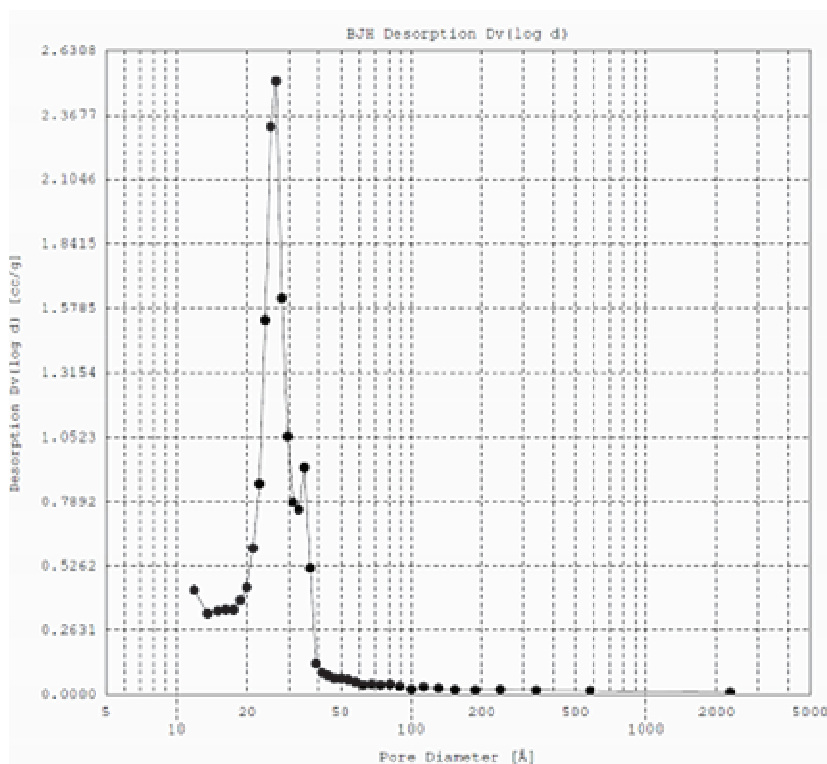


Fig. 4.42 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado E5%Co*

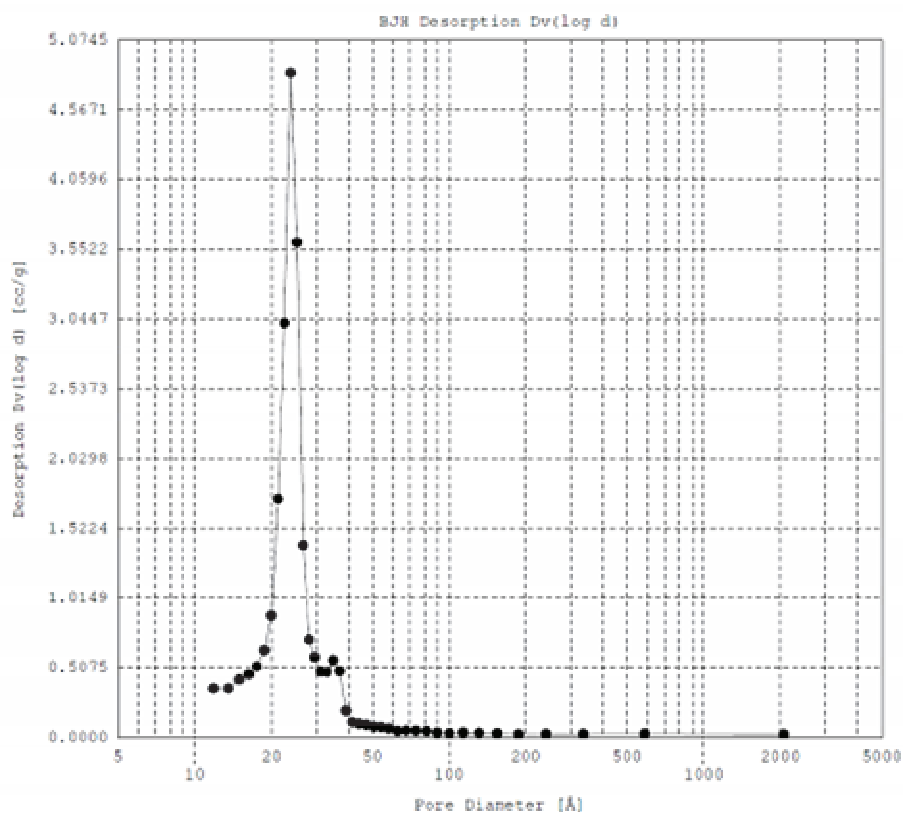


Fig. 4.43 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado E10%Co*

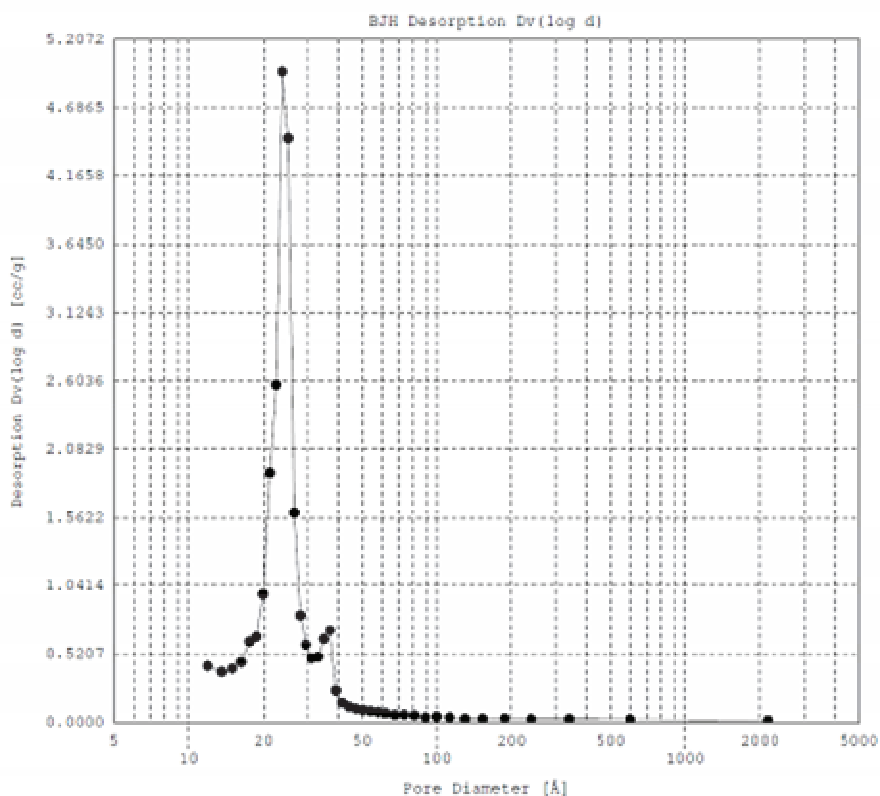


Fig. 4.44 – BJH $D_v(\log d)$ de dessorção do catalisador suportado E15%Co

4.2.3.3. Amostras F5%, F10% e F15%

As isotermas de fisissorção de nitrogênio nas amostras F5%, F10% e F15% são mostradas nas

Fig. 4.45, Fig. 4.46 e Fig. 4.47, respectivamente, e o volume total, o volume de microporos e o diâmetro médio dos mesoporos em comparação com os valores da amostra F não modificada são reportados na tabela

Tab. 4.9. Estes dados mostram, como para as outras amostras de MCM-48 (amostras E, E5%, E10% e E15%), uma diminuição significativa do volume de microporos nas amostras com óxido de cobalto inoculado, indicando a dissolução de sílica amorfa e microporosa durante o processo de inoculação.

Por outro lado, se observa também uma diminuição significativa do volume total nas amostras com cobalto inoculado indicando que a inoculação causa também o colapso da estrutura mesoporosa. Esta diminuição da mesoporosidade é grande para as amostra F5% e F10% mas pequeno para a amostra F15% indicando a estabilização da estrutura mesoporosa MCM-48 pela inoculação do cobalto, confirmando os resultados da difração de raios-X (vide item 4.2.2.1).

O colapso da estrutura de MCM-48 durante a inoculação de cobalto também é indicado pelo bloqueio parcial dos mesoporos nas amostras modificadas, sugerido pela observação de um “ombro” em torno de 4 nm na distribuição BJH obtida pelo ramo de dessorção da isoterma, mostradas nas figuras Fig. 4.48, Fig. 4.49 e Fig. 4.50 em comparação com a distribuição BJH da amostra F não modificada (Fig. 4.16). Como este “ombro” é ausente na distribuição BJH determinada a partir da isoterma de adsorção (vide Anexo), sua presença indica o bloqueio parcial dos mesoporos, provavelmente pela formação de sílica amorfa durante a inoculação de cobalto.

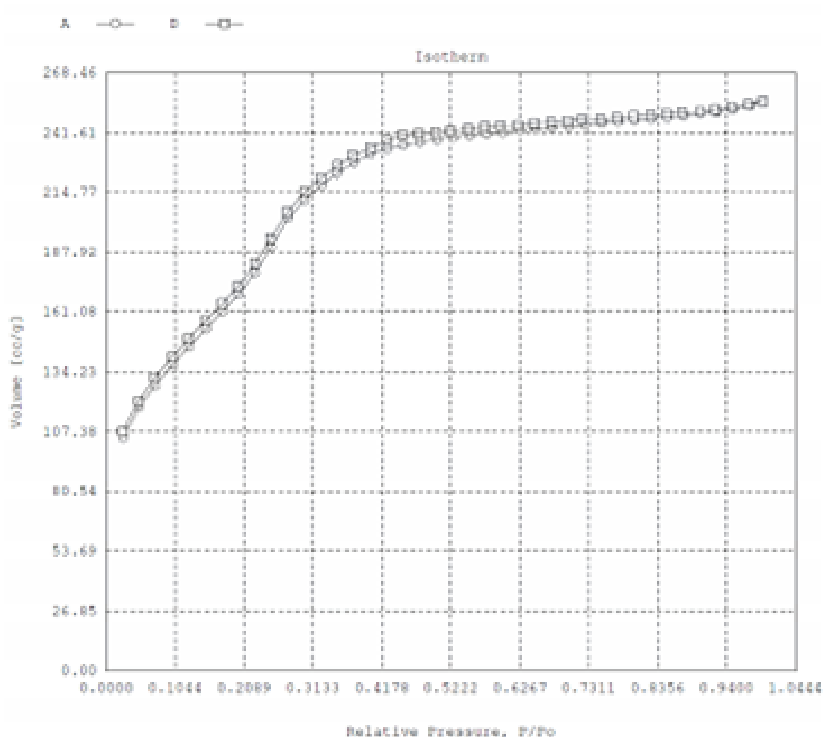


Fig. 4.45 – Isotherma do catalisador suportado F5%Co

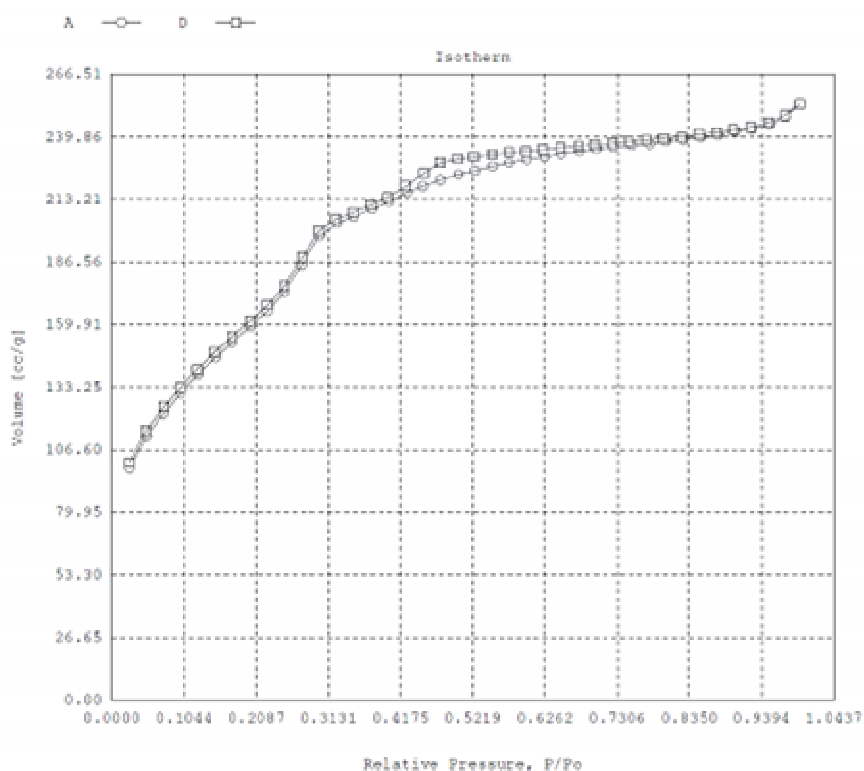


Fig. 4.46 – Isoterma do *catalisador suportado F10%Co*

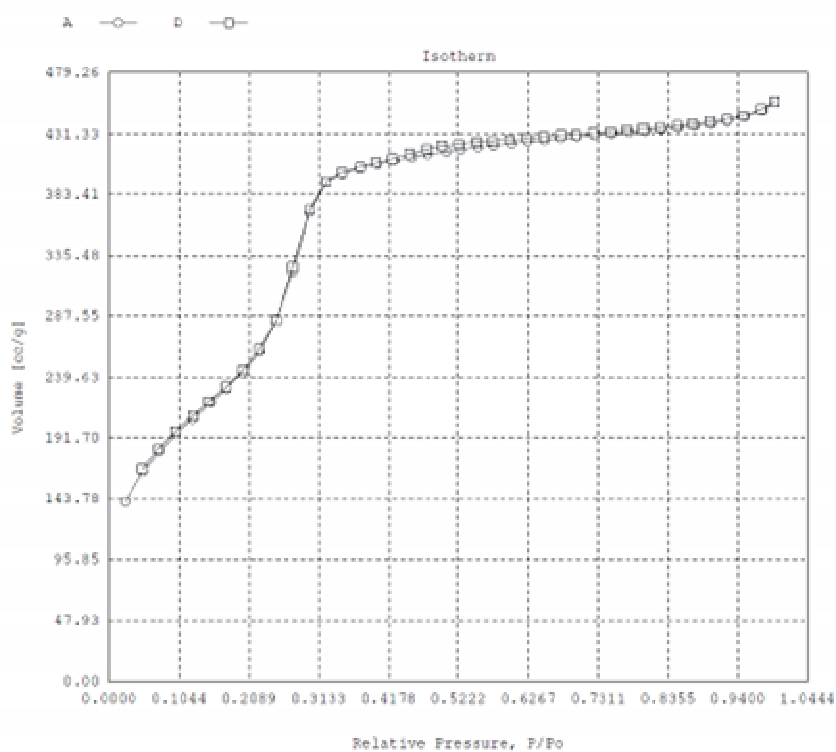
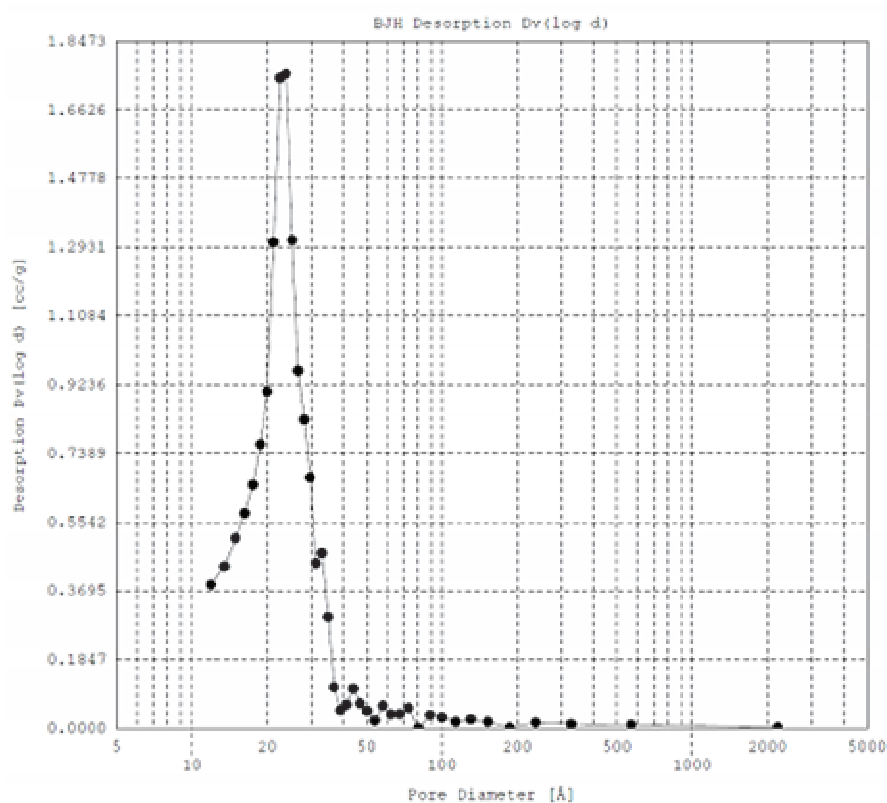


Fig. 4. 47 – Isoterma do *catalisador suportado F15%Co*

Tab. 4.9 – Comparação entre análises dos *catalisadores suportados F*

Catalisador suportado	F	F5%Co	F10%Co	F15%Co
$V_{\text{total}} \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	0,87	0,42	0,42	0,80
$V_{\text{micro}} \text{ (cm}^3\cdot\text{g}^{-1}\text{)}$	0,48	0,25	0,23	0,38
Área (m ² .g ⁻¹)	1477	677	627	1223
Diâmetro médio (nm)	2,25	2,25	2,38	2,52

Fig. 4.48 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado F5%Co*

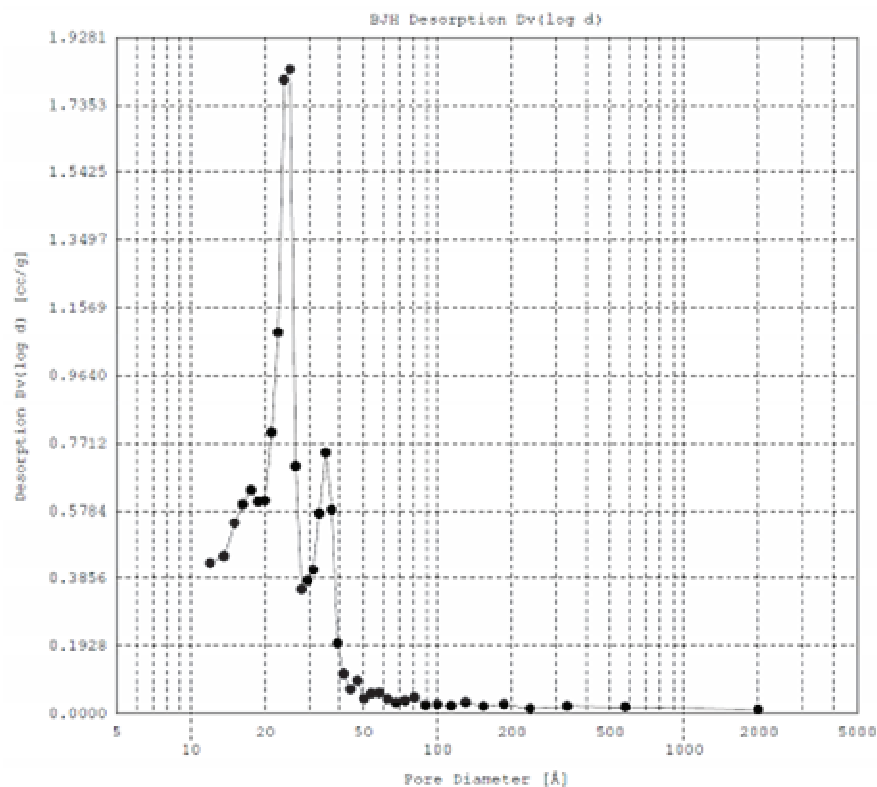


Fig. 4.49 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado F10%Co*

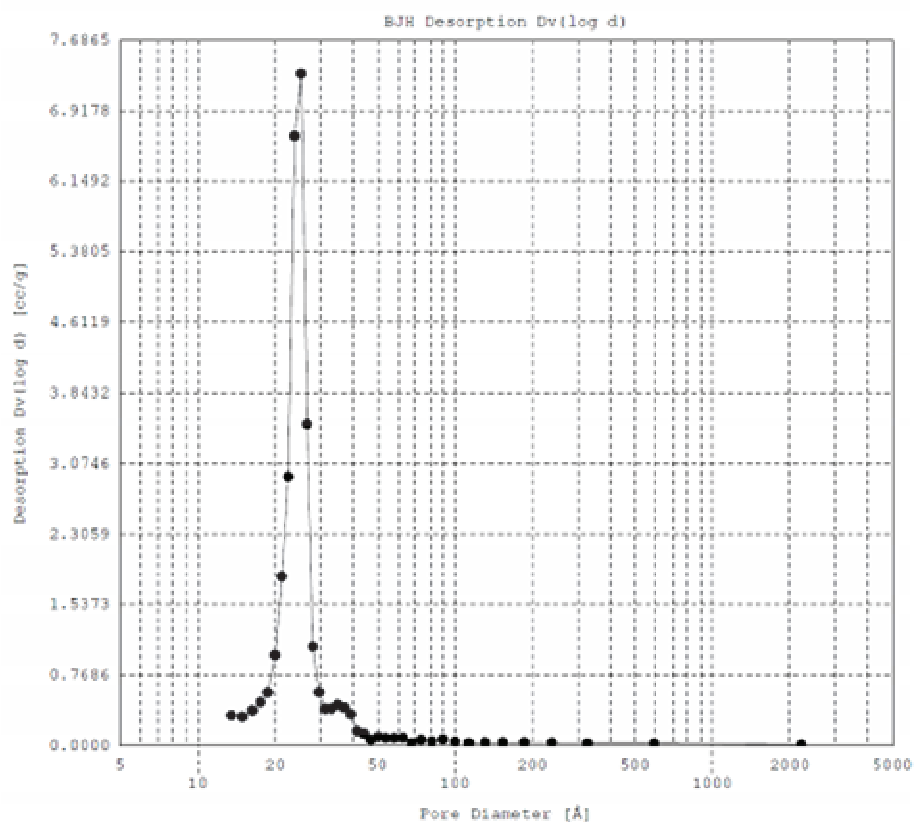


Fig. 4.50 – BJH Dv(log d) de dessorção do *catalisador suportado F15%Co*

Os *catalisadores suportados* gerados pela inoculação de cobalto em baixos percentuais (5 e 10%) das amostras D, E e F apresentaram uma desordenação estrutural caracterizada pelo DRX em baixos ângulos e demais medidas, principalmente de fisissorção. Surpreendentemente, as amostras com elevado percentual de cobalto (15%) não sofreram com este fenômeno. Foi identificada a presença Co_3O_4 e/ou de Co_2SiO_4 pelos DRX de alto ângulo. Quando o cobalto é inoculado em baixos teores acaba deformando a superfície dos mesoporos (ângulos de ligação diferentes dos ângulos originais dos mesoporos), mas em elevado teor (15%) o cobalto toma toda superfície estabilizando a estrutura mesoporosa. Os cristalitos de óxido e silicato de cobalto possuem diâmetros em torno de 5 nm, indicando uma alta dispersão do cobalto na superfície dos mesoporos.

4.2.4. Análise granulométrica a laser

4.2.4.1. Amostras D5%, D10% e D15%

Os histogramas das amostras D5%, D10% e D15% são mostrados nas figuras Fig. 4.51, Fig. 4.52 e Fig. 4.53, respectivamente. Os diâmetros médios e as propriedades texturais (área específica e diâmetro de poros) das esferas mesoporosas nestas amostras em comparação com os mesmos dados para a amostra D são enumerados na Tab. 4.10.

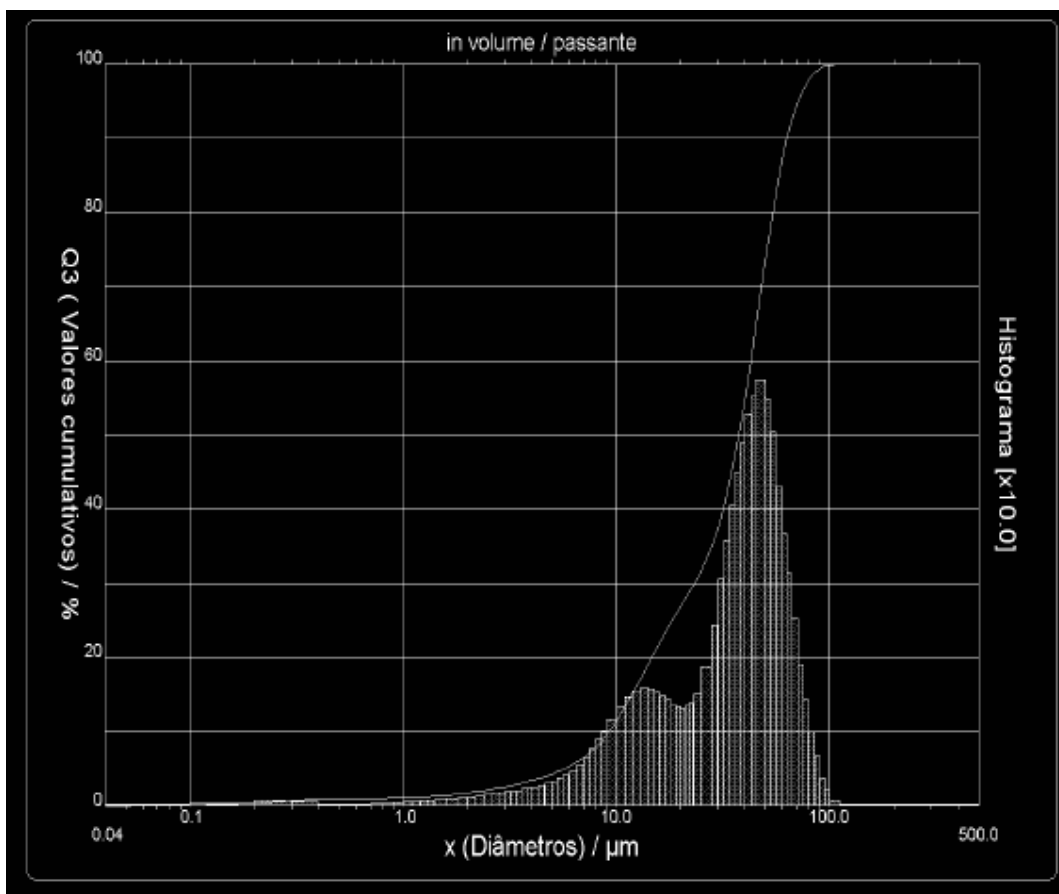


Fig. 4.51 – Histograma da amostra D5%.

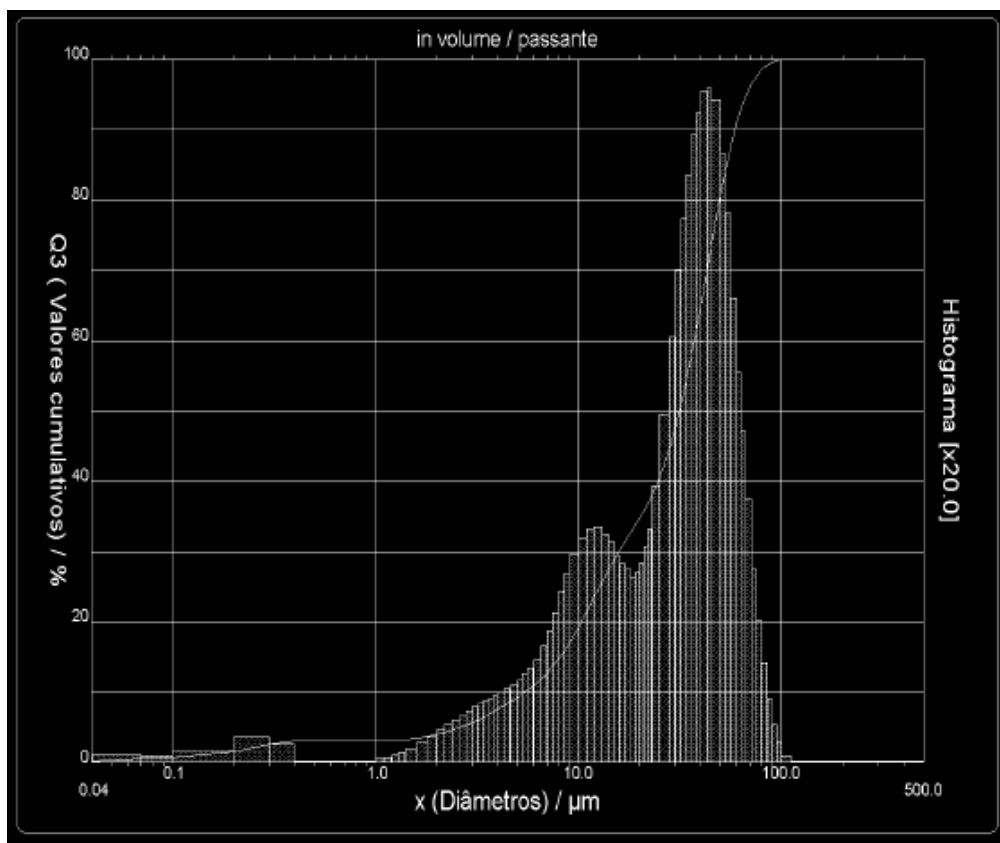


Fig. 4.52 – Histograma da amostra D10%.

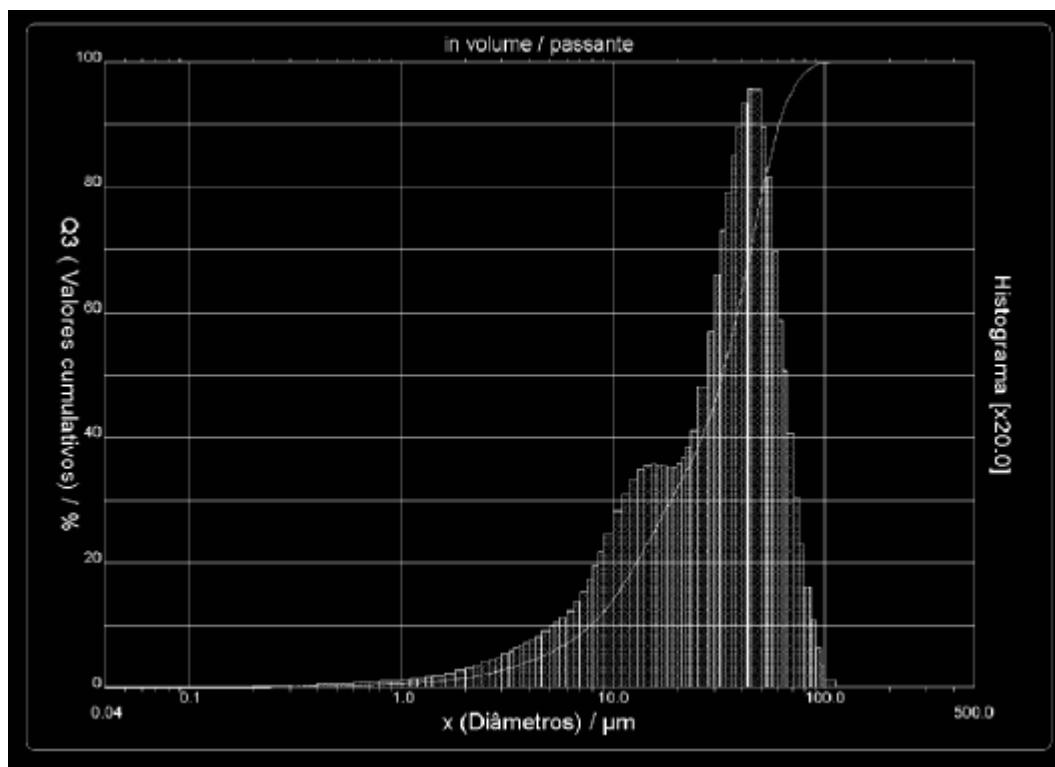


Fig. 4.53 – Histograma da amostra D15%.

Observa-se nestes histogramas que a quantidade relativa das partículas com diâmetros em torno de 33 μm aumentou depois da inoculação de cobalto em comparação com o histograma da amostra D não modificada (Fig. 4.17). O diâmetro médio das partículas observado nas amostras com inoculação de cobalto é praticamente o mesmo observado para a amostra não modificada, embora um leve aumento seja observado para a amostra D5%.

O aumento da quantidade de partículas com diâmetro médio em torno de 33 μm pode ser explicado com a dissolução das partículas menores, que poderiam ser formadas por sílica amorfa. A dissolução de sílica amorfa já foi indicada pelos resultados da fisissorção de nitrogênio nestas amostras (vide item 4.2.3.1). Por outro lado, a constância do diâmetro médio e da abertura dos mesoporos das partículas indica que a estrutura mesoporosa da amostra D praticamente não é afetada durante o processo de inoculação de cobalto, embora este processo cause a dissolução de sílica amorfa microporosa.

Tab. 4.10 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporosas da amostra D sem e com cobalto inoculado.

Amostra	D	D5%	D10%	D15%
Superfície BET (m ² /g)	603	914	1020	1251
Abertura de poro (nm)	2,5	2,5	2,4	2,4
Diâmetro médio (μm)	32,7*	36,6*	31,6*	33,4*

*distribuição bimodal; †formação de aglomerados maiores; ‡distribuição unimodal.

4.2.4.2. Amostras E5%, E10% e E15%

Os histogramas das amostras E5%, E10% e E15% são mostrados nas figuras Fig. 4.54, Fig. 4.55 e Fig. 4.56, respectivamente. Os diâmetros médios e as propriedades texturais (área específica e diâmetro de poros) das esferas mesoporosas nestas amostras em comparação com os mesmos dados para a amostra E são enumerados na Tab. 4.11.

Observa-se nesta Tabela que o diâmetro médio das partículas nas amostras modificadas é significativamente diferente do diâmetro médio da amostra E não modificada. Para a amostra E5% (Fig. 4.54) se observa no histograma a formação de aglomerados com diâmetros acima de 100 μm e até com mais que 500 μm, enquanto o diâmetro médio das partículas nas amostras E10% e E15% diminui de 44,9 μm na amostra E para 26,5 e 26,9 μm, respectivamente.

A formação de partículas maiores na amostra E5%, que é acompanhada de grande perda da superfície específica indica que a integridade da estrutura mesoporosa é altamente afetada durante o processo de inoculação de cobalto como é também confirmado pelos resultados de difração de raios-X em baixo ângulo (vide item 4.2.2.1).

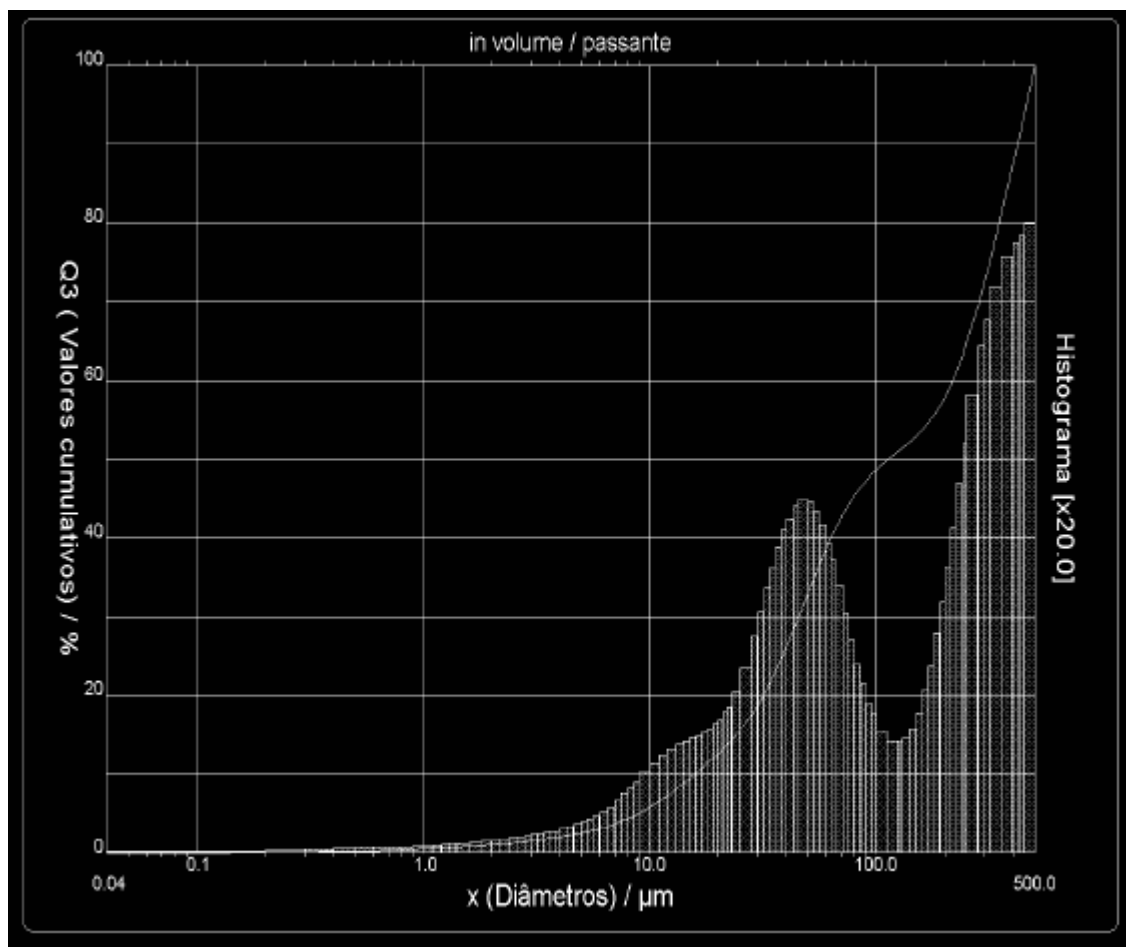


Fig. 4.54 – Histograma da amostra E5%.

Por outro lado se observa que todas as amostras E, modificadas ou não modificadas, contêm partículas com diâmetros uniformes em torno de 40 – 50 μm cuja quantidade relativa diminui significativamente em relação à amostra E na amostra E5%, mas que permanece constante nas amostras E10% e E15%. Como todas as amostras possuem mesoporos uniformes com diâmetros em torno de 2,5 nm tais partículas devem ser atribuídas à formação esperada de esferas mesoporosas.

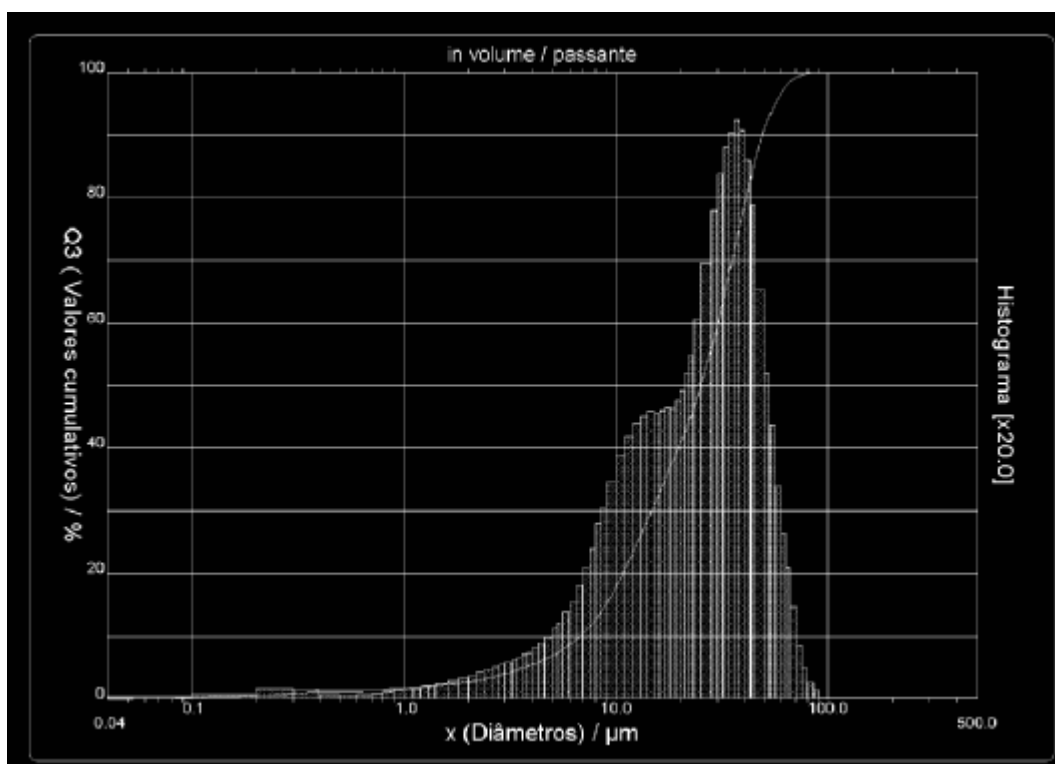


Fig. 4.55 – Histograma da amostra E10%.

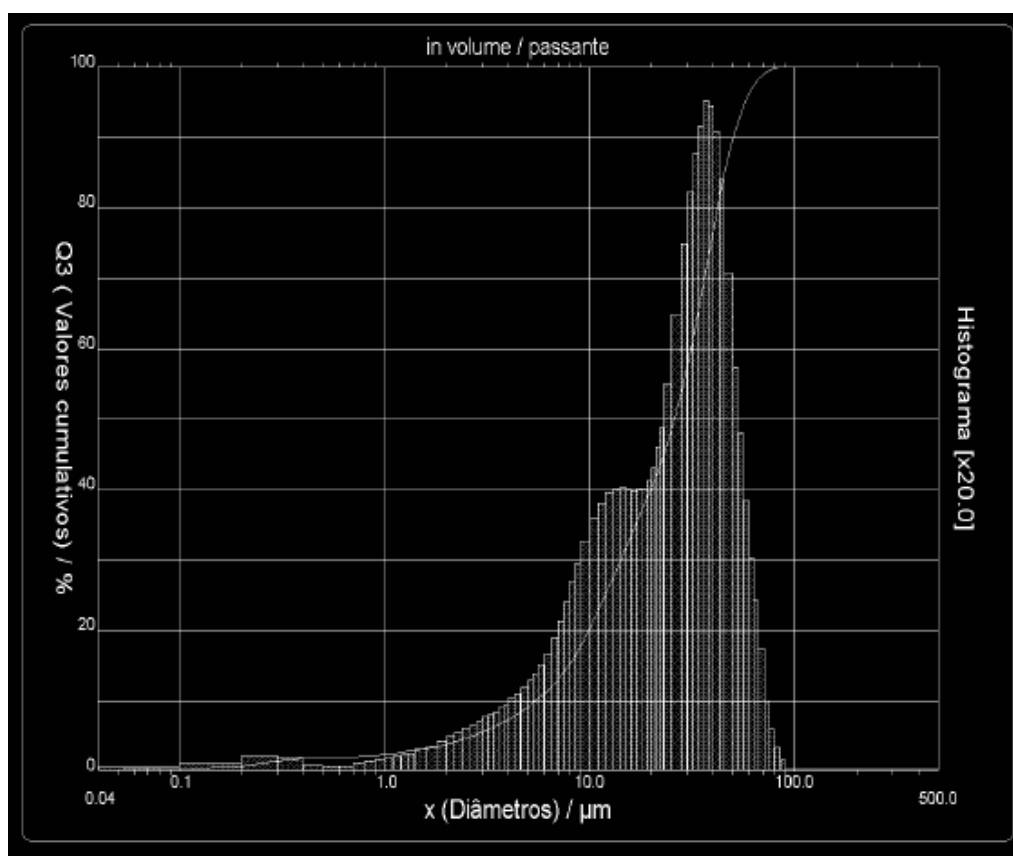


Fig. 4.56 – Histograma da amostra E15%.

Nas amostras E10% (Fig. 4.55) e E15% (Fig. 4.56) a diminuição do diâmetro médio se deve à formação de uma quantidade significativa de partículas com

diâmetros abaixo de 10 μm com valores mínimos de até 0,1 μm , indicando o colapso parcial da estrutura mesoporosa de MCM-48. A formação de sílica amorfa indicada pela formação de partículas menores é menor na amostra E15%, indicando que um alto teor de cobalto estabiliza a estrutura mesoporosa, assim confirmando os resultados de difração de raios-X em baixo ângulo (item 4.2.2.1) e da fisissorção de nitrogênio (item 4.2.3.2).

Tab. 4.11 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporosas da amostra E sem e com cobalto inoculado

Amostra	E	E5%	E10%	E15%
Superfície BET (m^2/g)	1713	701	989	1032
Abertura de poro (nm)	2,5	2,7	2,4	2,4
Diâmetro médio (μm)	44,9*	178,4 [†]	26,5*	26,9*

*distribuição bimodal; [†]formação de aglomerados maiores; [‡]distribuição unimodal.

4.2.4.3. Amostras F5%, F10% e F15%

Os histogramas das amostras F5%, F10% e F15% são mostrados nas figuras Fig. 4.57, Fig. 4.58 e Fig. 4.59, respectivamente. Os diâmetros médios e as propriedades texturais (área específica e diâmetro de poros) das esferas mesoporosas nestas amostras em comparação com os mesmos dados para a amostra F são enumerados na Tab. 4.12.

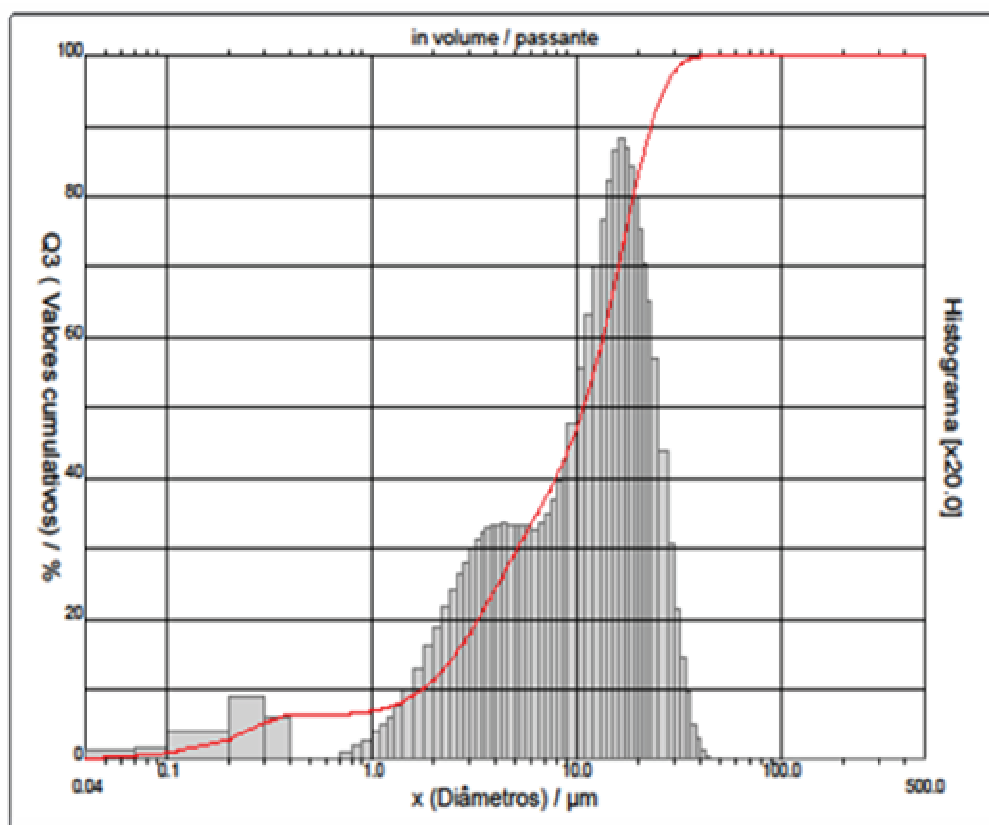


Fig. 4.57 – Histograma da amostra F5%.

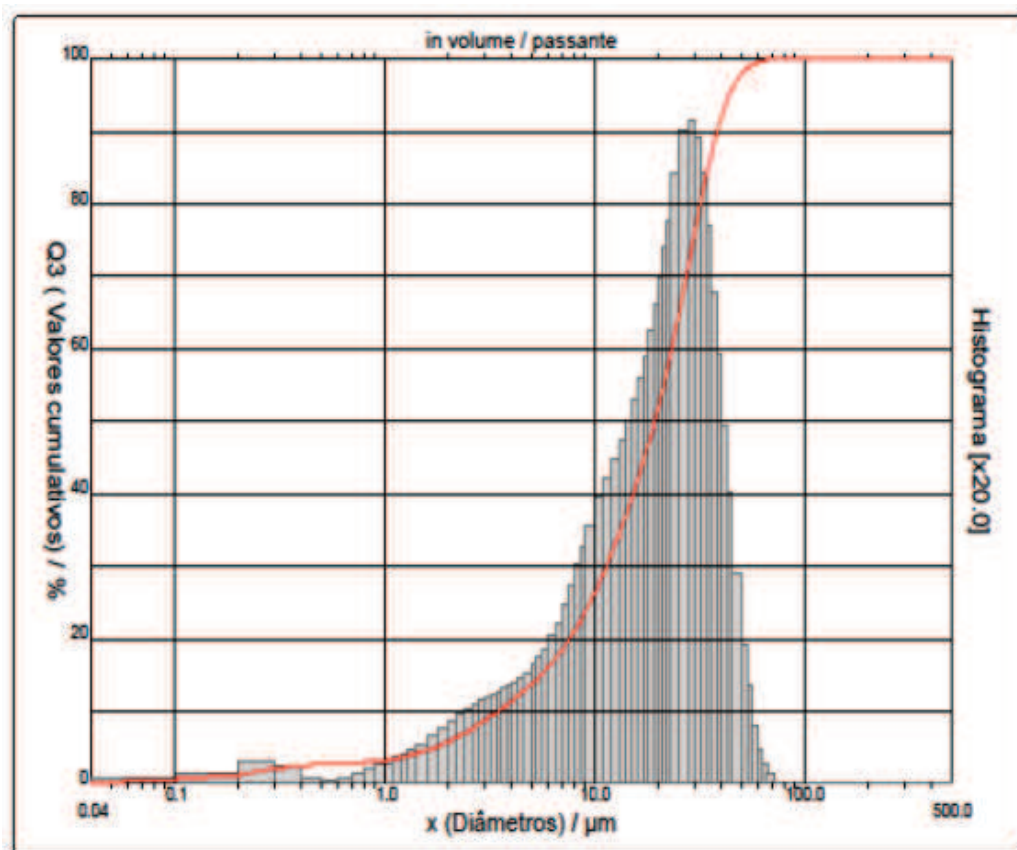


Fig. 4.58 – Histograma da amostra F10%.

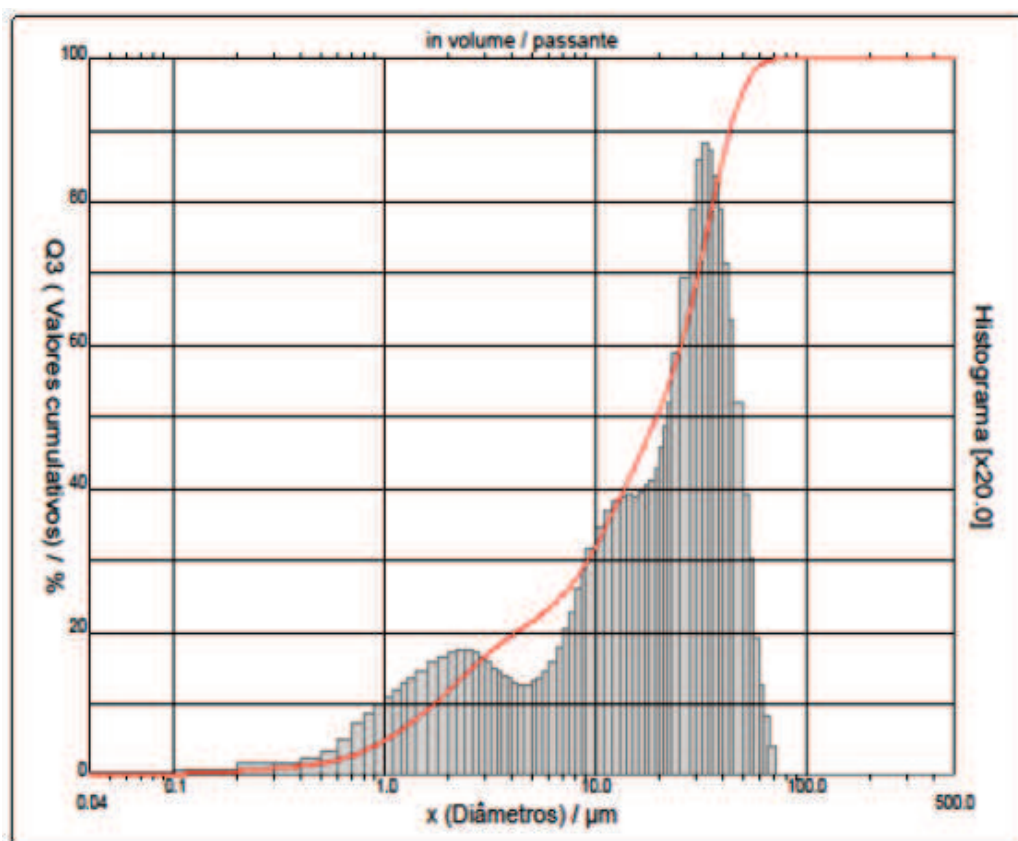


Fig. 4.59 – Histograma da amostra F15%.

Em comparação ao histograma da amostra F (Fig. 4.19) que mostra uma distribuição de tamanhos das partículas unimodal em torno de 27 μm , os histogramas das amostras F5% (Fig. 4.57), F10% (Fig. 4.58) e F15% (Fig. 4.59) revelam a formação de partículas menores. Especialmente para a amostra F5% se observa uma quantidade relativamente alta de partículas com diâmetros abaixo de 0,4 μm , cuja presença explica a queda do diâmetro médio de 27 μm na amostra F para 12 μm na amostra F5%. A formação de partículas finas na amostra F5% indica a amorfização parcial da estrutura mesoporosa já indicada pelo difratograma de raios-X em baixo ângulo (Fig. 4.26). O fato é que a quantidade de partículas finas nas amostras F10% e F15% está de acordo com a estabilização da estrutura mesoporosa por maiores quantidades de cobalto, como foi discutido nos itens 4.2.2.1 e 4.2.3.3.

Tab. 4.12 – Propriedades texturais e diâmetros médios das esferas mesoporosas com e sem cobalto inoculado.

Amostra	F	F5%	F10%	F15%
Superfície BET (m ² /g)	1477	677	627	1223
Abertura de poro (nm)	2,3	2,3	2,4	2,5
Diâmetro médio (μm)	26,6 [‡]	11,6*	20,4*	21,3*

*distribuição bimodal; [†]formação de aglomerados maiores; [‡]distribuição unimodal.

5. CONCLUSÕES

A síntese do material mesoporoso pelo método utilizado não foi bem sucedida para MCM-41. Houve formação de material mesoporoso com mesoporos uniformes, evidenciado nas curvas BJH, devido à incorporação de surfactante e com diâmetros inversamente proporcionais ao tamanho da cadeia (Cn) do surfactante, porém sem a formação de mesoporos ordenados como mostra a falta de picos nos difratogramas de raios-X em baixo ângulo. Porém a maioria dessas amostras (A, B e C) se resume a sílica amorfa microporosa, como foi evidenciado pela baixa quantia de material volátil e pelos reduzidos volumes de poros e áreas BET. Além disso, as isotermas evidenciaram a formação de poros “boca-de-garrafa”, ou seja, de abertura estreita (histerese tipo H2). Esse tipo de formação se deve à precipitação de material amorfo na superfície dos mesoporos, gerando um efeito de força tensoativa e bloqueando parcialmente os poros.

Para MCM-48 obteve-se sucesso na síntese do material mesoporoso. Isso foi evidenciado pelo elevado valor de material volátil, pelos picos DRX em baixos ângulos, pelas isotermas do tipo IV, características de materiais mesoporosos, e os elevados valores de volumes e áreas BET, indicadores de alta porosidade, nas amostras D, E e F. Na amostra D, porém a presença de um único pico no difratograma de raios-X em baixo ângulo indica que neste caso se formou um sistema de mesoporos uniformes desordenados (“novelo de macarrão”).

Os resultados apresentados permitem que se considere possível e aplicável o método modificado de *Stöber* na preparação de catalisadores para FTS, pois foram obtidos *catalisadores suportados* com alta superfície e alto volume de mesoporos contendo cobalto finamente disperso na superfície do suporte. A simplicidade nas operações de tal método para preparo das esferas é valiosíssima e os resultados positivos. Isso posto quando se trata de emular¹⁰ o MCM-48 com 15% de cobalto – catalisador na faixa de seletividade mais desejada por proporcionar um maior percentual de octanas durante a FTS.

¹⁰ Emular: “ser como...” ou equivaler....

Em contrapartida, para quantidades de cobalto menores de 15% o método de inoculação por imersão do suporte mesoporoso em solução etílica de sal do metal catalisador não parece ser tão promissor. Apesar da simplicidade operacional, com tal teor de Co, a inoculação deixou a desejar resultando em materiais com superfície e porosidade reduzidas. Mesmo assim, esse método é operacional e economicamente desejável, pois é de fácil manejo e baixo custo quando comparado com metodologias de implante iônico.

Finalmente é digno de destaque o efeito positivo da inoculação com uso do ultra-som. Esse método, além de distribuir de forma mais uniforme o cobalto sobre o suporte mesoporoso, pode ser uma explicação para que volumes de algumas amostras sem cobalto tenham sido menores que os volumes das equivalentes amostras inoculadas. Isso, pois o ultra-som pode remover mecanicamente o material amorfo dos poros do suporte.

6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O método modificado de *Stöber* foi eficiente na preparação de material mesoporoso que emula MCM-48, mas as amostras que emulam MCM-41 não se estabilizaram. Seria deveras interessante descobrir as causas desse infortúnio. Uma possibilidade estaria ligada à temperatura da sala, um fator que não foi sistematicamente controlado. Mesmo assim temos apenas especulações, pois, como foi mostrado no Capítulo 2, a temperatura da síntese pode influenciar no diâmetro das esferas - mas não há registro na bibliografia usada de que desestabilizaria a formação do retículo cristalino. Outra possibilidade para o ocorrido seria a formação de MCM-50, instável à calcinação.

Outra questão interessante para um trabalho futuro é o resultado da inoculação de cobalto nas amostras com 15% do mesmo. Uma verificação plausível seria a de repetir o método usando metanol, apesar das desvantagens de custo e manuseio deste em relação ao etanol. E, ainda, uma verificação do uso do ultra-som em comparação ao evaporador rotativo para manter a amostra mesoporosa em suspensão na solução.

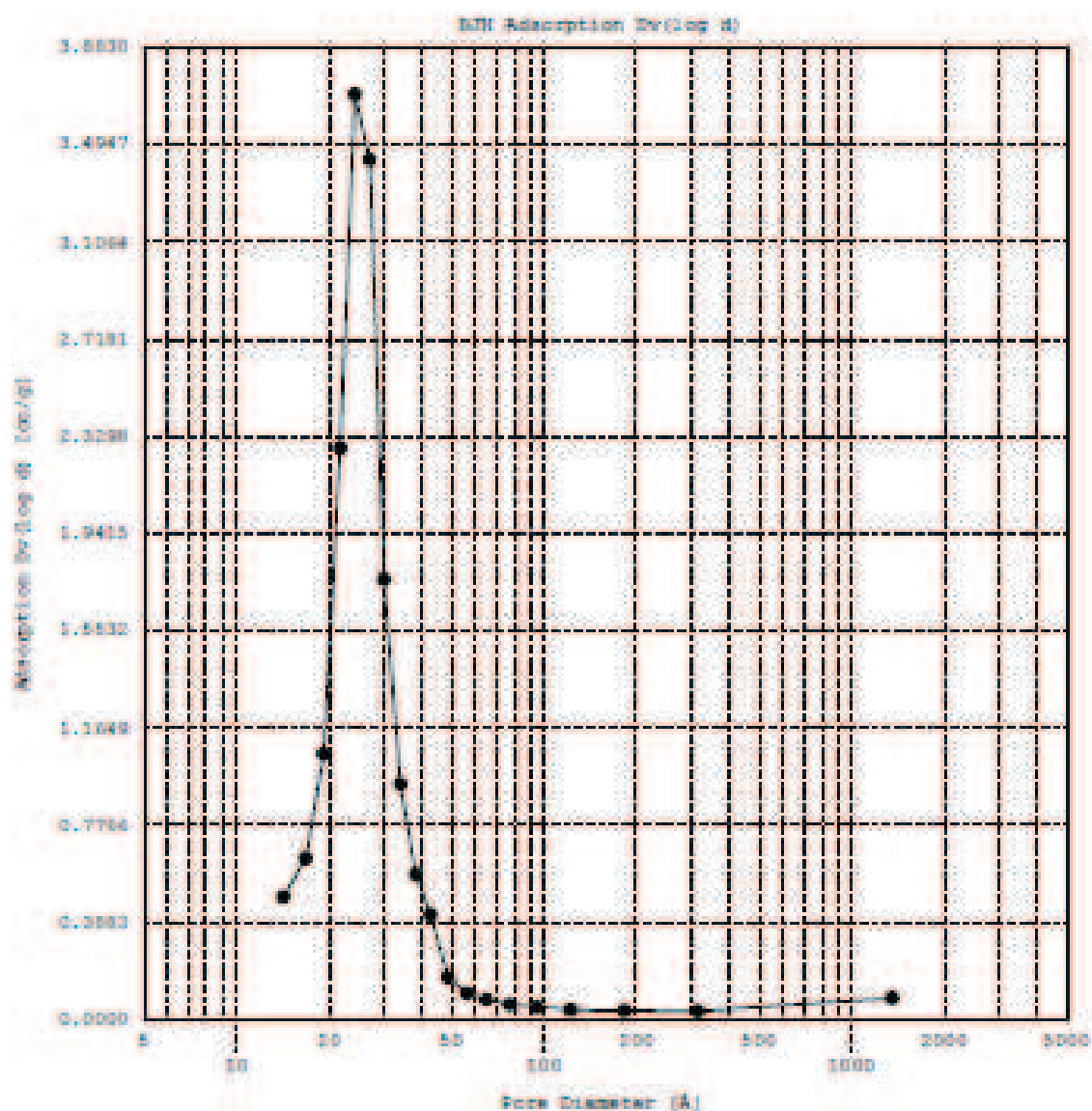
Com certeza, a confecção de *pellets* com as amostras de MCM-48 (D, E e F) e suas derivações com 5%, 10% e, principalmente, 15% de cobalto e uso em reator de quartzo – nas condições de trabalho definidas em bibliografia – seria a sugestão mais importante para futuros trabalhos. A verificação de tais *catalisadores suportados* e de seus resultados em FTS, via medidas de CFG, é o ponto culminante nesse estudo. Tais resultados mostrarão o que realmente se pode fazer com os citados materiais.

ANEXOS

Date: 11/27/2008

Quantachrome Corporation
 Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
 Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	Amoxtra mesopores D - José				
Description	Amoxtra mesopores D - José				
Comments					
Sample Weight	0.0703 g	Outgas Temp	100.0 °C	Operator	Rosana
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	2.0 hrs	Analysis Time	523.5 min
Cross-Sec Area	16.3 Å ² /molecule	P/P ₀ Toler	3	End of Run	02/19/2008 22:36
Nonideality	6.8808E-05	Spill Time	3	File Name	D.S28
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp	77.38	PC SW Version	1.24
Station #	1				

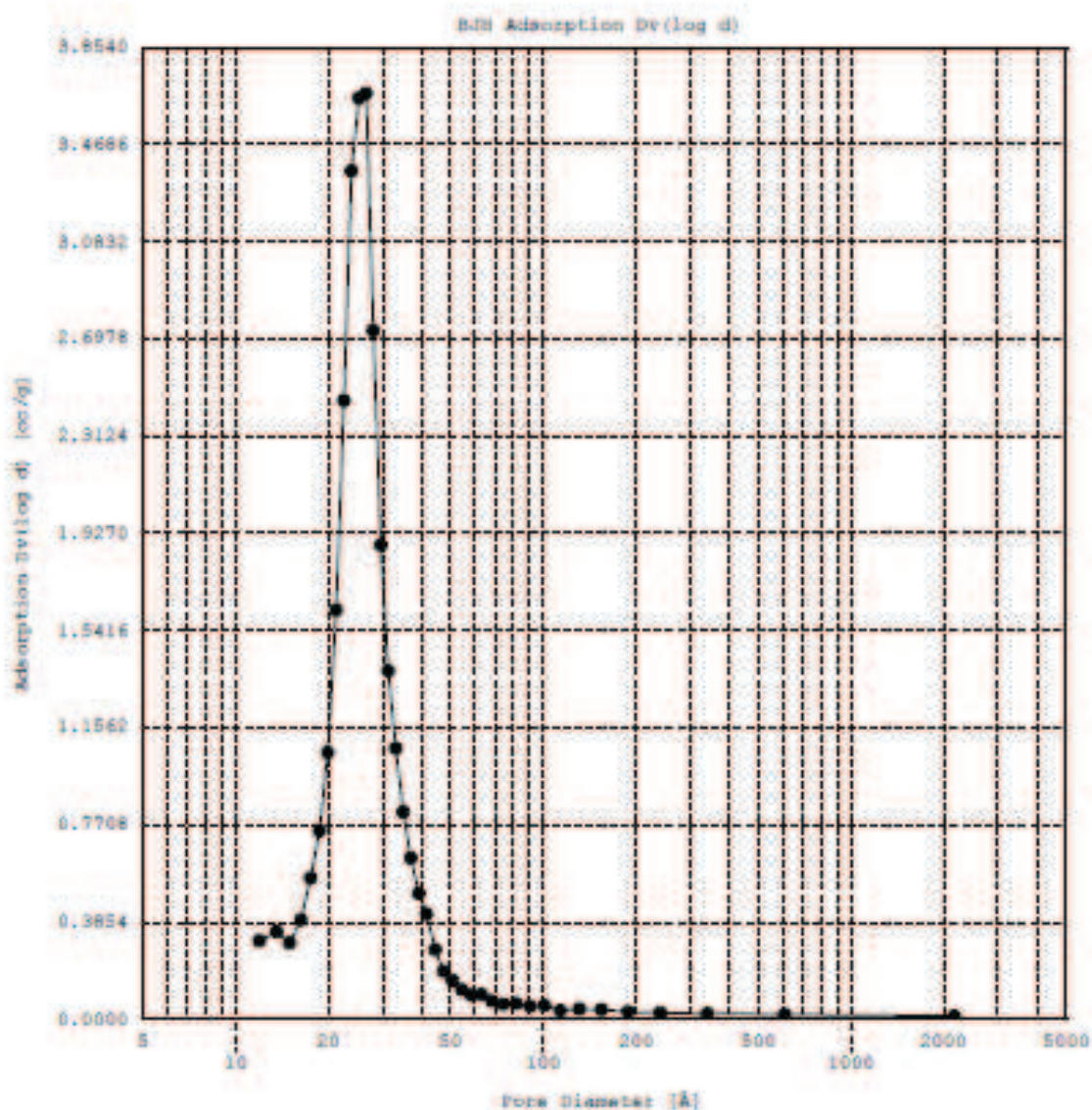


Anexo 1 – BJH Dv(log d) de adsorção do suporte D.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoD5CaJon4Augusto2				
Description	catalisador MCM-48 5% Cobalto				
Comments					
Sample Weight	0.1532 g				
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Jon4 Augusto
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	1145.0 min
Nonideality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	05/13/2008 11:54
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	D5+CO.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53

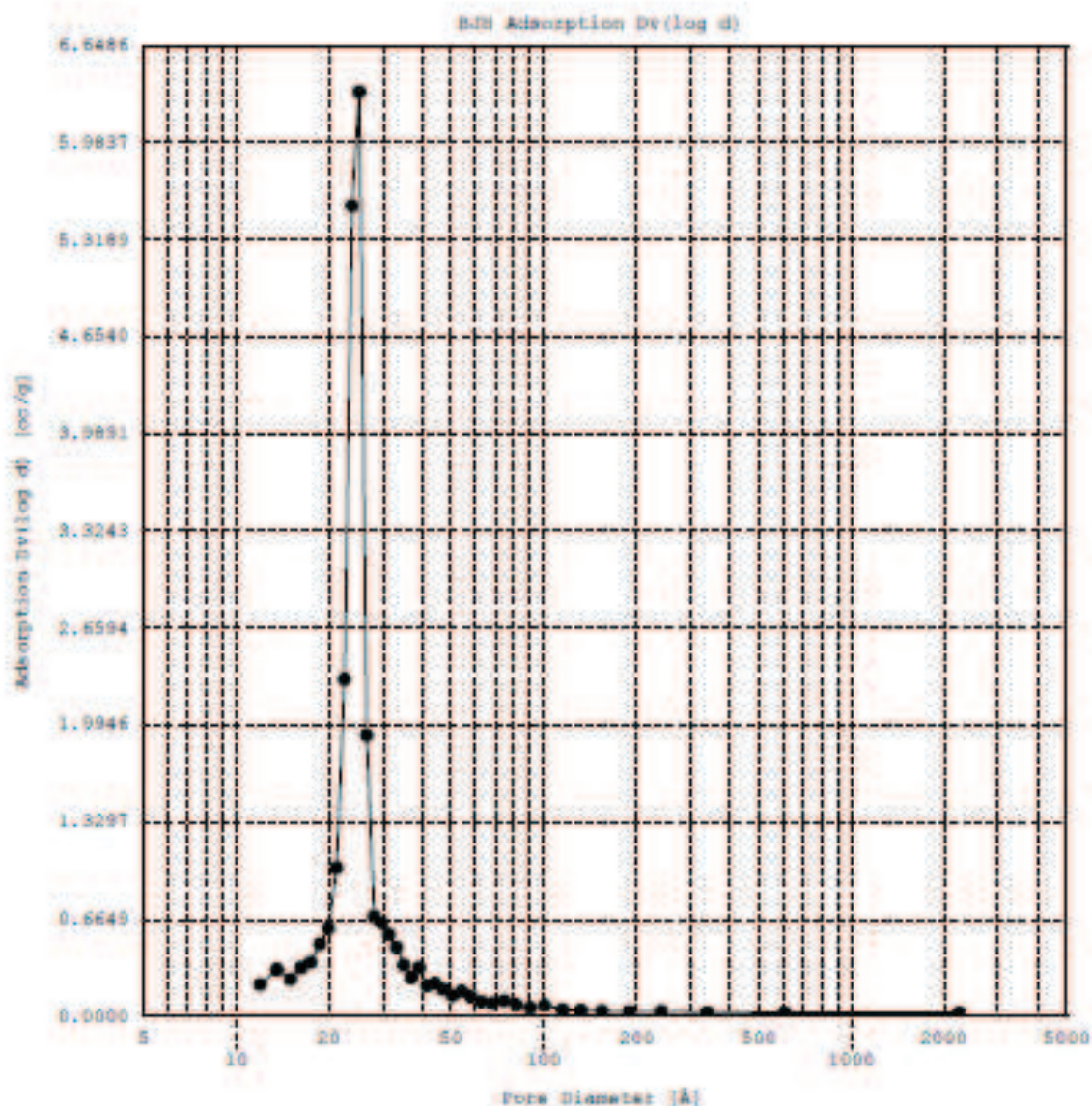


Anexo 2 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado D5%*.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoD10%CoJusAAugusto				
Description	Mesoporo10 Co K4				
Comments					
Sample Weight	0.1131 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Cristiane
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	875.5 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	05/17/2008 05:23
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	D10%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

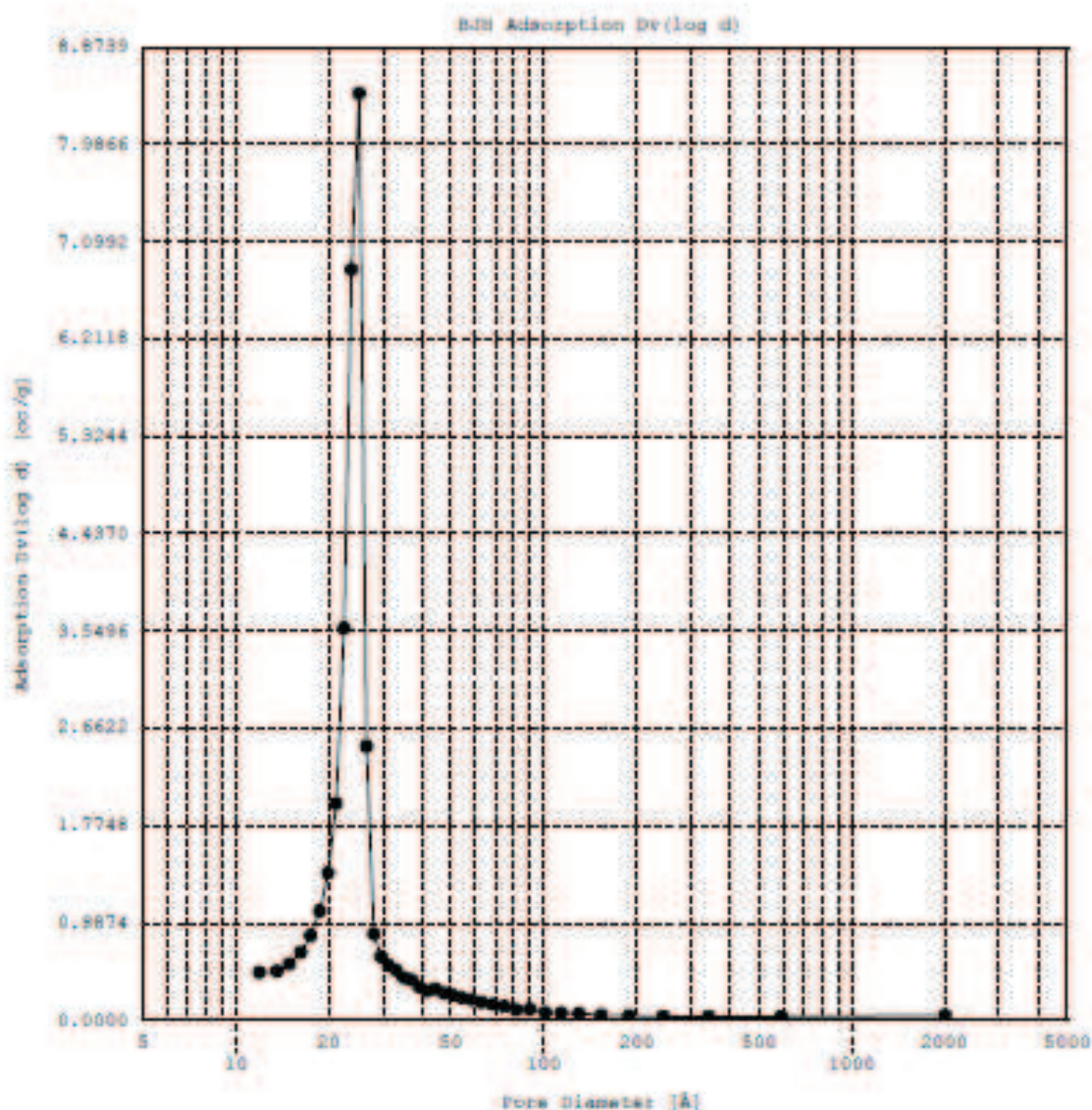


Anexo 3 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado* D10%.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoD15%CoJuséAugusto				
Description	MesoporoD15%Co				
Comments					
Sample Weight	0.1411 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Cristiane
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	1293.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	05/27/2008 14:30
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	D15%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

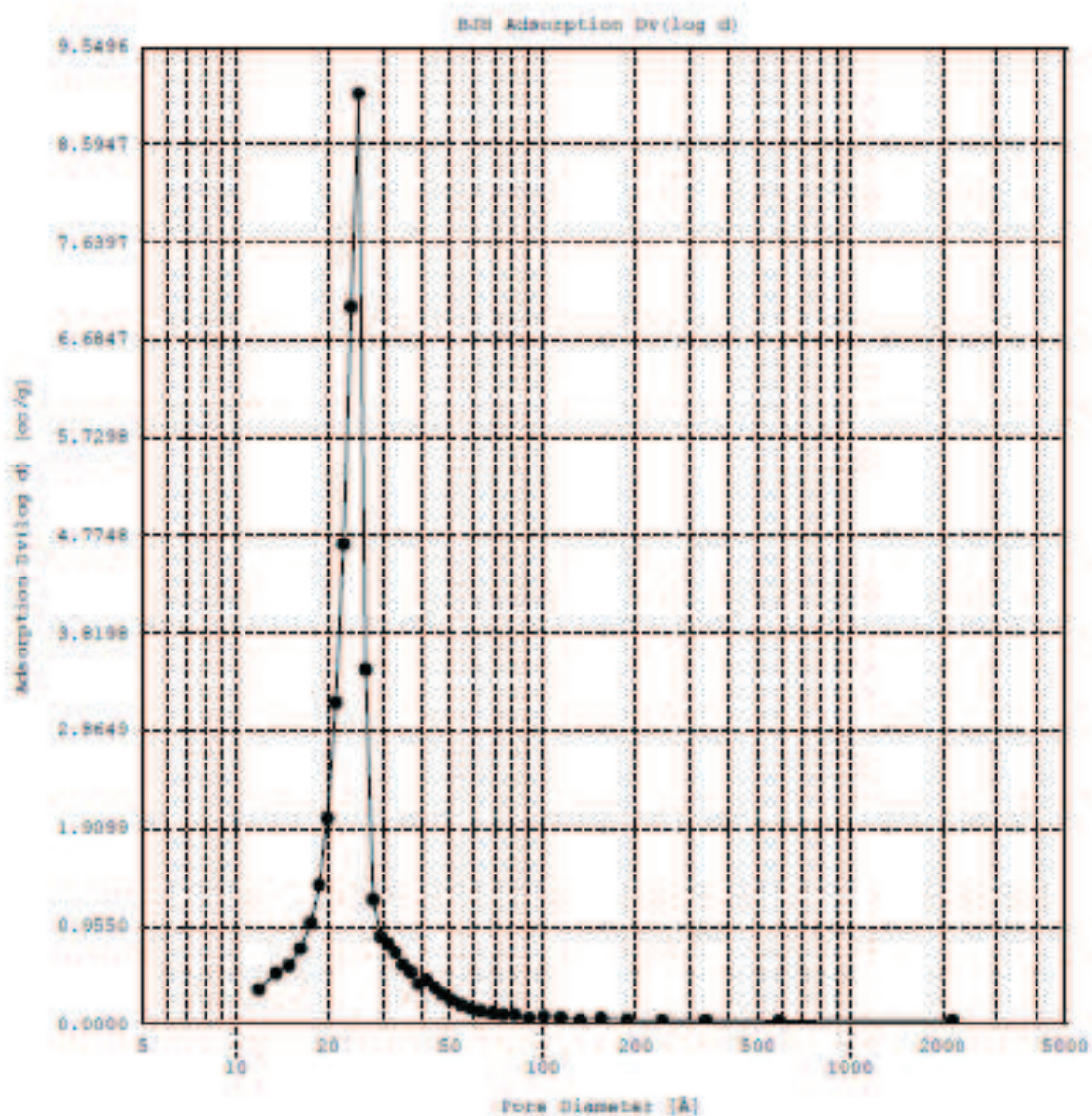


Anexo 4 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado D15%*.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	Mess K 24				
Description	Mess K 24				
Comments					
Sample Weight	0.0890 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Cristiane
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	1063.0 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	07/16/2008 05:21
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	E.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.24
Station #	1				

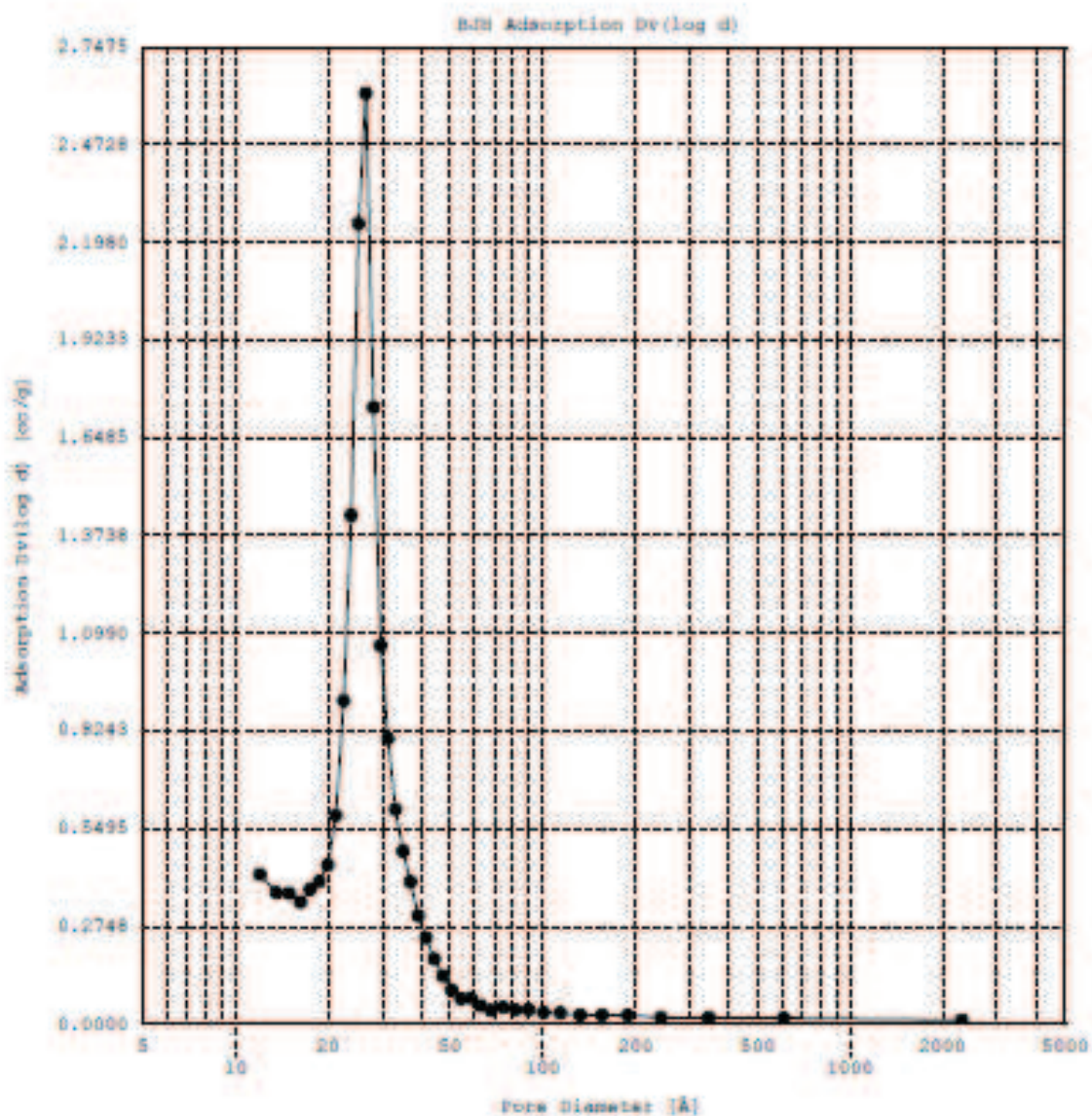


Anexo 5 – BJH Dv(log d) de adsorção do suporte E.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MESOPOROSE5%CoJoséAugusto9				
Description	MESOPOROSE5%CoJoséAugusto9				
Comments					
Sample Weight	0.1110 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	José Augusto
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	846.2 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	06/04/2008 05:41
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	E5%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

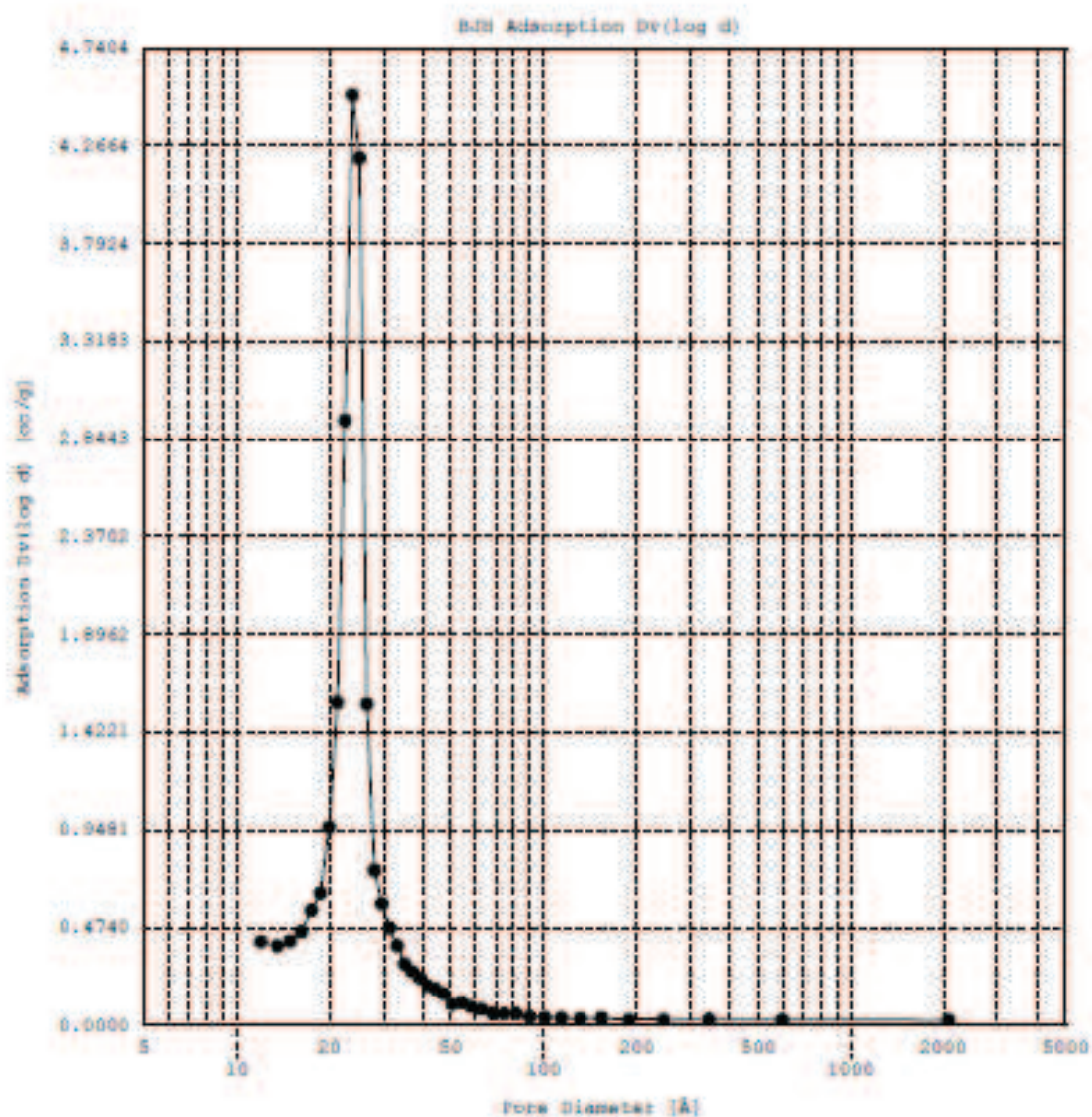


Anexo 6 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado E5%*.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	mesopores E 10% Co N4				
Description	Mesopore E 10% Co N4				
Comments					
Sample Weight	0.1268 g				
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	José Augusto
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	1074.5 min
Nonideality	6.580E-05	P/Po Toler	0	End of Run	06/17/2008 08:41
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	3	File Name	E10%CO.RAW
Station #	1	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.24

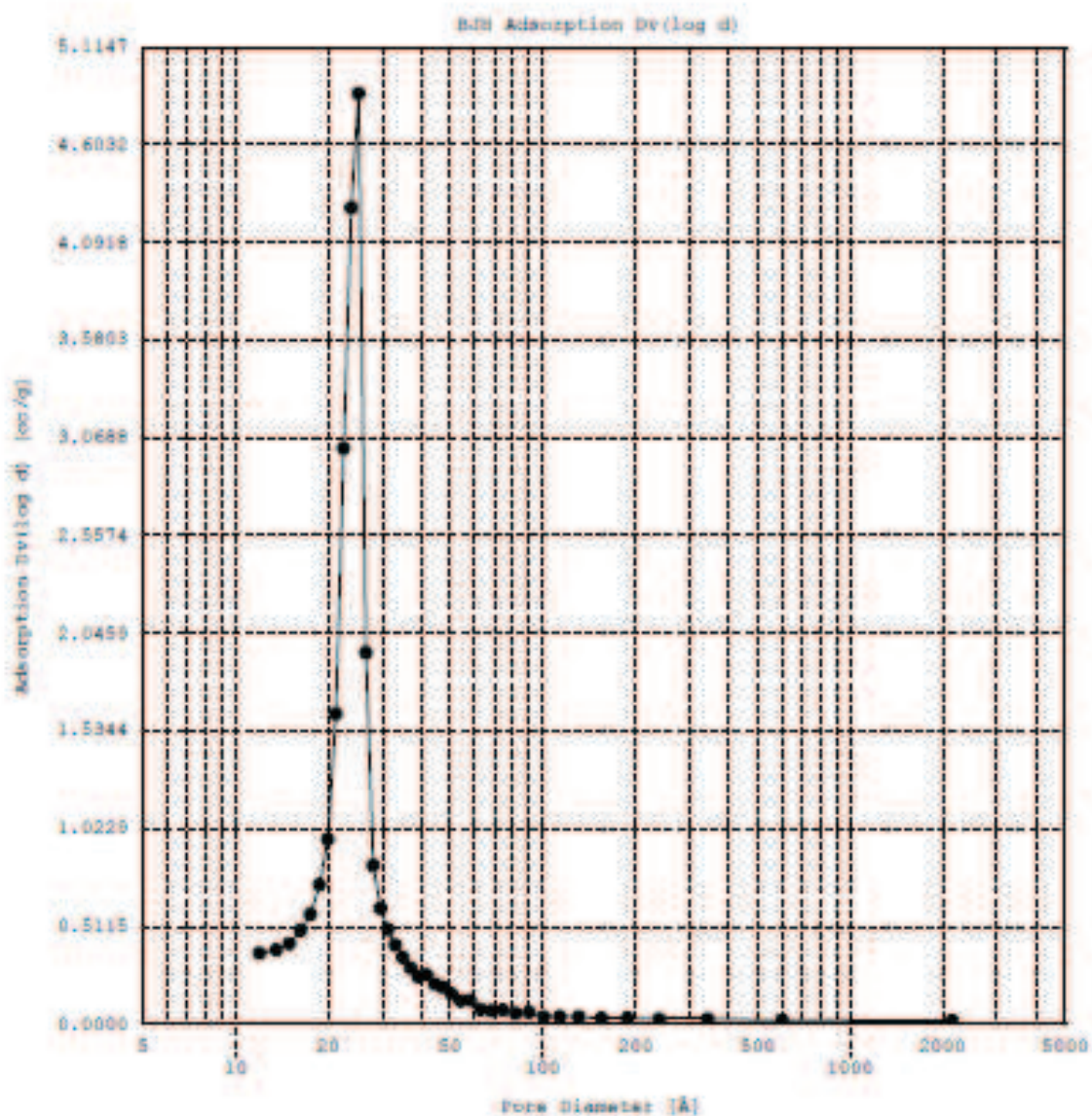


Anexo 7 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado* E10%.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	Mesopore E 15% Co 24				
Description	Mesopore E 15% Co 24				
Comments					
Sample Weight	0.1455 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Cristiane
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	1244.1 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	06/24/2008 15:28
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	E15%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

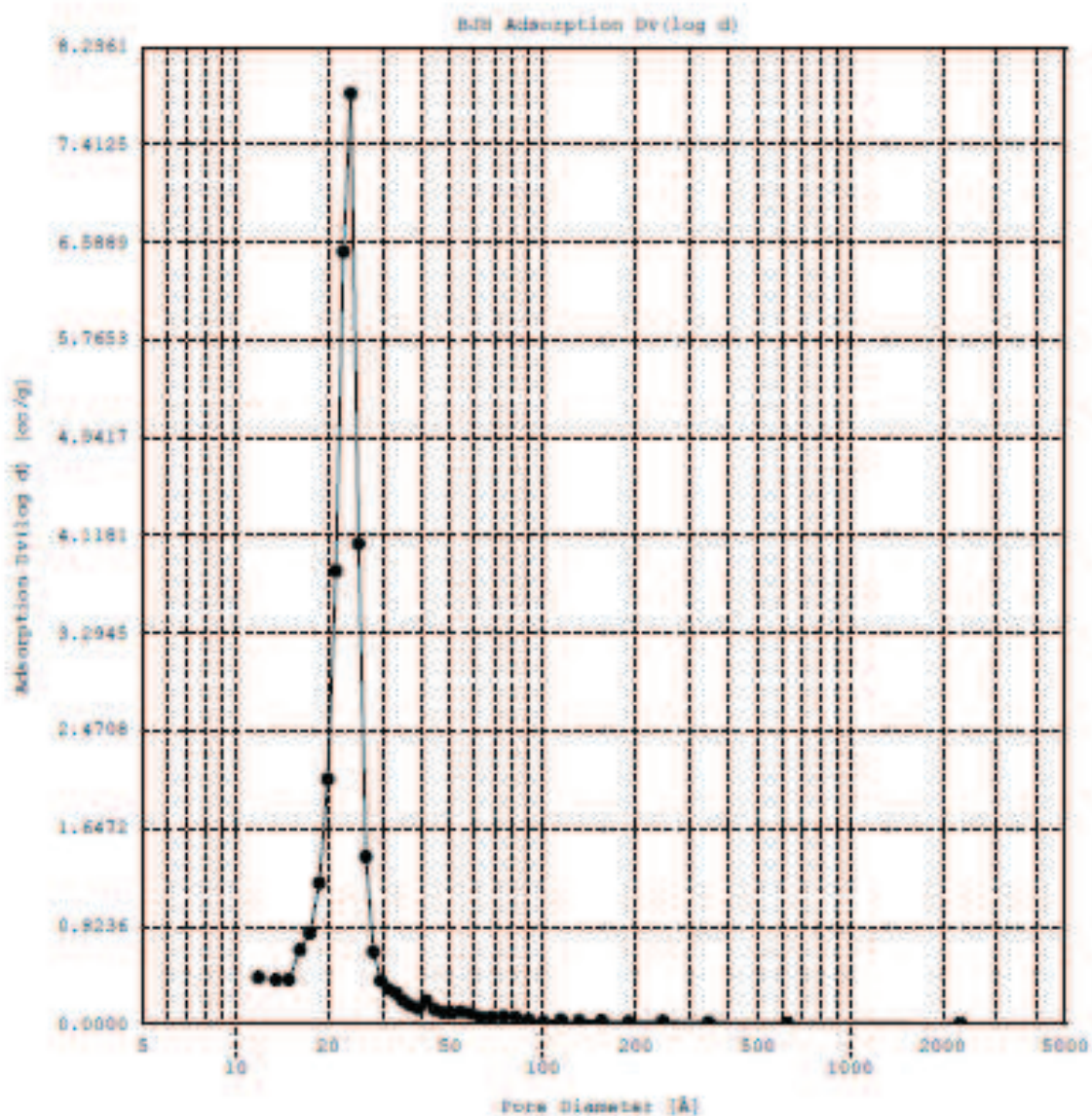


Anexo 8 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado* E15%.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	Mesoporo/José Augusto				
Description	MCN-48				
Comments					
Sample Weight	0.0912 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	José Augusto
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	938.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	05/06/2008 07:35
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	F.BAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

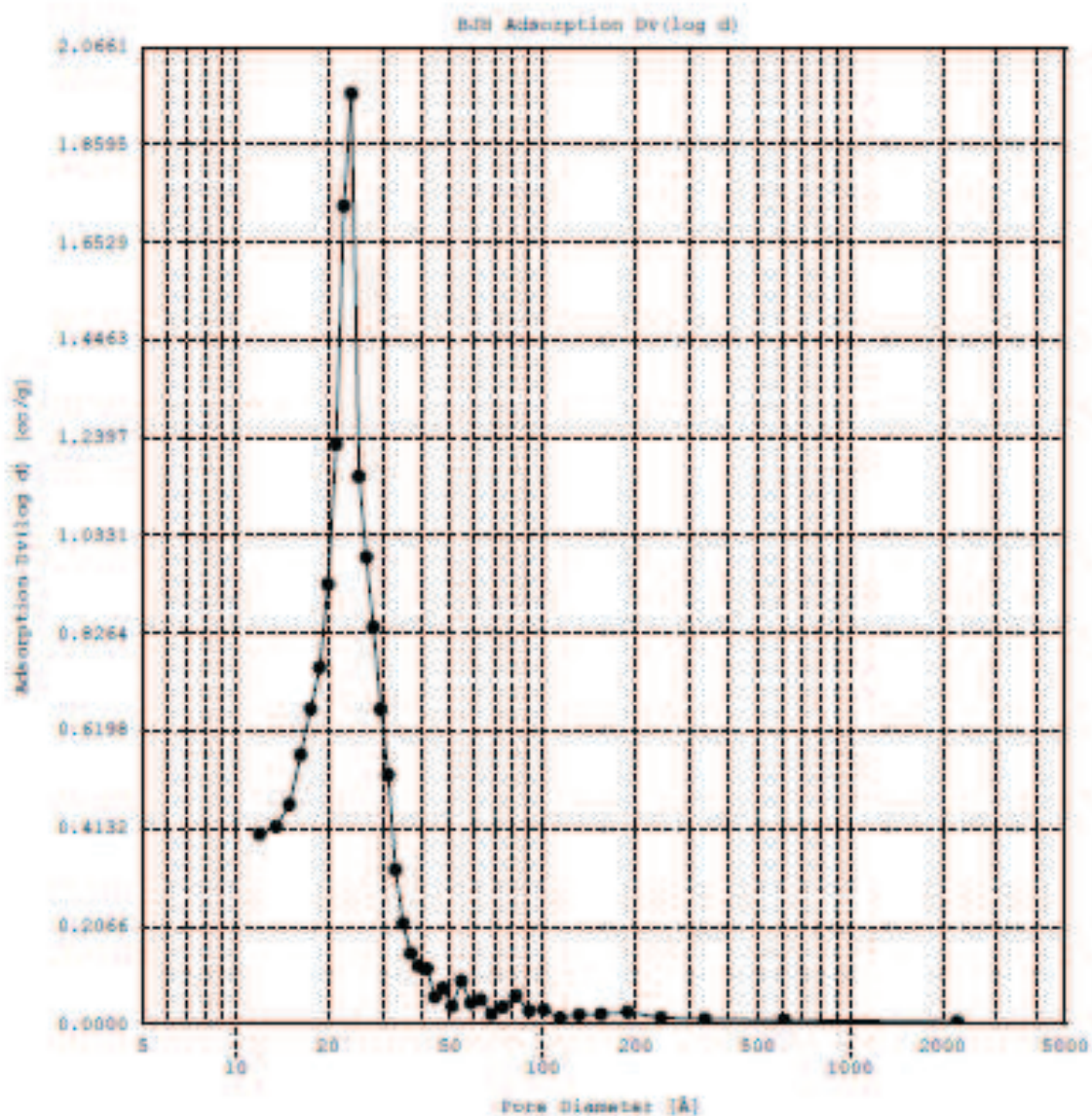


Anexo 9 – BJH Dv(log d) de adsorção do suporte F.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoF5+Co-E4				
Description	MesoporoF5+Co-E4				
Comments					
Sample Weight	0.0628 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	24
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	757.6 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	06/26/2008 05:41
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	F5+CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

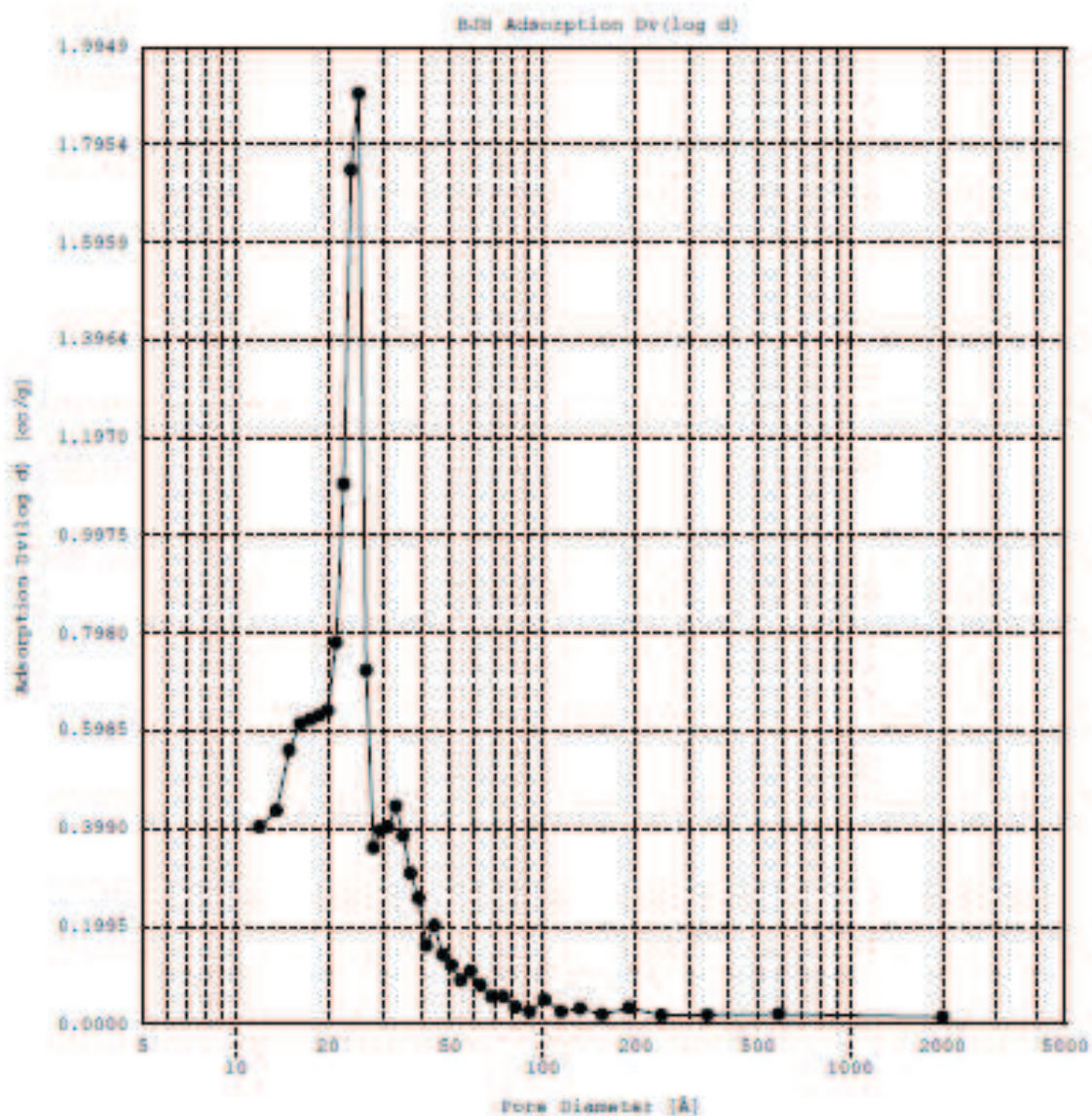


Anexo 10 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado F5%*.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoF10%Co-24				
Description	MesoporoF10%Co-24				
Comments					
Sample Weight	0.1075 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	24
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	936.9 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	07/01/2008 07:04
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	F10%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				

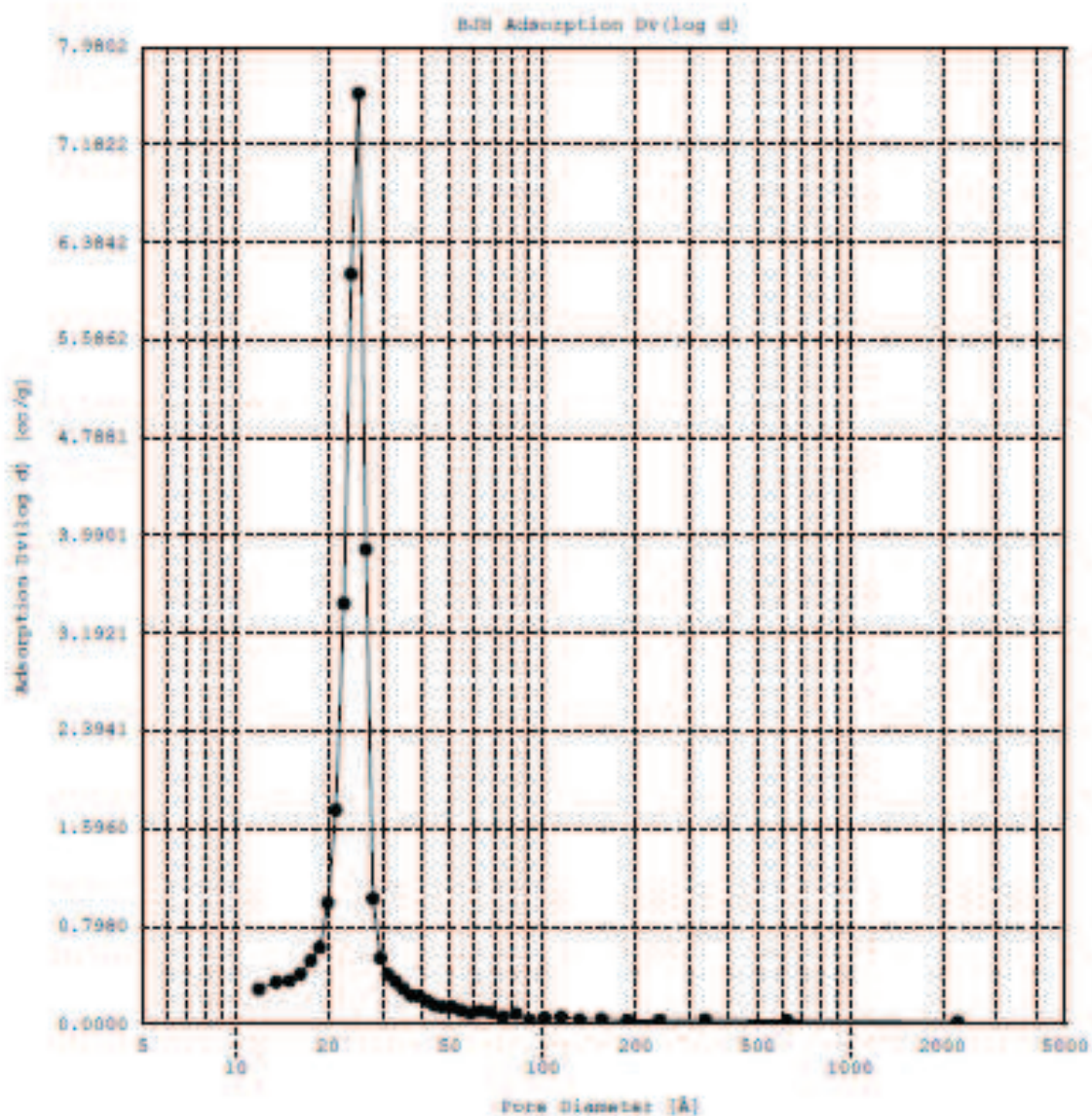


Anexo 11 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado* F10%.

Date: 11/27/2009

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® Version 1.24

Sample ID	MesoporoF15%Co-24				
Description	MesoporoF15%Co-24				
Comments					
Sample Weight	0.0857 g	Outgas Temp	110.0 °C	Operator	Cristiane
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Time	1.0 hrs	Analysis Time	919.8 min
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	P/Po Toler	0	End of Run	07/02/2008 02:18
Nonideality	6.580E-05	Equil Time	3	File Name	F15%CO.RAW
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Bath Temp.	77.30	PC SW Version	1.53
Station #	1				



Anexo 12 – BJH Dv(log d) de adsorção do *catalisador suportado F15%*.

REFERÊNCIAS

- ALFREDSSON, *et al.*: **“Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy”**. Chem. Mater., 8:1141-1146, (1996).
- ALFREDSSON, V.*et al.*: **“Cubosome Description of the Inorganic Mesoporous Structure MCM-48”**, Chem. Mater., 9:2066-2070, (1997).
- ANDERSON, R.B.: **“The Fischer-Tropsch Synthesis”**. Academic Press, New York, (1984).
- BARRETT E. P. *et al.*: **“The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods”**. J. Amer. Chem. Soc. 73 (7), pp 3155–3158 (1951).
- BECK, J. S.*et al.*, J.L.: **“A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates”**. J.Am. Chem. Soc., 114:10834-10843, (1992).
- BRUNAUER, S.*et al.*: **“Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”**. J. Amer. Chem. Soc. 60 (2), pp 309–319 (1938).
- CARVALHO, W.A. *et al.*: **“Mesoporous redox molecular Sieves analogous to MCM-41”**. Zeolites, 18, 408 – 416, (1997).
- CASTELLAN, G.: **“Fundamentos de Físico-Química”**. Tradução de SANTOS, M. C. P. dos E FARIA, R. B.; LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro - São Paulo, Brasil. p. 460 – 470 (1986).
- CULLITY, B.D.: **“Elements of X-ray diffraction”**. 2 ed. EUA, Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc, (1967).
- DRY, Mark: **“The Fischer-Tropsch Process:1950-2000”**. Catalysis Today 71 227 – 241, (2002).
- DUNN, Brian C. *et al.*: **“Silica Xerogel Supported Cobalt Metal Fischer – Tropsch Catalysts For Syngas to Diesel Range Fuel Conversion”**. Energy & Fuels, 18, 1519 – 1521, (2004).
- FERREIRA, Yuri Kokitsu: **“Nanoesferas de Sílica – Otimização das Condições de Síntese e Estudo de Propriedades”**. UFSCar, São Carlos, (2004).
- FIROUZI, A.,*et al.*: **“Cooperative organization of inorganic surfactante and biomimetic assemblies”**, Science”, 267:1138, (1995).
- GROEN, J.C., *et al.*: **“Pore Size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis”**. Microporous Mesoporous Mater. 60, 1 – 17 (2003).

- GROEN, J.C., *et al*: **“Critical appraisal of mesopore characterization by adsorption analysis”**. Appl. Catal. A 208, 121 – 125 (2004).
- GRÜN, Michael, *et al*: **“Novel Pathways For The Preparation of Mesoporous MCM-41 Materials: Control of Porosity and Morphology”**. Microporous E Mesoporous Materials 27, 207 – 216 (1999).
- GUSEV V., *et al*. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, (1985-2008) em: www.chm.bris.ac.uk/motm/mcm41/5tubes90.gif.
- HOLLEMAN-WIBERG: **“Lehrbuch der anorganischen Chemie”**. Walter de Gruyter, Berlin, p-1686 (2007).
- HUA Lan, Li *et al*: **“Studies on Cobalt Catalyst Supported on Silica With Different Pore Size For Fischer – Tropsch Synthesis”**. Catalysis Letters, Vol.110, N^o 1 – 2, (Agosto 2006).
- HUA, LanLi *et al*: **“Studies on MCM-41 Supported Cobalt Catalyst For Fischer-Tropsch Synthesis”**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 244, 33 – 40 (2006).
- KHODAKOU, Andrei Y., *et al*: **“Pore Size Effects in Fischer – Tropsch Synthesis Over Cobalt – Supported Mesoporous Silicas”**. Journal of Catalysis 206, 230 – 241 (2002).
- LANGMUIR, I.: **“THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM”**. J. Amer. Chem. Soc. 40 (9), pp 1361–1403 (1918).
- LIPPENS, B. C *et al*: **“The θ -curve of multimolecular N₂-adsorption”**. Journal of Colloid and Interface Science. Vol.21, issue 4, april 1966, pages 405-414.
- MAGALHÃES, Juliano B.T.: **“Síntese de Peneiras Moleculares MCM-41 Ativas em Catálise Básica Para Produção de Chalconas”**. Soropédica. UFRuralRJ, (2006).
- MARTINEZ, Augustín, *et al*: **“Fischer – Tropsch Synthesis of Hydrocarbons Over Mesoporous Co/SBA-15 Catalysts: The Influence of Metal Loading, Cobalt Precursor, and Promoters”**. Journal of Catalysis 220, 486 – 499 (2003).
- MELO, R.A.A.: **“Síntese e Propriedades da Peneira Molecular Mesoporosa MCM-41”**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – UFSCar. São Paulo, Brasil, (2000).
- MORRISON, R. *et al*: **“Química Orgânica”**. Tradução de SILVA, M. A. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, Portugal. p. 269 – 286 (1994).
- OHTSUKA, Yasuo, *et al*: **“Fischer – Tropsch Synthesis With Cobalt Catalysts**

Supported on Mesoporous Silica For Efficient Production of Diesel Fuel Fraction". *Energy & Fuels*, 17, 804 – 809 (2003).

PANPRANOT, J., *et al*: **"Synthesis and Characteristics of MCM-41 Supported Co/Ru Catalysts"**. *Catalysis Today* 77, 269 – 284 (2002).

PARSONS, *et al*: **"A Pratical Handbook of Seawater analysis"**. Fish. Res. Board Can. Bull., 167: 310, (1972).

PUC-RJ: **"Síntese de Hidrocarbonetos por Redução Catalítica"**. Certificação Digital nº 002493/CA.

RUSSELL, J. B.: **"Química Geral"**. Tradução Márcia Guekezian e colaboradores; Makron Books Editora do Brasil Ltda , 2ªEdição, São Paulo, (1994).

SAYARI, A.: **"Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves"**. *Chem. Mater.*, 1996, 8 (8), pp 1840–1852 (1996).

SING, K.S.W.: **"Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems"**. *Pure Appl. Chem.* 54, 2201 – 2218, (1982).

SCHUMACHER, K., *et al*: **"Characterization of MCM-48 Materials"**. *Langmuir*, 16, 4648 – 4654 (2000).

SCHUMACHER, K., *et al*: **"Novel Synthesis of Spherical MCM-48"**. *Microporous & Mesoporous Materials* 27, 201 – 206 (1999).

SKOOG, D. A., *et al*: **"Princípios de Análise Instrumental"**. 5ª Ed, Bookman, (2008).

WALLAU, Martin, *et al*: **"Mesoporous Carbons Prepared by Nano - Casting With Meso- or Non-porous Silica Nanoparticles"**. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol.17, Nº 6, 1170 – 1180, (2006).

VYSOTSKY, Yu.B., *et al*: **"Quantum Chemical Analysis of The Thermodynamics of 2-Dimensional Cluster Formation of Alkylamines at the Air/Water Interface"**. *J.Phys.Chem.* 111, 15342 – 15349, C (2007).

W. STÖBER, A. Fink *et al*: **"Colloid Interface"**. *Sci.*, 26, 62, (1968).

YASUO, Ohtsuka, *et al*: **"Novel Utilization of Mesoporous Molecular Sieves as Supports of Cobalt Catalysts in Fischer-Tropsch Synthesis"**. *Catalysis Today* 89, 419 – 429 (2004).

YASUHIRO Sakamoto, *et al*: **"Three-dimensional cubic mesoporous structures of SBA-12 and related materials by electron crystallography"**. *J. Phys. Chem. B*, 106, 3188-3123, (2002).

ZHONG-WEN, Liu, *et al*: **"Iso- Paraffins Synthesis From Modified Fischer-**

Tropsch Reaction – Insights In to Pd/beta and Pt/beta Catalysts”.
Catalysis Today 104, 41 – 47 (2005).