

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA  
MESOPOROSA APLICADAS À REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Camylla Muniz Moraes

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

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro  
Outubro de 2021

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA  
MESOPOROSA APLICADAS À REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Camylla Muniz Moraes

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

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Aprovada por: Profa. Vera Maria Martins Salim

Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof. Victor de Oliveira Rodrigues

Prof. Fabio Barboza Passos

Dra. Maria Auxiliadora Scaramelo Baldanza

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2021

Moraes, Camylla Muniz

Síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa aplicadas à reação de Fischer-Tropsch / Camylla Muniz Moraes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XII, 86 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 73-82.

1. Fischer-Tropsch. 2. Catalisador núcleo-casca. 3. Cobalto. 4. Sílica mesoporosa. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Ter fé não significa estar livre de momentos difíceis, mas ter a força para os enfrentar sabendo que não estamos sozinhos.”*

*Papa Francisco*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus, pelo dom da vida, por tudo que tenho e tudo que sou.

Aos meus pais, Sérgio e Cleoneide, por nunca medirem esforços para que eu e minha irmã tivéssemos a melhor educação possível, e por todo o amor, incentivo e apoio durante toda a minha vida. Sou privilegiada por ter pais tão especiais.

Agradeço também à minha irmã, Priscylla, por todo carinho e inspiração, pois sua trajetória é um exemplo para mim.

Ao meu marido, Bruno, por todo o amor e companheirismo, que foram fundamentais para que eu concluísse mais esta etapa. Saiba que dividir a vida com você deixa a caminhada muito mais leve.

À minha avó Mirian, por todas as lições de amor, caridade, dedicação e humildade que a senhora nos dá a cada dia, e por estar sempre presente com um docinho para alegrar o dia.

Aos meus familiares pela compreensão diante dos momentos de ausência que precisei para atingir esse objetivo.

Aos meus orientadores, Fabio Toniolo e Vera Salim, pelas revisões, questionamentos e discussões sempre tão produtivas. E agradeço principalmente pela paciência, pela confiança em mim depositada, e por me manterem motivada, mesmo diante de uma pandemia e da difícil rotina de conciliação da parte experimental do mestrado com o meu trabalho no CEFET.

Aos colegas de trabalho do CEFET, agradeço por serem uma equipe fantástica, e gostaria de dizer que é muito gratificante trabalhar com pessoas que colaboram na realização dos seus sonhos. Obrigada por todos os ensinamentos pessoais e profissionais. Por fim, agradeço à UFRJ, à COPPE e ao PEQ pela formação de qualidade e, em especial, ao NUCAT, pela oportunidade e pelas pessoas que conheci nesse ciclo, e também ao SENAI CETIQT e CENABIO pelo suporte prestado no preparo e análise das amostras.

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

## SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE COBALTO ENCAPSULADAS EM SÍLICA MESOPOROSA APLICADAS À REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Camylla Muniz Moraes

Outubro/2021

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia Química

Nanopartículas núcleo-casca constituídas de óxido de cobalto encapsulado em sílica mesoporosa ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) com diferentes porosidades foram sintetizadas, objetivando avaliar a influência das propriedades texturais da casca na atividade, seletividade e resistência à desativação quando aplicadas à Síntese de FT. Empregou-se o método solvotérmico, com polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizante, seguido do método Stöber modificado, com tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor da sílica e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente porogênico, em diferentes razões molares CTAB/TEOS: 0,03; 0,06; 0,075 e 0,09. Os resultados demonstram êxito na obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca. Todas as amostras apresentam nanopartículas dispersas de tamanho uniforme, com núcleo de diâmetro médio na faixa de 30 nm e diâmetro médio total na faixa de 100 nm. As isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  são características de materiais mesoporosos. Um aumento de área específica é observado, na ordem 300, 640, 739 e 771  $\text{m}^2/\text{g}$ , bem como uma redução do diâmetro de poro (9,2; 5,9; 5,9 e 3,5 nm) e alteração do volume de poro (0,56; 1,02; 1,22 e 0,83  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) para as razões CTAB/TEOS: 0,03; 0,06; 0,075 e 0,09, respectivamente. Os testes catalíticos indicam alteração significativa na distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch, com aumento de até 17% na fração  $\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$  e redução de até 24% na fração  $\text{C}_{25}\text{-C}_{29}$ . A morfologia núcleo-casca oferece elevada estabilidade catalítica, evitando a sinterização da fase ativa, embora a atividade seja menor em catalisadores com menor diâmetro de poro, indicando uma possível limitação difusional de produtos de alto peso molecular, como parafinas, em poros mais estreitos.

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

SYNTHESIS OF COBALT NANOPARTICLES ENCAPSULATED IN  
MESOPOROUS SILICA APPLIED TO FISCHER-TROPSCH REACTION

Camylla Muniz Moraes

October/2021

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Vera Maria Martins Salim

Department: Engenharia Química

Core-shell nanoparticles consisting of cobalt oxide encapsulated in mesoporous silica ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) with different porosities were synthesized, aiming to evaluate the influence of the textural properties of the shell on activity, selectivity and resistance to deactivation when applied to FT synthesis. The solvothermal method was used, with polyvinylpyrrolidone (PVP) as stabilizing agent, followed by the modified Stöber method, with tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica precursor and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as porogenic agent, in different CTAB/TEOS molar ratios: 0.03; 0.06; 0.075 and 0.09. The results demonstrate success in obtaining core-shell nanoparticles. All samples showed dispersed particles of uniform size, core with mean diameter in the range of 30 nm and mean total diameter in the range of 100 nm.  $\text{N}_2$  adsorption and desorption isotherms are characteristic of mesoporous materials. An increase in the specific area is observed, in the order of 300, 640, 739 and 771  $\text{m}^2/\text{g}$ , as well as a reduction in the pore diameter (9.2; 5.9; 5.9 and 3.5 nm) and a change in the pore volume (0.56; 1.02; 1.22 and 0.83  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) for CTAB/TEOS ratios: 0.03; 0.06; 0.075 and 0.09, respectively. Catalytic tests indicate a significant change in the distribution of products in the Fischer-Tropsch synthesis, with an increase of up to 17% in the  $\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$  fraction and a reduction of up to 24% in the  $\text{C}_{25}\text{-C}_{29}$  fraction. The core-shell morphology offers high catalytic stability, avoiding active phase sintering, although the activity is lower in catalysts with smaller pore diameters, indicating a possible diffusional limitation of high molecular weight products, such as paraffins, in narrower pores.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão bibliográfica.....	3
2.1. Contextualização .....	3
2.2. A Tecnologia GTL.....	7
2.3. Síntese de Fischer-Tropsch.....	10
2.3.1. Distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch .....	10
2.3.2. Mecanismos de reação .....	13
2.3.3. Influência das condições operacionais.....	15
2.4. Catalisadores aplicados na síntese de Fischer-Tropsch.....	16
2.4.1. Catalisadores de cobalto .....	17
2.4.2. Suportes catalíticos .....	20
2.4.3. Catalisadores do tipo núcleo-casca .....	22
2.5.1. Síntese de nanopartículas.....	28
2.5.2. Encapsulamento em sílica mesoporosa.....	31
3. Objetivos .....	35
4. Materiais e métodos .....	37
4.1. Síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa .....	37
4.2. Encapsulamento em sílica mesoporosa .....	37
4.3. Caracterização das nanopartículas encapsuladas em sílica .....	40
4.3.1. Termogravimetria (TGA/DTG).....	40
4.3.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	41
4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM).....	42
4.3.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES) .....	42
4.3.5. Fisissorção de Nitrogênio .....	43
4.3.6. Redução à Temperatura Programada (TPR).....	43

4.3.7. Avaliação Catalítica.....	44
5. Resultados .....	48
5.1. Preparação das nanopartículas encapsuladas em sílica .....	48
5.2. Caracterização das nanopartículas encapsuladas em sílica .....	49
5.2.1. Termogravimetria (TGA/DTG) .....	49
5.2.2. Difração de Raios-X (DRX) .....	52
5.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM).....	54
5.2.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES .....	58
5.2.5. Fisissorção de Nitrogênio .....	59
5.2.6. Redução à temperatura programada (TPR) .....	63
5.2.7. Testes catalíticos .....	64
6. Conclusões .....	71
7. Sugestões para trabalhos futuros .....	72
8. Referências bibliográficas .....	73
APÊNDICE .....	83

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Perspectiva da demanda por produtos petrolíferos em todo o mundo de 2019 a 2045 (adaptado de STATISTA, 2021). .....	4
Figura 2 – Evolução dos preços do petróleo bruto entre 1861 e 2020 (adaptado de British Petroleum, 2021). .....	5
Figura 3 – Evolução do número de publicações na base de busca Scopus, utilizando na busca as palavras-chaves “Fischer-Tropsch Synthesis” (Elaboração própria, 2021).....	6
Figura 4 - Esquema simplificado da Tecnologia GTL (Elaboração própria, 2021).....	8
Figura 5 - Gráfico da Distribuição de produtos pelo modelo ASF (elaboração própria, 2021).....	12
Figura 6 – Representação do mecanismo do carbeno (adaptado de MAHMOUDI et al., 2017).....	13
Figura 7 – Representação do mecanismo de inserção do CO (adaptado de DAVIS, 2001). .....	14
Figura 8 – Representação do mecanismo do hidroxicarbeno (adaptado de MAHMOUDI et al., 2017). .....	14
Figura 9 - Tendência da TOF na reação de Fischer-Tropsch em função do tamanho da partícula de cobalto (adaptado de PESTMAN; CHEN; HENSEN, 2019). .....	18
Figura 10 - Influência do tamanho da partícula de Co na seletividade ao metano (220 °C. H <sub>2</sub> /CO=2, 1 bar) (adaptado de BEZEMER et al., 2006) .....	19
Figura 11 - Ilustração de 2D, à esquerda, e 3D, à direita, da nanopartícula do tipo núcleo-casca (Elaboração própria, 2020). .....	22
Figura 12 - Influência do tamanho da partícula de Co na TOF para a SFT, nas condições de razão H <sub>2</sub> /CO= 2, P = 2Mpa e T= 483 e 503K (adaptado de ZENG et al., 2013) .....	25
Figura 13 - Influência do tamanho da partícula de Co na seletividade a hidrocarbonetos C <sub>5+</sub> e C <sub>19+</sub> na reação de FT, nas condições de razão H <sub>2</sub> /CO= 2, P = 2Mpa e T= 483 e 503K (adaptado de ZENG et al., 2013).....	25
Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento das nanopartículas no método solvotérmico (elaboração própria, 2021).....	29
Figura 15 - Estrutura do PVP. ....	29
Figura 16 – Representação das interações entre PVP e precursor das nanopartículas (adaptado de KOCZKUR et al., 2015). .....	30

Figura 17 - Representação de partículas estabilizadas por efeito estérico (adaptado de COUTO, 2006).	30
Figura 18 – Esquema ilustrativo do processo Stöber (adaptado de ROSU et al., 2014).	31
Figura 19 - Interação entre as cargas negativas da sílica e um surfactante catiônico (adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013).	32
Figura 20 - Ilustração da deposição do precursor inorgânico sobre as micelas do surfactante (adaptado de Hoffmann et al., 2006).	33
Figura 21 - Estrutura do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) (adaptado de SILVA, 2015).	33
Figura 22 - Ilustração 3D de partícula núcleo-casca contendo canais mesoporosos na camada externa (adaptado de KOSARI; BORGNA; ZENG, 2020).	34
Figura 23 - Reator empregado no método solvotérmico.	37
Figura 24- Etapa de gotejamento do TEOS.	38
Figura 25 - Centrífuga Thermo Scientific HERAEUS MULTIFUGE X3R.	39
Figura 26 - Fluxograma da unidade catalítica.	45
Figura 27 - Esquema da avaliação catalítica na reação de Fischer-Tropsch.	47
Figura 28 - Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa.	48
Figura 29 – Perfil de perda de massa do PVP puro.	49
Figura 30 - Perfil de perda de massa do CTAB puro.	50
Figura 31 - Perfis de TGA/DTG das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ seca (a) e calcinada (b), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ seca (c) e calcinada (d), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$ seca (e) e calcinada (f) e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ seca (g) e calcinada (h).	51
Figura 32 - Difratoograma das amostras calcinadas.	53
Figura 33 - Imagens STEM das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ (a,b), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ (c,d), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$ (e,f) e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ (g,h) após calcinação.	55
Figura 34 - Imagens STEM das nanopartículas de óxido de cobalto em suspensão, antes do encapsulamento em sílica, na síntese da amostra $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ .	58
Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ , (b) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ , (c) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$ e (d) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ .	59

Figura 36 - Distribuição de poros das amostras calcinadas (a) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ , (b) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ , (c) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$ e (d) $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.090\text{CTAB}}$ .	60
Figura 37 – Representação gráfica da influência da razão molar CTAB/TEOS nos parâmetros texturais.	62
Figura 38 – Perfis dos sinais do íon $m/z=18$ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) das amostras calcinadas $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ .	63
Figura 39- Conversão de CO em função do tempo de reação do teste catalítico.	65
Figura 40 - Distribuição de produtos para os diferentes catalisadores após 72h de reação nas condições 210 °C, 2 MPa e $\text{H}_2/\text{CO}=2$ .	67
Figura 41 - Gráfico $\text{Log}(W_n/n)$ versus n para os testes catalíticos realizados.	68
Figura 42 - Imagens STEM das amostras $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ (a), $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ (b) e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ (c) após teste catalítico.	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa de CTAB, razão molar CTAB/TEOS e codificação da amostras para cada síntese realizada.....	40
Tabela 2 - Condições de análise do ICP OES .....	43
Tabela 3 - Dados da etapa de calcinação .....	48
Tabela 4 - Massas produzidas e rendimento obtido .....	49
Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos difratogramas das amostras calcinadas.....	53
Tabela 6 - Diâmetro médio das nanopartículas núcleo-casca após calcinação .....	56
Tabela 7 - Teores mássicos de cobalto nos catalisadores .....	58
Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras após a calcinação.....	61
Tabela 9 - Consumo de H <sub>2</sub> durante a análise de TPR.....	63
Tabela 10 - Taxas de reação e TOF da síntese de Fischer-Tropsch a 2MPa e 210°C....	66
Tabela 11 - Diâmetro médio das nanopartículas núcleo-casca após a reação.....	70

## 1. Introdução

O petróleo é a principal fonte da matriz energética mundial, desde a Primeira Revolução Industrial, e projeções a longo prazo apontam que sua demanda continuará crescendo nos próximos anos. No entanto, as flutuações de preço do petróleo bruto, ocasionada por conflitos mundiais, e as notórias mudanças climáticas que o mundo têm sofrido impulsionam a busca de tecnologias para produção sustentável de combustíveis e produtos químicos, através de fontes de carbono não petrolíferas, como gás natural, carvão e biomassa (IEA, 2021).

Neste cenário, a conversão catalítica do gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), através da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), pode se apresentar como uma rota promissora para geração de produtos de alto valor agregado, boa qualidade e livre de impurezas presentes no petróleo (PEACOCK *et al.*, 2020).

O catalisador empregado tem grande influência nos produtos obtidos na reação de Fischer-Tropsch (FT). Metais de transição como níquel, ferro, cobalto e rutênio apresentam excelente atividade, devido à facilidade de dissociação do hidrogênio e capacidade de ativação do CO, porém apenas ferro e cobalto possuem aplicação industrial (SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018). Os catalisadores de cobalto são resistentes à oxidação por vapor d'água, são ativos em temperaturas mais baixas e possuem alto poder hydrogenante, sendo considerados ótimos para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa (ELISEEV *et al.*, 2018; MAHMOUDI *et al.*, 2017). Além da composição da fase ativa, fatores como tamanho de partícula e morfologia afetam consideravelmente o desempenho catalítico (YAHYAZADEH *et al.*, 2021).

Outro fator crucial para atividade e estabilidade do catalisador na síntese de FT é a escolha do suporte. Fatores como a dispersão metálica, redutibilidade e coeficiente de difusão de reagentes e produtos podem ser melhorados através da correta seleção do suporte (JAHANGIRI *et al.*, 2014). Diferentes suportes já foram empregados na SFT, sendo alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ) e zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ) amplamente utilizados. Zeólitas e materiais de carbono, na forma de nanotubos, nanofibras, nanoesferas e grafeno, também têm atraído bastante atenção nos últimos anos.

Recentemente, materiais mesoporosos (com poros entre 2 e 50 nm) vêm sendo estudados para aplicação como suporte para catalisadores de cobalto porque possuem grande área específica e elevada porosidade, o que deve propiciar uma melhor dispersão das partículas metálicas, em comparação aos suportes não porosos. Estudos anteriores

relatam que a distribuição de hidrocarbonetos pode ser significativamente alterada pelo maior diâmetro de poro do suporte (HUANG *et al.*, 2018; INTARASIRI *et al.*, 2018).

Além de catalisadores convencionalmente suportados, também é relatado na literatura o uso de catalisadores com morfologia núcleo-casca, nos quais a fase ativa é recoberta com uma ou mais camadas de diferentes materiais.

SMARZARO *et al.* (2021) observaram que essa morfologia contribui para melhoria de estabilidade, quando comparada a um catalisador suportado, pois efetivamente inibe a agregação de partículas, evitando a desativação por sinterização. Além disso, relatam que a seletividade na síntese de FT pode ser alterada drasticamente através do ajuste da espessura da casca de sílica mesoporosa.

Entretanto, apesar da morfologia núcleo-casca possuir a grande vantagem de minimizar a sinterização da fase ativa, sabe-se que a casca afeta diretamente a difusão de reagentes e produtos, o que está intimamente ligado à atividade e seletividade do catalisador. Portanto, é esperado que as propriedades texturais da camada externa tenham forte influência sobre o desempenho catalítico, mas estudos à respeito desse assunto ainda são escassos na literatura.

Zeng *et al.* (2013) estudaram catalisadores de cobalto revestidos com sílica mesoporosa (Co@SiO<sub>2</sub>) objetivando avaliar a influência do diâmetro do núcleo metálico, e concluíram que o ajuste deste parâmetro pode melhorar consideravelmente o desempenho do catalisador em termos de atividade e seletividade. Entretanto, apesar de haver uma pequena variação nos diâmetros de poro entre os catalisadores analisados (cerca de 1 nm), o autor não leva este fato em consideração, pois acredita que nesse caso seu efeito é desprezível. Por outro lado, Karandikar *et al.* (2014) produziram catalisadores núcleo-casca, de múltiplos núcleos de óxido de cobalto dispersos, envoltos em sílica mesoporosa, com variação de diâmetro de poro da casca similar ao analisado por Zeng, e relataram que o aumento do diâmetro do poro da sílica, aliado ao afastamento das partículas do núcleo, resulta em uma maior seletividade a destilados médios C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, devido à maior facilidade de difusão do CO através da casca e ao aumento do número de sítios ativos do núcleo. No entanto, não fica clara a contribuição individual de cada parâmetro (casca e núcleo).

Desse modo, considerando que a sinterização da fase ativa é uma das principais razões da desativação de catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch, as estruturas núcleo-casca são uma grande promessa para contornar esse problema. Porém, a interferência da porosidade da casca no desempenho catalítico, e principalmente na

distribuição de produtos, ainda não está completamente elucidada. Isto fundamenta a necessidade de um estudo mais aprofundado desse parâmetro, através da avaliação direta da influência das propriedades texturais da casca no desempenho dos catalisadores.

Dentro desse contexto, o objetivo geral desse trabalho é o preparo de catalisadores do tipo núcleo-casca, constituídos de cobalto encapsulados em sílica mesoporosa, através dos métodos solvotérmico e método Stöber modificado, para a verificação do efeito da estrutura porosa no desempenho do catalisador na reação de FT. De maneira específica, este trabalho objetiva avaliar a influência da concentração de surfactante na modificação da porosidade da casca. Simultaneamente, pretende-se analisar a influência desse parâmetro sobre a distribuição dos produtos, principalmente na faixa do querosene de aviação e lubrificantes, bem como sobre a atividade e estabilidade do catalisador.

## **2. Revisão bibliográfica**

### **2.1. Contextualização**

Atualmente, os recursos fósseis representam a principal fonte de energia no mundo, sendo o petróleo bruto o maior contribuinte. Em 2020, a demanda mundial de petróleo bruto foi de 91 milhões de barris por dia, o que representa uma queda em comparação aos anos anteriores, devido aos impactos econômicos e de mobilidade da pandemia do coronavírus. No entanto, projeções apontam que os mercados mundiais de petróleo estão se reequilibrando, e que a trajetória de aumento da demanda global de petróleo ocorrida na última década irá se manter, na ausência de outras mudanças políticas, atingindo 104,1 milhões de barris por dia em 2026 (IEA, 2021).

Além disso, projeções apontam que a demanda global de derivados de petróleo chegue a 109 milhões de barris por dia até 2045, com os combustíveis para transporte, como gasolina e diesel, sendo os produtos mais consumidos, como demonstrado na Figura 1 (STATISTA, 2021).

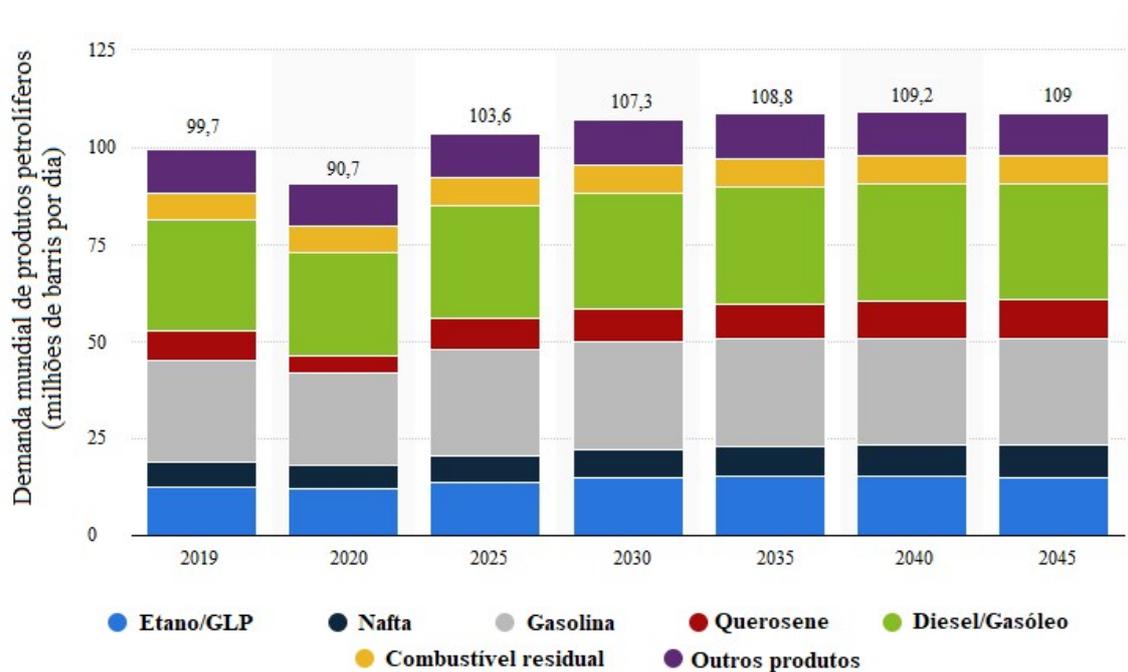


Figura 1 - Perspectiva da demanda por produtos petrolíferos em todo o mundo de 2019 a 2045 (adaptado de STATISTA, 2021).

Vale ressaltar que, apesar da previsão de um crescimento considerável da frota de veículos elétricos, devido ao fato de serem livres de emissões, essa transição energética ainda levaria anos e, mesmo considerando o cenário de transição rápida, os veículos com motores a gasolina ou diesel ainda serão o tipo dominante nos próximos 20 anos (IEA, 2021). Assim, o uso de combustíveis sintéticos renováveis, que podem ser implantados nos motores atuais sem a necessidade de alteração de veículos, também deve ser considerado para a redução da emissão de CO<sub>2</sub> (BRITISH PETROLEUM, 2020).

No que tange à indústria de aviação, o combustível é um dos maiores custos operacionais do transporte aéreo, e seu consumo cresce mais do que qualquer outro combustível de transporte, excluindo-se a eletricidade, durante o período de projeção entre 2018 e 2050 (EIA, 2019). E, ao contrário do setor rodoviário, aeronaves com motores à eletricidade ou biocombustíveis ainda são uma realidade distante, e portanto precisam de fontes alternativas de energia com baixo teor de carbono.

Além disso, dentre os diversos derivados do petróleo, o óleo lubrificante é considerado um dos mais nobres, possuindo alto valor agregado, e de extrema importância para o setor industrial, principalmente o automotivo, que é responsável por mais da metade da demanda global de lubrificantes. No ano de 2020, a sua demanda global atingiu um pico, chegando a 37 milhões de toneladas métricas (STATISTA, 2021).

No entanto, como demonstrado na Figura 2, o preço do petróleo bruto sofre grandes flutuações, apresentando momentos de alta paralelamente a conflitos políticos marcantes, como por exemplo durante a Revolução Iraniana (1979) e a Primavera Árabe (2010) (BRITISH PETROLEUM, 2021).

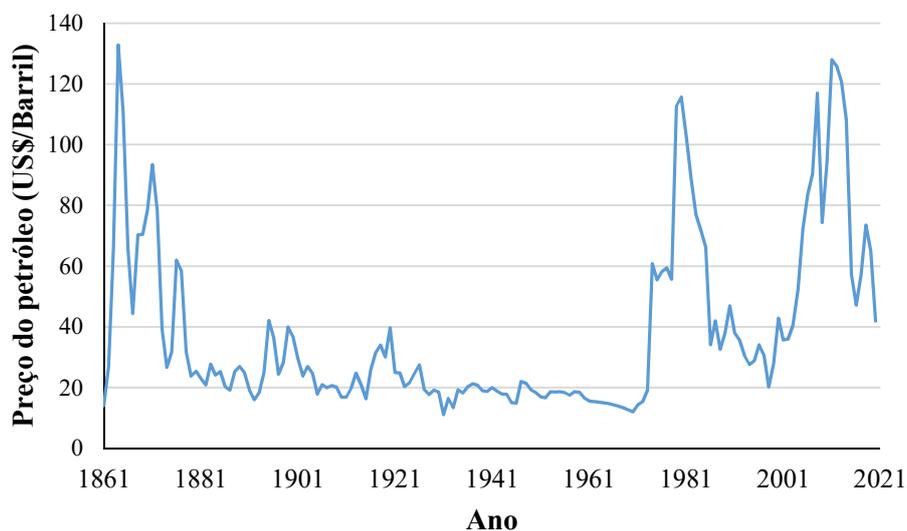


Figura 2 – Evolução dos preços do petróleo bruto entre 1861 e 2020 (adaptado de British Petroleum, 2021).

Além disso, sabe-se que há graves impactos prejudiciais ao meio ambiente relacionados ao seu uso, como por exemplo, as mudanças climáticas relacionadas à emissão de gases de efeito estufa provenientes da queima de combustíveis fósseis, sendo este tópico uma preocupação mundial. Por isso, as produções de combustíveis e produtos químicos precisarão se adequar para reduzir as emissões na atmosfera e atender às regulamentações ambientais.

Dessa forma, esses fatores representam uma força motriz para a exploração de novas tecnologias que viabilizem a produção sustentável de combustíveis e produtos químicos, através de fontes de carbono alternativas, como gás natural, carvão e biomassa (SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018). Ademais, mais especificamente no cenário brasileiro, a descoberta de reservas de petróleo com quantidades expressivas de gás natural associado, localizadas em regiões remotas, onde as tecnologias de transporte não são aplicáveis ou envolvem grandes custos, também faz crescer o interesse dos grandes grupos petrolíferos por tecnologias que permitam a monetização desse gás natural aprisionado em locais remotos.

Assim, a fim de suprir a crescente demanda por combustíveis líquidos e produtos químicos, o interesse comercial e esforços de pesquisa para a produção de hidrocarbonetos através do gás de síntese têm atraído uma maior atenção nos últimos anos. Neste cenário, a tecnologia GTL (*gas to liquid*), através da síntese de Fischer-Tropsch, pode ser considerada como uma rota promissora para transformação de fontes primárias em produtos de maior valor comercial, originalmente advindos do petróleo.

Apesar de ser um assunto já bastante discutido e reportado pela primeira vez há mais de 90 anos, possuindo quase 10 mil publicações na base de dados *Scopus* e mais de 19 mil publicações na base *Science Direct*, o interesse da comunidade acadêmica na SFT vem aumentando significativamente nas últimas décadas, como podemos notar no gráfico da Figura 3. O aprimoramento de equipamentos e o desenvolvimento dos catalisadores têm sido o foco principal das pesquisas.

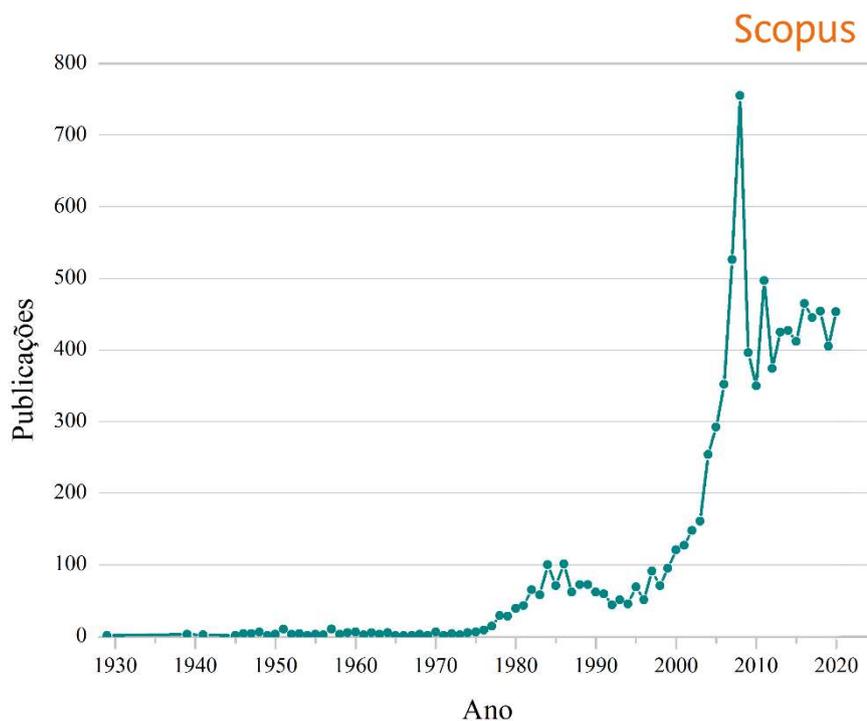


Figura 3 – Evolução do número de publicações na base de busca *Scopus*, utilizando na busca as palavras-chaves “*Fischer-Tropsch Synthesis*” (Elaboração própria, 2021).

## 2.2. A Tecnologia GTL

A tecnologia XTL é basicamente um processo que transforma gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), em hidrocarbonetos líquidos de elevada pureza. Dependendo do insumo utilizado para a produção do gás de síntese a tecnologia pode ser classificada em CTL (*coal-to-liquid*), GTL (*gas-to-liquid*) e BTL (*biomass-to-liquid*) para carvão, gás natural e biomassa, respectivamente (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017).

A tecnologia XTL tem uma longa história. Seu desenvolvimento inicial ocorreu na década de 1920, mas foi somente durante a Segunda Guerra Mundial que a Alemanha fez uso da tecnologia CTL em escala comercial, devido à proibição da comercialização de petróleo, aliada à grande disponibilidade de carvão, permitindo a produção de diesel e óleo sintético (DE KLERK; FURIMSKY, 2010).

Entretanto, a falta de competitividade econômica frente às tecnologias convencionais de produção de combustíveis, devido à grande disponibilidade de petróleo no século XX, prejudicou o interesse comercial pela tecnologia XTL.

A descoberta de reservas que possuem quantidades expressivas de gás natural associado ao petróleo abriu espaço para a retomada de interesse das empresas para implementação da tecnologia GTL, uma vez que o volume de gás que pode ser queimado em atividades de exploração e produção é regulamentada por órgãos ambientais e pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). Esta prática ocasiona danos ao meio ambiente pela emissão de poluentes, como óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ) e nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), materiais particulados e outros. Em 2020, o Brasil foi o 33º em reservas provadas de gás natural (IBP, 2021).

As principais plantas GTL atualmente em funcionamento são a Oxy, da Sasol, e Pearl, da Shell, ambas no Catar. Os produtos alvo são diesel e combustível de aviação (ELISEEV *et al.*, 2018).

A tecnologia GTL pode ser dividida em 3 etapas: obtenção do gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) a partir de uma fonte de carbono; produção de hidrocarbonetos líquidos ou compostos oxigenados, através da Síntese de Fischer-Tropsch; e a etapa de purificação ou *upgrading*, onde os produtos finais passam por processos de melhoramento de acordo com o fim a que se destinam, como hidrotreatamento, isomerização, dentre outros, como demonstrado na Figura 4.

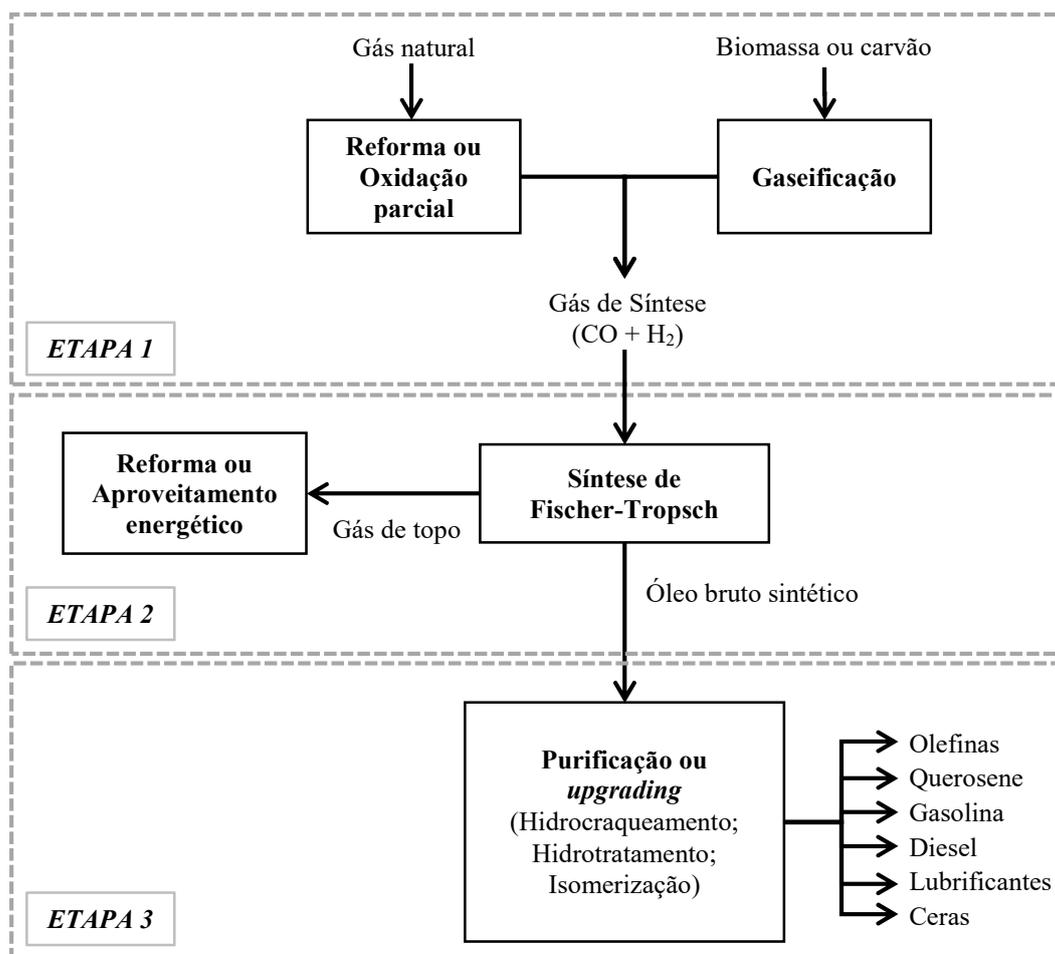
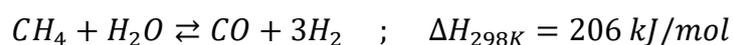


Figura 4 - Esquema simplificado da Tecnologia GTL (Elaboração própria, 2021).

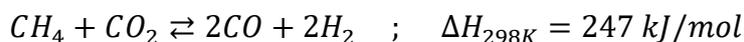
Os processos de geração de gás de síntese já se encontram bem estabelecidos no mercado, sendo aplicados na produção de hidrogênio, amônia e metanol. São eles: reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e refoma autotérmica, ou ainda a partir de carvão e biomassa, utilizando processos de gaseificação.

A reforma a vapor é o processo dominante na produção de hidrogênio ou gás de síntese, com eficiência térmica acima de 80%. A reação é fortemente endotérmica, necessitando de altas temperaturas de operação (650-950 °C) para se alcançar elevadas conversões (RAMOS *et al.*, 2011).



Como desvantagens possui o elevado custo de produção associado ao superaquecimento do vapor e a alta razão H<sub>2</sub>/CO produzida, cerca de três, enquanto a requerida no processo GTL é na ordem de dois (CESÁRIO, 2013).

Já a reforma seca, envolve a combinação do metano (CH<sub>4</sub>) com o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), na presença de um catalisador metálico, como níquel ou cobalto.



Por razões econômicas e ambientais, esse processo tem atraído grande interesse, pois possui menor custo de operação, produz uma menor razão H<sub>2</sub>/CO, em torno de 1, e consome o CO<sub>2</sub>, gás de efeito estufa, que também está presente em reservas de gás natural. No entanto, sua maior limitação é a desativação do catalisador pela deposição de coque, devido ao maior conteúdo de carbono na carga comparado à reforma a vapor e oxidação parcial (ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014).

A oxidação parcial do metano é um processo mais econômico energeticamente, por ser uma reação moderadamente exotérmica.



No que se refere à tecnologia GTL, o processo de oxidação parcial do metano é o mais adequado, uma vez que produz uma razão H<sub>2</sub>/CO igual a 2 (RAMOS *et al.*, 2011).

A reforma autotérmica surgiu pela tentativa de resolver as principais dificuldades dos processos anteriores. Consiste do acoplamento da oxidação parcial não catalítica com a reforma seca ou a vapor. É, portanto, favorável energeticamente, uma vez que o calor liberado nas reações de oxidação, processo exotérmico, é aproveitado como fonte de energia para a reação de reforma, processo endotérmico. Além disso, possui como vantagens a razão H<sub>2</sub>/CO regulável, através do ajuste de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (ou CO<sub>2</sub>) e O<sub>2</sub> na carga.

Como já dito anteriormente, além do gás natural, biomassa e carvão também podem ser utilizados como fonte carbonácea para a produção de gás de síntese, como demonstrado a seguir.



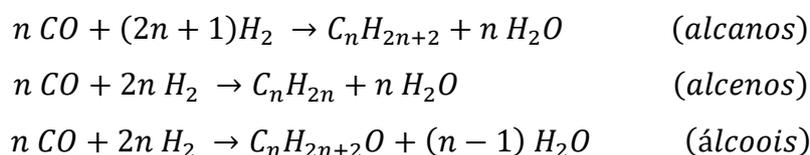
Essa conversão ocorre principalmente através da gaseificação, uma tecnologia termoquímica que se baseia na reação do carbono com um agente de gaseificação (como ar, oxigênio ou vapor) a altas temperatura. Nesse processo a corrente gasosa obtida é uma

mistura de monóxido de carbono, metano, hidrogênio, dióxido de carbono, nitrogênio, vapor d'água, além de materiais particulados. No entanto, contém predominantemente monóxido de carbono e hidrogênio, com baixa razão  $H_2/CO$ , mas sua composição varia em função das condições de operação, como temperatura, pressão, teor de oxigênio, e das propriedades da matéria-prima utilizada (SANTOS; ALENCAR, 2019; ZANOTELI; FREITAS; SILVA, 2014).

### 2.3. Síntese de Fischer-Tropsch

A Síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida em 1923 por dois cientistas alemães, Hans Fischer and Franz Tropsch. É o processo no qual gás de síntese é convertido cataliticamente a hidrocarbonetos (por exemplo, gasolina, diesel, ceras e olefinas leves) e oxigenados (por exemplo, metanol, etanol e álcoois superiores) (SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018).

Nesse processo, uma ampla gama de produtos pode ser obtida, dependendo da natureza do catalisador empregado e das condições de reação. As principais reações que ocorrem durante a SFT são (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017):



Reações paralelas como a reação de deslocamento, conhecida em inglês como *water-gas shift* (WGS), e a reação de Boudouard, que produz depósitos carbonáceos indesejados, também podem ocorrer (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017):



#### 2.3.1. Distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch

A distribuição dos hidrocarbonetos produtos segue usualmente o modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (ASF), o qual propõe que a fração mássica ( $W_n$ ) do hidrocarboneto com um número de carbono ( $n$ ) é função da

probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) (FÖRTSCH; PABST; GROSS-HARDT, 2015). Esse modelo é representado pela Equação 1.

$$W_n = n \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (\text{Equação 1})$$

O parâmetro ( $\alpha$ ) relaciona as taxas de propagação ( $r_p$ ) e terminação da cadeia ( $r_t$ ), e por definição é representado conforme a Equação 2. Ou seja, um valor pequeno de  $\alpha$  representa elevada seletividade para hidrocarbonetos leves, enquanto que valores maiores resultam na maior formação de hidrocarbonetos de cadeia longa (CHEN, W. *et al.*, 2017).

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (\text{Equação 2})$$

Através da representação gráfica da distribuição de produtos pelo modelo ASF, demonstrada na Figura 5, nota-se uma seletividade máxima para hidrocarbonetos em determinada faixa de número de carbono. Por exemplo, para destilados médios, que geralmente são os produtos-alvo, a seletividade máxima é aproximadamente 45% para a faixa da gasolina (C<sub>5</sub>-C<sub>11</sub>) e cerca de 30% para a faixa do diesel (C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>). Somente parafinas (ceras) pesadas podem ser obtidas com alta seletividade, desde que os valores de  $\alpha$  tendam a 1.

Por isso, é necessário que os produtos da SFT sejam submetidos a processos adicionais para aumentar a seletividade a determinada faixa. No entanto, a geração direta de hidrocarbonetos da faixa alvo seria mais eficiente energeticamente e mais eficaz economicamente, o que demonstra a importância do desenvolvimento de catalisadores que otimizem a produção.

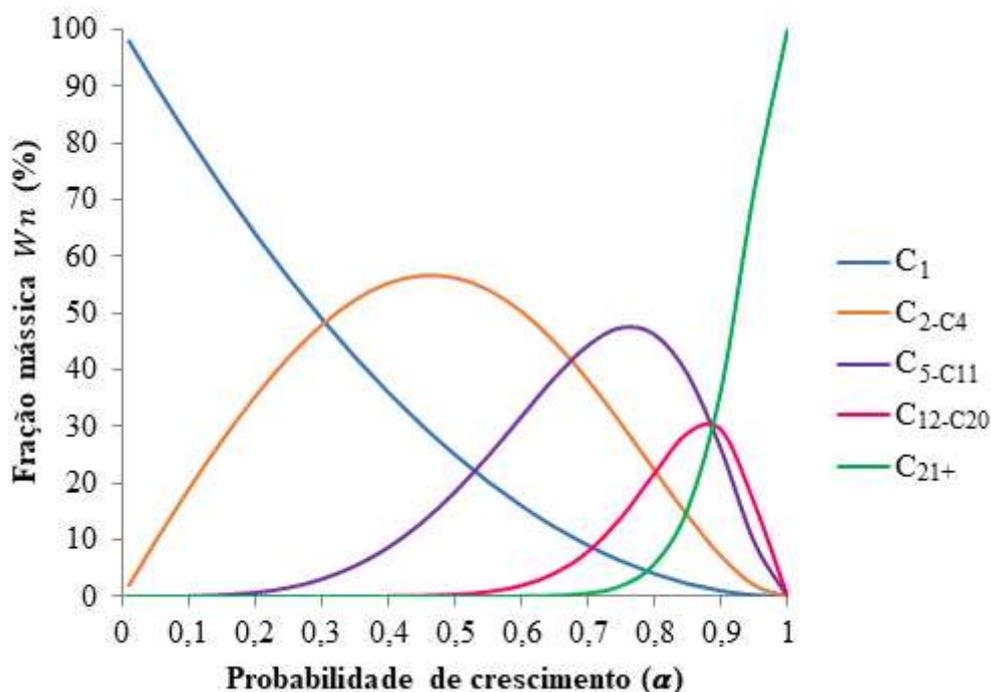


Figura 5 - Gráfico da Distribuição de produtos pelo modelo ASF (elaboração própria, 2021).

A manipulação matemática da Equação 1 permite reescrevê-la da forma como segue:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = \log(\ln^2 \alpha) + n (\log \alpha) \quad (\text{Equação 3})$$

Dessa forma, a probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) pode ser encontrada experimentalmente por meio do gráfico linear  $\log(W_n/n)$  versus  $n$ , pois como a equação está representada na forma  $y = b + ax$ ,  $\alpha$  pode ser determinada calculando o coeficiente angular da reta.

No entanto, embora o modelo ASF se ajuste a uma grande maioria de casos, desvios desta distribuição são comumente relatados na literatura, principalmente para as frações  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_{10+}$ . Os aumentos expressivos observados nos rendimentos de  $C_1$  é atribuído a reações paralelas de metanação e clivagem por hidrogenólise, e o aumento de  $C_{10+}$ , devido às reações secundárias advindas da reabsorção dos compostos gerados (FÖRTSCH; PABST; GROSS-HARDT, 2015).

### 2.3.2. Mecanismos de reação

A SFT é um processo de polimerização em superfície, envolvendo adsorção, iniciação em cadeia, propagação e terminação de crescimento em cadeia. Diferentes mecanismos já foram propostos na literatura, sendo os mais conhecidos: mecanismo do carbeno, mecanismo do hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de CO (ONLINE *et al.*, 2013).

O mecanismo do carbeno envolve a adsorção do CO, tanto no modo ponte quanto no linear, e do H<sub>2</sub> na superfície do catalisador, embora o monóxido de carbono seja preferencialmente adsorvido nos sítios da superfície catalítica (MAHMOUDI *et al.*, 2017).

Como demonstrado na Figura 6, quando o CO é diretamente dissociado na superfície do catalisador ocorre a hidrogenação do átomo de carbono da superfície, formando espécies CH<sub>2</sub>, que servem como monômeros para polimerização. O segundo caminho proposto para formar as unidades monoméricas é a formação de grupos enol pela reação do CO, linearmente adsorvido, com hidrogênio superficial, seguida da hidrogenação desses grupos enol de superfície. Uma condição de alta temperatura favoreceria a reação a seguir o primeiro caminho e uma temperatura de reação mais baixa tenderia ao segundo caminho proposto (MAHMOUDI *et al.*, 2017).

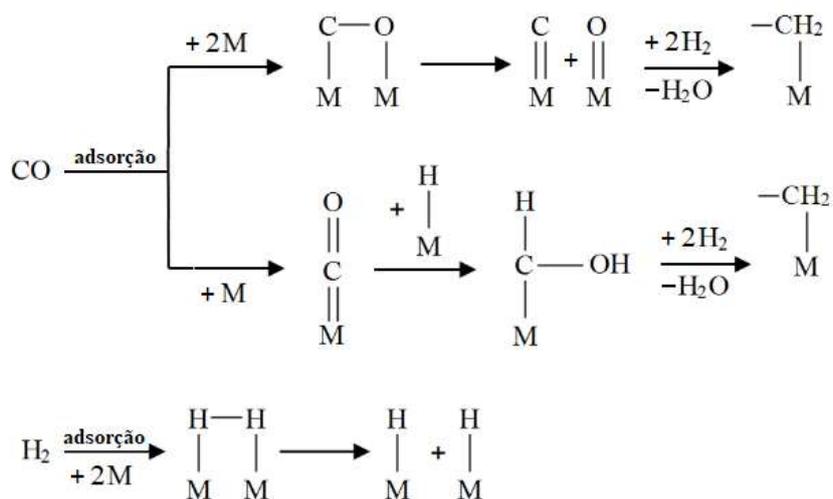


Figura 6 – Representação do mecanismo do carbeno (adaptado de MAHMOUDI *et al.*, 2017).

O segundo mecanismo propõe a inserção do CO na ligação metal hidrogênio, originando o intermediário HCO, que é posteriormente hidrogenada a uma cadeia alquila, com liberação de água (devido ao oxigênio remanescente da molécula de CO), como demonstrado na Figura 7. As ligações C-C para o crescimento da cadeia ocorrem pela inserção de CO na ligação do metal alquil (DAVIS, 2001; OJEDA *et al.*, 2010).

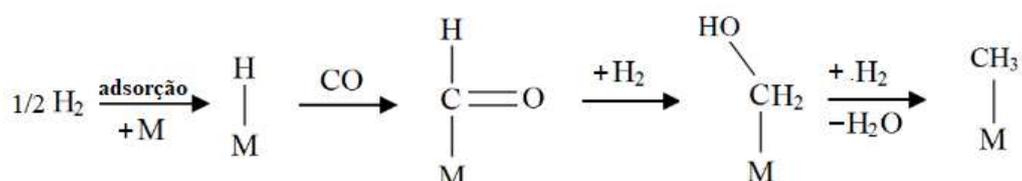


Figura 7 – Representação do mecanismo de inserção do CO (adaptado de DAVIS, 2001).

O terceiro mecanismo proposto é a ativação de CO assistido por hidrogênio (mecanismo do hidroxicarbeno). Nesse caso o CO é adsorvido linearmente e sofre uma hidrogenação parcial, originando intermediários hidroxicarbenos (CHOH). O crescimento da cadeia ocorre pela formação da ligação C-C através da reação de condensação desses intermediários CHOH, seguida da hidrogenação da espécie gerada, como demonstrado na Figura 8 (MAHMOUDI *et al.*, 2017; SANTOS; ALENCAR, 2019).

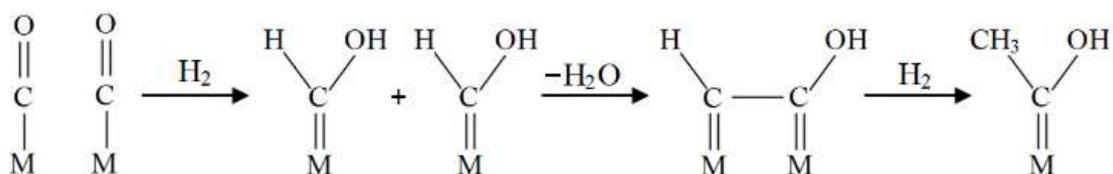


Figura 8 – Representação do mecanismo do hidroxicarbeno (adaptado de MAHMOUDI *et al.*, 2017).

Estudos recentes adotam técnicas de caracterização da reatividade de superfície para compreender os mecanismos de reação envolvidos na formação dos produtos. No entanto, estes mecanismos ainda não estão bem estabelecidos, uma vez que as etapas da reação dependem da estrutura da superfície do catalisador, grau de cobertura e condições de reação.

### 2.3.3. Influência das condições operacionais

Os produtos obtidos na síntese de Fischer-Tropsch dependem fortemente das condições de operação (temperatura, pressão, velocidade espacial, razão  $H_2/CO$ ), tendo em vista essas variáveis afetam diretamente a probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ).

Com relação à temperatura de operação, em geral, dois métodos são utilizados na síntese: o LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*), no qual são utilizadas baixas temperaturas (200-250 °C) e o HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*), com temperaturas mais altas (320-375 °C) (SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018).

O aumento da temperatura melhora a atividade, entretanto favorece a obtenção de hidrocarbonetos de cadeia curta, como naftas, porém gasolina e olefinas de baixa massa molecular também podem ser produzidos. Temperaturas mais brandas permitem a obtenção de hidrocarbonetos de cadeia longa, como diesel e ceras. O efeito da temperatura de operação na seletividade ao metano é mais pronunciado em catalisadores de cobalto, devido ao seu alto poder hidrogenante. Além disso, tanto as taxas de formação de  $CO_2$  e coque aumentam em temperaturas elevadas (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017; JAHANGIRI *et al.*, 2014; MAKHURA *et al.*, 2019).

Uma pressão de operação alta (30-40 bar) também melhora a atividade, devido ao aumento do número de espécies ativas de carbono na superfície. Porém, ao contrário da temperatura, pressões elevadas diminuem a seletividade ao metano, favorecendo a produção de hidrocarbonetos pesados (ARSALANFAR *et al.*, 2014; MAKHURA *et al.*, 2019).

O aumento da razão  $H_2/CO$  aumenta a atividade de hidrogenação e, conseqüentemente, favorece a produção de metano. Por outro lado, reduz a formação de coque e formação de  $CO_2$  (ELISEEV *et al.*, 2018). Já no caso de correntes pobres em hidrogênio, como no caso de gás de síntese derivado de biomassa, cuja razão  $H_2/CO$  é aproximadamente 1, há uma maior concentração de CO na superfície, o que favorece o crescimento da cadeia e restringe reações de hidrogenação (ARSALANFAR *et al.*, 2014; CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017).

Dessa forma, valores de  $\alpha$  maiores podem ser obtidos pela redução da razão ( $H_2/CO$ ), redução da temperatura e aumento da pressão.

## 2.4. Catalisadores aplicados na síntese de Fischer-Tropsch

Outro fator que tem uma grande influência nos produtos obtidos na reação é o catalisador. É um consenso atual que os metais de transição como níquel, ferro, cobalto e rutênio possuem excelente atividade para a SFT, devido à facilidade de dissociação do hidrogênio e capacidade de ativação do CO (SUBRAMANIAN; CHENG; WANG, 2018).

O rutênio, apesar de ser um dos mais ativos para a SFT, possui um elevado custo. O níquel, por sua vez, produz predominantemente metano, além de ser muito instável sob as condições de reação FT, o que impede o uso deste metal para o processo. Desse modo, somente ferro e cobalto possuem aplicação industrial (LIU, J. *et al.*, 2017).

O ferro, além de ser economicamente atrativo e altamente abundante, apresenta como vantagem a alta atividade para a reação de deslocamento (WGS). Esta reação é importante porque permite o ajuste da razão  $H_2/CO$  para um valor mais apropriado para a síntese de Fischer-Tropsch, possibilitando a utilização de correntes de gás de síntese ricas em monóxido de carbono ou pobres em hidrogênio, como as provenientes de carvão ou biomassa (SIRIKULBODEE *et al.*, 2017). Entretanto, a atividade para a reação WGS produz mais água como coproduto, que é um inibidor cinético do catalisador de ferro (MAHMOUDI *et al.*, 2017). Além disso, um dos maiores inconvenientes relativos ao emprego de catalisadores à base de ferro é sua fácil desativação por oxidação ou sinterização das partículas.

A adição de pequenas quantidades de promotor pode significativamente melhorar o desempenho catalítico e seletividade de catalisadores. Para catalisadores à base de ferro, metais alcalinos (Na, K, Rb, Cs) são bastante empregados, pois suprimem a seletividade ao metano, tornando o catalisador mais seletivo a hidrocarbonetos de cadeia longa. Esses promotores são capazes de transferir elétrons para a superfície do ferro, facilitando a adsorção e dissociação de  $CO_2$  e suprimindo a adsorção de  $H_2$  (MANGALOĞLU *et al.*, 2018). Entretanto, quantidades adequadas devem ser adicionadas, já que eles também favorecem a reação de Boudouard, o que resulta em deposição de carbono e bloqueio dos sítios ativos (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017). Óxidos metálicos (MnO e ZnO), se empregados como promotores, formam óxidos mistos com o ferro e melhoram a dispersão das partículas metálicas, porém diminuem a redutibilidade do catalisador. Alguns metais de transição (Cu, Pd, Pt, Ru) podem agir facilitando a redução do ferro e diminuindo a sinterização, aumentando a sua vida útil (MANGALOĞLU *et al.*, 2018).

Os catalisadores à base de cobalto, apesar de serem mais caros, se comparados aos de ferro, são ativos em temperaturas mais baixas e mais resistentes à oxidação pelo vapor d'água. Além disso, enquanto o ferro favorece a produção de olefinas e oxigenados, o cobalto é mais hidrogenante, sendo mais seletivo a parafinas e, portanto, preferível para produção de alcanos de cadeia longa (DRY, 2002).

Os promotores mais empregados para esse metal são os metais nobres (Pt, Ru e Re), que resultam em diversas alterações, como por exemplo melhorando a redutibilidade do cobalto, melhorando a dispersão das partículas metálicas e favorecendo a dissociação do CO. Além disso, a seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa é aumentada ao mesmo tempo que a deposição de carbono é reduzida, retardando a desativação do catalisador (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017). A platina, apesar de mais abundante, possui um custo cerca de 3 vezes maior que o rutênio. O rênio é o metal nobre mais escasso, mas é a opção mais viável economicamente (VOSOUGHI *et al.*, 2017).

A probabilidade de crescimento da cadeia é de 0,5-0,7 para um catalisador de ferro e 0,7-0,8 para um catalisador de cobalto, podendo ser maximizada até um valor de 0,95 para um catalisador de cobalto (MAHMOUDI *et al.*, 2017). Dessa forma, catalisadores de cobalto são considerados ótimos para a produção de destilados médios e parafinas pesadas.

#### **2.4.1. Catalisadores de cobalto**

Além da composição da fase ativa, fatores como tamanho de partícula, estrutura do cristal, morfologia e interação com o suporte podem afetar a performance do catalisador.

Em reações insensíveis à estrutura, uma forma eficaz de melhorar a atividade catalítica é aumentar a área de superfície da fase ativa, através da diminuição do tamanho das partículas. Porém, é sabido que a SFT é uma reação sensível à estrutura na escala nanométrica (BEZEMER *et al.*, 2006; HERRANZ *et al.*, 2009; LIU, J. *et al.*, 2017), ou seja, a taxa intrínseca da reação (TOF), varia com o tamanho da partícula metálica.

Resultados obtidos por diversos estudos sobre efeitos de tamanho da partícula, ilustrados na Figura 9, apontam que, para uma gama de condições de temperatura e pressão, a TOF para conversão de CO aumenta com o aumento do diâmetro das nanopartículas metálicas, até um ponto crítico, e depois se torna praticamente constante (PESTMAN; CHEN; HENSEN, 2019). Portanto, as partículas ideais devem ser

suficientemente pequenas para maximizar a dispersão metálica, porém não tão pequenas a ponto de diminuir a TOF.

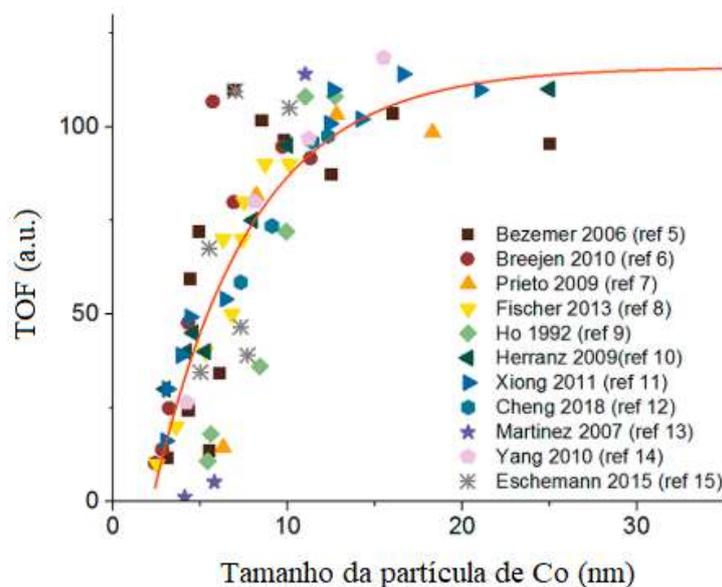


Figura 9 - Tendência da TOF na reação de Fischer-Tropsch em função do tamanho da partícula de cobalto (adaptado de PESTMAN; CHEN; HENSEN, 2019).

Com relação à seletividade, também foi observada uma forte relação com o tamanho do cobalto em diversos estudos, e, de maneira geral, o aumento da partícula favorece uma maior produção de hidrocarbonetos  $C_5^+$ . Inversamente, a seletividade a metano aumenta consideravelmente para partículas menores (BEZEMER *et al.*, 2006; DEN BREEJEN *et al.*, 2009; MELAET; LINDEMAN; SOMORJAI, 2013). A Figura 10 ilustra o comportamento da seletividade em função do tamanho da partícula relatados por Bezemer *et al.* (2006).

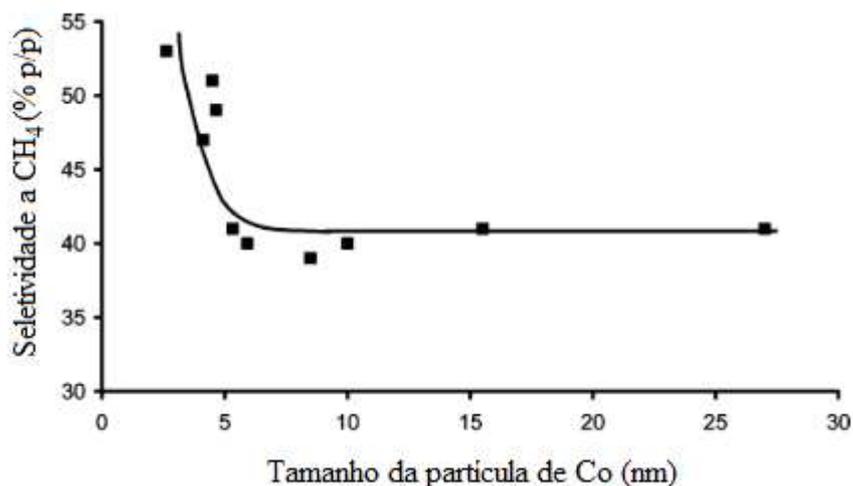


Figura 10 - Influência do tamanho da partícula de Co na seletividade ao metano (220 °C. H<sub>2</sub>/CO=2, 1 bar) (adaptado de BEZEMER *et al.*, 2006)

Com relação à estrutura cristalina, o cobalto pode se apresentar de duas formas: a hexagonal compacta (HCP) e a cúbica de face centrada (FCC), sendo a HCP predominante em temperaturas mais baixas e a FCC mais estável para partículas menores que 20 nm.

Um estudo realizado por Gnanamani *et al.* (2013) demonstrou, para um catalisador de cobalto suportado em sílica, que diferentes fases cristalinas acarretam diferentes desempenhos catalíticos. Foi observado que a fase HCP apresentou maior atividade catalítica e menor seletividade a metano, produzindo mais hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup>, apesar de um pequeno aumento na quantidade de olefinas.

A fim de entender porque a fase HCP apresenta maior atividade, Liu *et al.* (2017) realizaram cálculos de DFT para estimar a taxa de dissociação do CO. Foi possível concluir que nanopartículas HCP possuem quatro faces expostas (1121), (1011), (1012) e (1120) com maior atividade que a face mais ativa (100) da nanopartícula FCC. Além disso, os caminhos de ativação do CO são diferentes em função da estrutura cristalina. O mecanismo de dissociação direta é preferido em nanopartículas HCP, enquanto o mecanismo de dissociação assistido por hidrogênio é mais importante na estrutura FCC.

Dessa forma, nota-se que estruturas cristalinas diferentes possuem planos de superfície distintos, resultando em diferentes faces expostas, ou seja, diferentes concentrações de sítios ativos expostos e, conseqüentemente, um desempenho catalítico diferente.

### 2.4.2. Suportes catalíticos

Em catálise heterogênea a escolha do suporte é um fator crucial para garantir um bom desempenho do catalisador. A natureza química do suporte e suas propriedades texturais, como área específica e estrutura porosa, devem ser levadas em consideração para a correta seleção do suporte, uma vez que influenciam diretamente fatores como a dispersão metálica, estabilidade, redutibilidade e coeficiente de difusão de reagentes e produtos (JAHANGIRI *et al.*, 2014; MAHMOUDI *et al.*, 2017).

Devido à grande área específica e elevada resistência mecânica, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ( $\text{SiO}_2$ ), titânia ( $\text{TiO}_2$ ) são suportes amplamente utilizados na SFT. Zeólitas também são empregadas, pois possuem sítios ácidos em seus microporos que lhe conferem a habilidade de craquear e isomerizar hidrocarbonetos, sendo eficiente para produção de combustível de alta octanagem. No entanto, seu uso é inviável quando se trata de moléculas maiores, devido ao tamanho de seus poros (CHENG, Y.; QIAO; ZONG, 2017). Materiais de carbono, na forma de nanotubos, nanofibras, nanoesferas e grafeno, também têm atraído bastante atenção recentemente, no entanto, possuem custo muito superior se comparados aos suportes de óxido tipicamente usados, uma limitação para produção em larga escala. Além disso, sua síntese não é ambientalmente amigável, e em geral, exige condições severas, uma vez que são geralmente preparados por carbonização a alta temperatura (LIU, C. *et al.*, 2018).

Dessa forma, o uso da sílica como suporte predomina frente aos demais, devido à sua fácil disponibilidade, área específica razoavelmente alta, estrutura porosa, boa estabilidade mecânica, química e térmica (CHERNAVSKII *et al.*, 2019).

Entretanto, um ponto negativo é a forte interação com o metal, conhecido como efeito SMSI (*Strong Metal-Support Interaction*), que apesar de levar à formação de partículas menores, aumentando a dispersão, diminui a concentração de sítios ativos pela formação de espécies mistas de menor redutibilidade. Por outro lado, embora uma baixa interação com o suporte melhore a redutibilidade, favorece a aglomeração das partículas da fase ativa, e conseqüentemente uma menor dispersão é obtida, diminuindo os sítios ativos para reação. Dessa forma, uma interação metal-suporte moderada seria o ideal para um bom desempenho (BARTOLINI *et al.*, 2015; XIE, R. *et al.*, 2015).

A influência do diâmetro médio dos poros do suporte de sílica nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch ganhou destaque nas últimas décadas através do surgimento de materiais mesoporosos, uma vez que estes

possuem elevada área específica e elevada porosidade, o que possibilitaria uma melhor dispersão das partículas de metálicas, em comparação aos suportes convencionais.

Saib, Claeys e Steen, Van (2002) sintetizaram catalisadores de cobalto suportados em sílica (Co/SiO<sub>2</sub>) com diferentes diâmetro médio de poros (2, 4, 6, 10 e 15 nm), e concluíram que esse parâmetro afeta fortemente o tamanho do cristalito de cobalto obtido. Relataram que para o catalisador com poros de 2 nm o cristalito de cobalto formado foi grande demais para caber no interior do poro, depositando-se sobre a superfície externa. Para diâmetros superiores, o tamanho do cristalito aumenta com o aumento do diâmetro do poro. Além disso, com o aumento do tamanho da fase ativa, foi observado uma diminuição no teor de olefinas, o que sugere uma maior extensão da reação secundária de readsorção dessas moléculas.

Bartolini *et al.* (2015) investigaram a influência da porosidade através de catalisadores de cobalto suportados em sílica mesoporosa (Co/SBA-15). Os autores concluíram que o diâmetro do poro do catalisador afeta não só o tamanho e a redutibilidade das partículas metálicas, como também altera a distribuição dos produtos, devido ao efeito de seletividade de forma. De modo que poros menores limitariam o crescimento dos hidrocarbonetos, enquanto poros mais largos acarretariam numa maior fração de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Huang *et al.* (2018) investigaram a influência da estrutura mesoporosa de sílicas ordenadas (SBA-15, KIT-6 e MCM-41) na aplicação como suporte para catalisadores à base de cobalto. Os pesquisadores observaram que poros maiores no suporte favorecem a formação de partículas maiores de cobalto, alterando então a redutibilidade e dispersão dessas partículas metálicas. Após o teste catalítico foram produzidos hidrocarbonetos com até mais de 30 carbonos, sendo a maior conversão de CO (62,1%) e maior seletividade a hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup> (75,4%), com probabilidade de crescimento ( $\alpha$ ) igual a 0,81, obtidos quando empregado o catalisador Co/SBA-15. Dessa forma, conclui-se que o tamanho do poro influencia a difusão de reagentes e produtos, de modo que poros maiores facilitariam a difusão do CO, o que diminuiria a razão H<sub>2</sub>/CO nos poros do catalisador, resultando em uma maior seletividade a hidrocarbonetos longos, elevando o valor de  $\alpha$ .

Outro trabalho que busca entender o efeito do tamanho dos poros da sílica sobre o tamanho da partícula metálica e desempenho do catalisador na reação de FT foi realizado por Intarasiri *et al.* (2018). Nele, os autores compararam catalisadores de cobalto suportados em sílica mesoporosa sintetizada e sílica comercial, com diferentes

tamanhos de poro. As análises realizadas revelaram que um maior poro no suporte de sílica permite a formação de um cluster de óxido de cobalto maior, de maior redutibilidade, devido à menor interação com o suporte. Além disso, foi observado um aumento da seletividade em relação aos hidrocarbonetos de cadeia longa ( $C_5^+$ ) e maior atividade para o catalisador com maior tamanho da partícula de cobalto, o que sugere que a maior superfície no sítio ativo facilita o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos durante a etapa de polimerização.

### 2.4.3. Catalisadores do tipo núcleo-casca

Com a evolução da nanotecnologia, a síntese de nanopartículas com diferentes tamanhos e morfologias têm ganhado espaço na catálise heterogênea. Nesse contexto, nanomateriais compostos, nos quais a fase ativa (núcleo) é recoberta por uma ou mais camadas (casca), conhecidos como catalisadores do tipo núcleo-casca (Figura 11), vêm sendo amplamente estudados. Essa estrutura funciona como um nanoreator de paredes porosas, fornecendo para cada nanopartícula do núcleo um ambiente de reação regular e estabilidade conformacional (LU *et al.*, 2019).

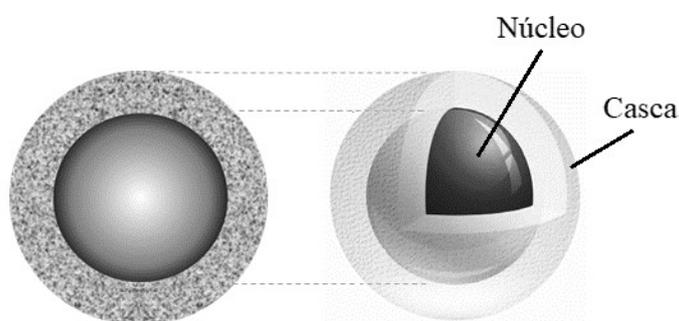


Figura 11 - Ilustração de 2D, à esquerda, e 3D, à direita, da nanopartícula do tipo núcleo-casca (Elaboração própria, 2020).

Os métodos gerais de síntese de nanopartículas podem ser adotados para a síntese de materiais núcleo-casca. De maneira geral, a síntese pode ser dividida em duas etapas, onde, inicialmente, as nanopartículas que constituirão o núcleo são preparadas e, posteriormente, é realizado o revestimento gradual com uma ou mais camadas (com um material diferente), formando uma estrutura multicamada.

Variando-se o núcleo e a casca desses materiais uma série de nanopartículas pode ser produzida com propriedades específicas, devido ao efeito sinérgico entre a casca e o núcleo. Além disso, estudos relatam que o ajuste de propriedades da casca, como porosidade, espessura, área específica, dentre outras, pode resultar em um desempenho catalítico superior, permitindo obter uma maior eficiência, rendimento ou seletividade em processos catalíticos.

Em um recente trabalho do nosso grupo de pesquisa, SMARZARO *et al.* (2021) sintetizaram nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa de diferentes espessuras. O uso do polímero polivinilpirrolidona (PVP) permitiu tanto a estabilização das nanopartículas de óxido formadas, quanto a criação de mesoporos na casca de sílica. A variação da espessura da casca foi feita através da modificação da quantidade de Tetraetilortossilicato (TEOS), precursor da sílica. Esses materiais, quando comparados com um catalisador de cobalto suportado em sílica, exibiram um diferente desempenho catalítico na síntese Fischer-Tropsch. A melhor atividade catalítica dos catalisadores encapsulados foi atribuída ao efeito protetor da casca de sílica sobre a fase ativa, evitando a sua sinterização. A modificação da seletividade foi relacionada com a variação da espessura da casca, de modo que o catalisador com a casca mais fina exibiu uma maior seletividade aos hidrocarbonetos da faixa C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub>, enquanto o catalisador com a casca mais espessa exibiu uma maior seletividade em ao metano, possivelmente devido a ocorrência de limitação da difusão do CO.

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para modificar a porosidade da casca, como o uso de surfactantes, agentes dilatadores ou moldes, que são posteriormente removidos por tratamento térmico ou químico.

Lee *et al.* (2008), buscando melhorar a eficiência da reação catalítica de redução de o-nitroanilina, variaram a porosidade da casca de catalisadores Au@SiO<sub>2</sub>, através do uso de C<sub>18</sub>-TMS (octadeciltrimetoxisilano) como agente porogênico, em diferentes quantidades. A adição do siloxano com uma longa cadeia alquil levou à polimerização esparsa da sílica, aumentando o seu volume de poros, o que acarretou na elevação das taxas de difusão à medida que se aumenta a quantidade de C<sub>18</sub>-TMS empregada na síntese. Consequentemente, a maior facilidade de acesso ao núcleo, provocada pelo aumento da porosidade da casca, possibilita um suprimento rápido dos reagentes na superfície do catalisador, o que se traduz no aumento considerável da taxa intrínseca da reação (TOF), maximizando a eficiência catalítica.

Já no trabalho realizado por Li *et al.* (2012), foi estudada a variação do tamanho do núcleo de partículas Ni@SiO<sub>2</sub>, através do uso de diferentes temperaturas de calcinação para obter o óxido precursor (NiO). Também foi avaliada a criação de mesoporos na casca de sílica, através do uso do polímero polivinilpirrolidona (PVP) na etapa de encapsulamento, objetivando a aplicação na reação catalítica de oxidação do metano à gás de síntese. Foi observado que ambos os parâmetros (tamanho da partícula do núcleo e porosidade da casca) influenciaram na atividade catalítica e seletividade. Através da análise de MET, nota-se que uma maior temperatura de calcinação provoca o aumento do tamanho das nanopartículas de níquel, o que ocasiona uma diminuição na conversão de CH<sub>4</sub> e seletividade a CO e H<sub>2</sub>. Com relação à porosidade da casca, comparando-se os catalisadores com micro e mesoporos, apesar de apresentarem conversões similares de CH<sub>4</sub>, o catalisador com poros maiores apresenta uma maior seletividade a H<sub>2</sub>, o que foi atribuído à diferenças na taxa de difusão de moléculas. Além de tudo, concluiu-se que a camada de sílica não só permite o acesso de reagentes ao sítio ativo, mas também protege as partículas de níquel da sinterização, uma vez que não há redução significativa na conversão de metano durante o tempo de reação analisado.

Em outro estudo, Zeng *et al.* (2013) sintetizaram catalisadores Co@SiO<sub>2</sub>, com diferentes tamanhos de núcleo, que variaram de 5,5 a 12,7 nm. Através da Figura 12 é possível notar que o efeito do tamanho de partícula na taxa intrínseca da reação demonstrou comportamento semelhante aos já relatados anteriormente nessa revisão para catalisadores convencionalmente suportados. Além disso, os resultados de distribuição de produtos também concordam com os de catalisadores convencionalmente suportados, nos quais partículas maiores apresentam maior probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ), deslocando a seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, como pode ser visto na Figura 13.

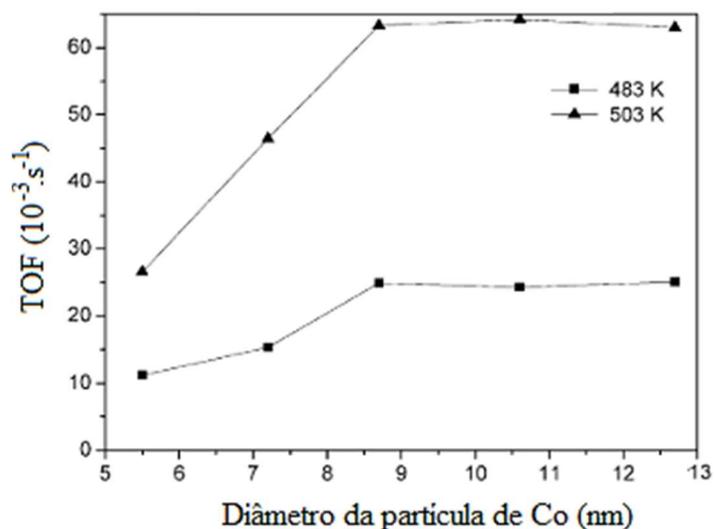


Figura 12 - Influência do tamanho da partícula de Co na TOF para a SFT, nas condições de razão  $H_2/CO=2$ ,  $P=2\text{Mpa}$  e  $T=483$  e  $503\text{K}$  (adaptado de ZENG et al., 2013)

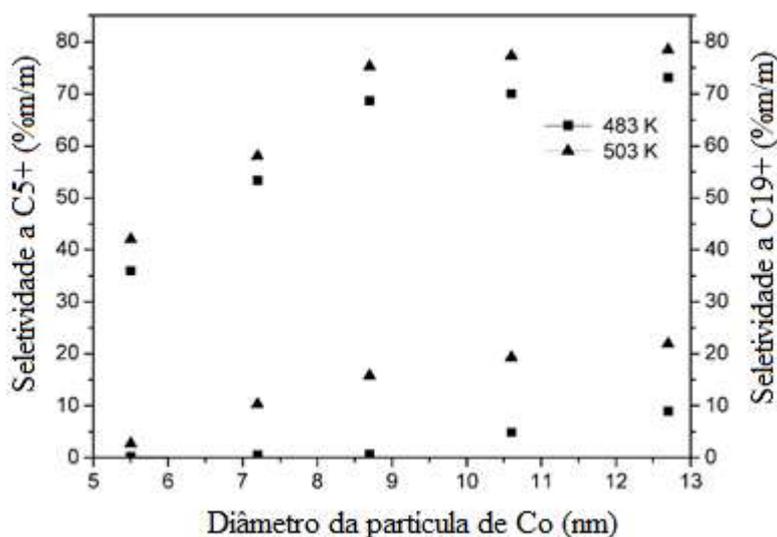


Figura 13 - Influência do tamanho da partícula de Co na seletividade a hidrocarbonetos  $C_{5+}$  e  $C_{19+}$  na reação de FT, nas condições de razão  $H_2/CO=2$ ,  $P=2\text{Mpa}$  e  $T=483$  e  $503\text{K}$  (adaptado de ZENG et al., 2013)

Ademais, com relação à morfologia núcleo-casca, os autores concluíram que a natureza altamente porosa da casca é importante para facilitar o acesso dos reagentes aos sítios ativos nas partículas do núcleo e, se comparado ao catalisador convencional, o catalisador núcleo-casca apresenta uma melhoria de estabilidade e possibilita maior dispersão do cobalto, pois efetivamente inibe a agregação de partículas, evitando a desativação por sinterização em reações de alta temperatura.

O efeito benéfico do confinamento de partículas metálicas em camadas de óxidos porosos para a seletividade também pode ser visto no estudo realizado por CHENG, Q. *et al.* (2018). Aqui, claramente nota-se uma influência direta da camada de sílica sobre a seletividade, pois, ao contrário dos catalisadores convencionalmente suportados, os catalisadores revestidos apresentaram uma distribuição mais restrita de produtos, com maior produção de pesados, variando entre a faixa de diesel (66,2%) e a faixa da gasolina (62,4%), em função do tamanho das partículas de cobalto confinado. Segundo os autores, isso pode ser atribuído ao confinamento provocado pela estrutura núcleo-casca que, além de inibir a aglomeração das partículas metálicas, teria prolongado o tempo de contato entre os intermediários de reação e os sítios ativos, favorecendo hidrocarbonetos superiores.

Outro trabalho que visa entender mais profundamente a influência das propriedades da casca na atividade e seletividade durante a reação de FT foi realizado por Karandikar, Prashant R *et al.* (2014), que produziram catalisadores núcleo-casca de óxido de cobalto revestidos por sílica mesoporosa com diferentes tamanhos de poro.

A formação dos poros na sílica foi induzida por meio do uso combinado de surfactante (Cloro de Cetilmetrilamônio), como agente direcionador de estrutura, e de trimetilbenzeno (TMB), como um agente dilatador. O ajuste das dimensões do poro foi feito através da variação da quantidade de TMB, mantendo a de surfactante constante.

O aumento da razão TMB/surfactante provocou o aumento do diâmetro do poro da camada de sílica, e também ocasionou um afastamento das nanopartículas do núcleo, resultando em uma estrutura com múltiplos núcleos de cobalto. Dessa forma, observa-se um aumento da dispersão metálica, devido ao aumento do número de sítios ativos no interior da casca, e também maior redutibilidade em catalisadores com maior diâmetro de poro, que foi atribuído à maior facilidade de difusão do gás hidrogênio.

No que tange à avaliação catalítica, os catalisadores núcleo-casca apresentaram maior atividade, com maior conversão de H<sub>2</sub> e CO, o que, segundo o autor, pode estar relacionado tanto com o aumento do número de sítios ativos, devido aos múltiplos núcleos de cobalto formados, quanto ao aumento da porosidade, que teria reduzido limitação difusional em poros mais largos. Além disso, observou-se um ligeiro aumento da seletividade a hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup> com o aumento da porosidade da sílica, mas mantendo a maior produção na faixa de destilados médios, diferentemente dos catalisadores de referência testados, que produziram uma maior quantidade de hidrocarbonetos pesados (C<sub>19</sub><sup>+</sup>). Esta diferença foi atribuída à baixa probabilidade de readsorção de intermediários

no espaço confinado da casca de sílica mesoporosa. Ademais, quando comparados aos catalisadores convencionalmente suportados, os catalisadores núcleo-casca apresentaram maior estabilidade catalítica, que pode estar relacionada ao seu menor caminho difusional e à menor sinterização metálica, devido à casca protetora.

A influência das propriedades da casca de catalisadores núcleo-casca, sobre o desempenho catalítico na SFT, também pode ser vista no trabalho publicado por YU *et al.* (2018), no qual os autores conseguiram inibir a reação WGS em catalisadores de ferro, encapsulando-os em sílica mesoporosa modificada com grupos metila, através da adição de trimetilclorosilano (TMCS), uma vez que esses grupos forneciam um ambiente hidrofóbico para a fase ativa. No entanto, vale ressaltar que, apesar de apresentarem melhor distribuição de produtos, produzindo mais olefinas e menos metano, os catalisadores modificados foram menos ativos se comparados ao catalisador encapsulado sem grupos metil. Como essa modificação mostrou ter grande influência na adsorção de água, os autores sugerem que além de um impedimento estérico, também pode ter ocorrido uma modificação na adsorção e dessorção dos hidrocarbonetos, que teria então ocasionado a queda na atividade catalítica.

Essa diminuição de atividade na SFT provocada pelo revestimento também foi relatada por Phaahlamohlaka *et al.* (2018), que compararam partículas de cobalto suportadas em dióxido de titânio, com e sem revestimento de sílica mesoporosa (Co/TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> e Co/TiO<sub>2</sub>, respectivamente). No entanto, os autores testaram diferentes temperaturas de redução (350 e 450 °C) e observaram que com o correto ajuste é possível obter mudanças positivas na atividade catalítica.

Comparando-se os dois catalisadores na mesma temperatura de reação (220 °C), com a redução feita à temperatura de 350 °C, observa-se que há uma menor atividade para o catalisador revestido (Co/TiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>). O autor sugere que no catalisador revestido pela camada de sílica não houve uma redução adequada das nanopartículas de cobalto.

Ao elevar a temperatura de redução para 450 °C, houve uma redução da atividade catalítica para o catalisador não revestido (Co/TiO<sub>2</sub>), atribuída a uma possível sinterização das partículas metálicas. Ao contrário, no catalisador revestido houve um aumento da atividade catalítica. Nesse caso, é provável que a cobertura de sílica tenha impedido a sinterização das partículas metálicas no catalisador revestido quando a temperatura é elevada, e que tenha ocorrido um aumento do grau de redução do catalisador, provocando uma melhoria da atividade catalítica.

Vale ressaltar que, ao contrário do que é geralmente relatado na literatura, para uma mesma temperatura de redução empregada, os autores não observaram mudanças significativas na distribuição dos produtos entre os catalisadores com e sem revestimento de sílica, sendo concluído apenas que essa camada parece não afetar a mobilidade de reagentes e produtos no catalisador.

Diante desta apresentação do estado da arte, torna-se evidente que na síntese de Fischer-Tropsch a sinterização da fase ativa é uma das principais razões para a desativação de catalisadores à base de cobalto. Sendo assim, as estruturas exclusivas dos catalisadores núcleo-casca são promissoras para o desenvolvimento de catalisadores adequados à aplicação industrial, uma vez que o encapsulamento da fase ativa evita a aglomeração das partículas metálicas, devido ao efeito de confinamento. No entanto, a influência das propriedades da casca no desempenho catalítico não está totalmente elucidada na literatura, e, por isso, se fazem necessários estudos que permitam esclarecer como a porosidade da casca pode afetar o desempenho catalítico e a seletividade para a produção de hidrocarbonetos de determinada faixa alvo.

## **2.5. Síntese de catalisadores núcleo-casca**

### **2.5.1. Síntese de nanopartículas**

A síntese de nanopartículas para aplicação em catálise geralmente faz uso da abordagem *bottom-up*, que se baseia na construção de nanoestruturas, átomo a átomo. Dentre os diferentes métodos que podem ser utilizados, nesse trabalho será aplicado o método solvotérmico, no qual uma solução contendo precursores, solvente e outros reagentes, é colocada em um vaso fechado, capaz de suportar altas pressões, e aquecida a uma temperatura definida (acima do ponto de ebulição do solvente) por determinado intervalo de tempo (o aumento da pressão ocorre pela evaporação parcial do solvente). Essas condições favorecem a decomposição do precursor e formação dos nanocristais, que são posteriormente separados por filtração ou centrifugação, secos e calcinados (ZHONG; MIRKOVIC; SCHOLE, 2010).

Devido à sua simplicidade e condições de baixa temperatura (em geral inferior a 250 ° C) este método é aplicável à produção em grande escala, existindo uma variedade de precursores adequados, como nitratos e cloretos metálicos, para a obtenção de nanopartículas de óxidos metálicos.

O crescimento das nanopartículas segue o mecanismo de nucleação e crescimento, como mostra a Figura 14.

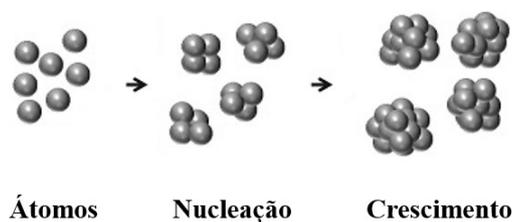


Figura 14 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento das nanopartículas no método solvotérmico (elaboração própria, 2021).

Como nanopartículas possuem elevada área específica e, conseqüentemente, alta energia de superfície, elas espontaneamente se agrupam para promover o crescimento das partículas e minimização da energia total do sistema. Dessa forma, normalmente um agente estabilizante é adicionado a fim de controlar o crescimento e estabilizar as partículas formadas, evitando que aglomerem ao fim da reação.

O polímero polivinilpirrolidona (PVP) (Figura 15), é anfifílico e eletricamente neutro. É comumente empregado como agente protetor na síntese de nanopartículas, pois os íons metálicos formam ligações iônicas com o grupo amida da porção pirrolidona e são distribuídos nas cavidades das cadeias poliméricas, assim as forças repulsivas que surgem de suas cadeias de carbono hidrofóbicas são capazes de estabilizar as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e, assim, evitar a aglomeração destas sob as condições do método solvotérmico (efeito do impedimento estérico) (KOCZKUR *et al.*, 2015; NASERI *et al.*, 2016). A Figura 16 mostra uma representação da interação entre o precursor e o PVP.

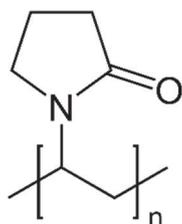


Figura 15 - Estrutura do PVP.

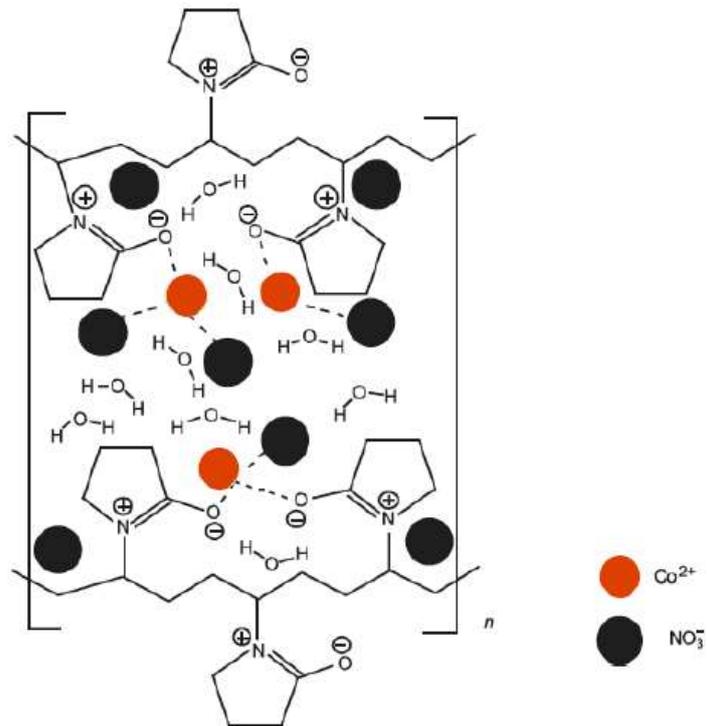


Figura 16 – Representação das interações entre PVP e precursor das nanopartículas (adaptado de KOCZKUR *et al.*, 2015).

Dessa forma, o PVP recobre a superfície das partículas em suspensão, como mostra a Figura 17, promovendo uma repulsão estérica entre as cadeias poliméricas e obviamente entre as partículas.

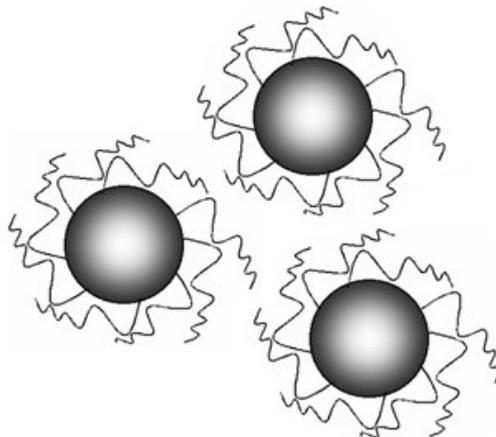


Figura 17 - Representação de partículas estabilizadas por efeito estérico (adaptado de COUTO, 2006).

## 2.5.2. Encapsulamento em sílica mesoporosa

Em geral, nanopartículas de sílica são produzidas através do método sol-gel, conhecido como método Stöber, devido à sua simplicidade e boa reprodutibilidade, uma vez que os reagentes são usuais e as condições de reação são controláveis e fáceis de executar (WANG *et al.*, 2010). Esse método, associado ao uso de silanos ou polímeros, que tem como objetivo a estabilização das nanopartículas e criação de sítios para a deposição do material inorgânico, é um dos procedimentos mais utilizados para o encapsulamento de nanopartículas em sílica.

O método de Stöber envolve duas reações: a hidrólise, na qual os grupos –OR são substituídos por grupos –OH, e subsequente condensação polimérica, na presença de um catalisador básico, em geral hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), liberando água (condensação aquosa) ou álcool (condensação alcóolica). Isto leva à formação de partículas coloidais compostas de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, produzindo uma rede tridimensional de sílica (SiO<sub>2</sub>), como ilustrado na Figura 18, sendo o tetraetilortosilicato (TEOS) comumente utilizado como precursor da sílica.

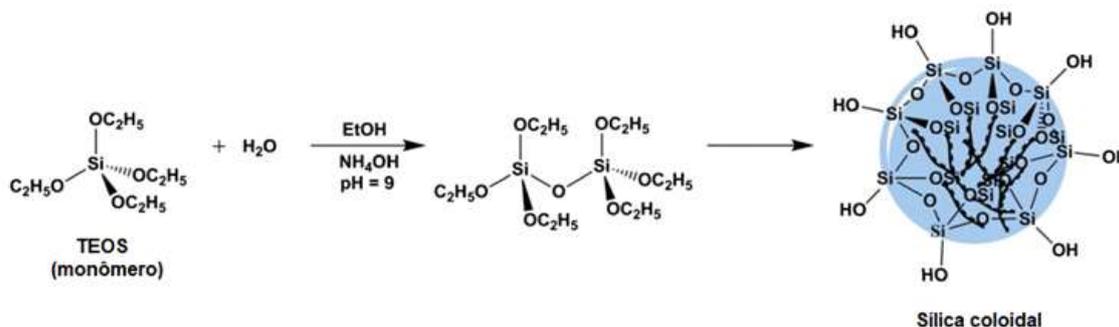


Figura 18 – Esquema ilustrativo do processo Stöber (adaptado de ROSU *et al.*, 2014).

Estudos anteriores relatam que para garantir um recobrimento uniforme da partícula metálica e evitar a formação de esferas soltas de sílica, as condições da síntese devem ser adequadamente controladas. Dessa forma, é necessária uma concentração baixa de TEOS para impedir a agregação das partículas durante o crescimento do invólucro inicial de sílica, e por isso a adição do precursor deve ser feita lentamente. Além disso, quanto maior a quantidade de TEOS adicionada, maior será a espessura da camada de sílica formada (MENG; CHEN; JIAO, 2006; XIE, R. *et al.*, 2014).

O hidróxido de amônio, além de aumentar a velocidade de hidrólise e condensação, também age na estabilização da suspensão, uma vez que aumenta as cargas negativas líquidas nas partículas através da produção de mais OH<sup>-</sup>. No entanto, altas concentrações produzem um efeito desestabilizante, resultante de um aumento da força iônica, podendo ocasionar aglomeração de partículas (WANG *et al.*, 2010).

Como as nanopartículas geradas a partir do método Stöber são não porosas ou pouco porosas, criou-se o método Stöber modificado, que permite a obtenção de materiais porosos com diferentes tamanhos, morfologias e formas. Baseia-se no princípio que, quando o pH do meio está acima do ponto isoelétrico (PIE = 2,0) da sílica, ou seja, sob condições alcalinas, as espécies de sílica tornam-se carregadas negativamente e esses grupos superficiais são capazes de interagir com surfactantes com carga positiva (mostrado na Figura 19) ou polímeros neutros por meio de interações eletrostáticas e de ligação de hidrogênio (Beleño, 2017; WU, 2013). Essas substâncias atuam como direcionadores de estrutura (moldes), devido à formação de micelas, sendo posteriormente eliminados por calcinação ou extração com solvente para a criação dos poros (PEÑA CASTRO, 2016).

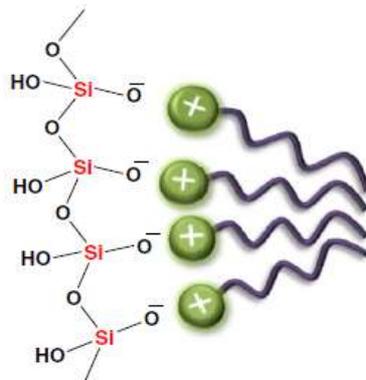


Figura 19 - Interação entre as cargas negativas da sílica e um surfactante catiônico (adaptado de PAL; BHAUMIK, 2013).

Este método de síntese é de fácil execução e pouco sensível às condições de preparação, de modo que a estrutura, morfologia e tamanho das partículas variam em função do molde utilizado. Em geral, os mais utilizados são surfactantes, também chamados de tensoativos, que são moléculas orgânicas de comportamento anfifílico, podendo interagir tanto com substâncias polares quanto apolares, pois possuem uma cabeça hidrofílica (região polar) e uma cauda hidrofóbica (região apolar), constituída de

uma cadeia carbônica linear, ramificada ou aromática. Dessa forma, durante a síntese, ao serem adicionados à uma solução aquosa, eles se coordenam na forma de micelas, a fim de estabilizar as caudas hidrofóbicas, e a deposição de sílica ocorre ao redor do arranjo de micelas (XIE, Y. *et al.*, 2016). A Figura 20 ilustra esse processo.

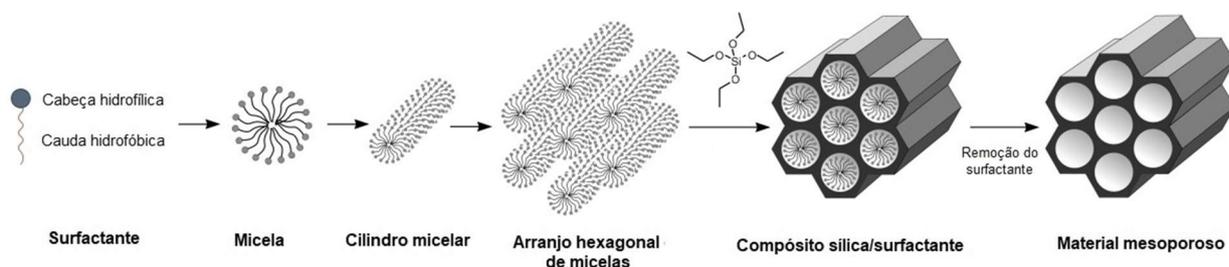


Figura 20 - Ilustração da deposição do precursor inorgânico sobre as micelas do surfactante (adaptado de Hoffmann *et al.*, 2006).

Surfactantes catiônicos, como o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), cuja estrutura está demonstrada na Figura 21, são comumente empregados na síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa.

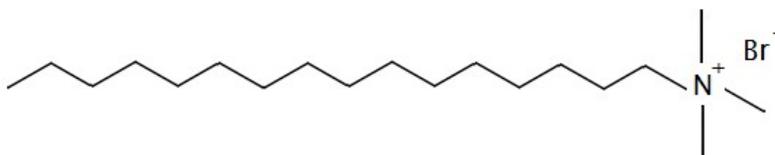


Figura 21 - Estrutura do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) (adaptado de SILVA, 2015).

Assim, a aplicação do método Stöber modificado na etapa de encapsulamento permite a síntese de nanopartículas núcleo-casca com camada externa de sílica mesoporosa, como ilustrado na Figura 22.



Figura 22 - Ilustração 3D de partícula núcleo-casca contendo canais mesoporosos na camada externa (adaptado de KOSARI; BORGNA; ZENG, 2020).

Obviamente, é de se esperar que as propriedades texturais da sílica sejam influenciadas pela concentração de surfactante, uma vez que este parâmetro está diretamente associado à formação e disposição das micelas. Alguns autores relatam que a morfologia, área superficial e a porosidade das partículas de sílica são fortemente afetadas pela concentração de CTAB.

Vazquez *et al.* (2017) estudaram a influência da quantidade de surfactante na síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa, empregando diferentes razões molares de CTAB: 0; 0,1 e 0,3 (0, 1,5 e 4,1 % m/m). Os resultados de microscopia demonstram que a concentração de CTAB afeta o crescimento das partículas, de modo que partículas esféricas homogêneas são obtidas em baixas concentrações de CTAB. Quando a concentração de CTAB é aumentada as partículas aglomeram-se originando partículas maiores e de formato elipsoidal. A análise das propriedades texturais evidencia que sem a adição de surfactante a partícula é não porosa, com área específica extremamente baixa. Entretanto, após a adição de CTAB são produzidas partículas com elevada área específica e volume de poros, de modo que o aumento da razão molar de CTAB, de 0,1 para 0,3, ocasiona um aumento da área específica, de 308 para 585 m<sup>2</sup>/g, e o incremento no volume de poros, de 0,21 para 0,49 cm<sup>3</sup>/g. No entanto, o diâmetro de poro parece não ser afetado, o que levou o autor a concluir que a adição de CTAB produz partículas com maior quantidade de poros interconectados.

### 3. Objetivos

O presente trabalho apresenta como objetivo geral a síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa (estrutura núcleo-casca) adequadas para aplicação como catalisador na reação de Fischer-Tropsch, investigando-se a influência da estrutura porosa na distribuição dos produtos, principalmente na faixa do querosene de aviação e lubrificantes, bem como sobre a atividade e resistência à desativação do catalisador.

Os objetivos específicos são:

**A.** Síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa:

- Sintetizar nanopartículas de cobalto de tamanho uniforme, por meio do método solvotérmico, utilizando PVP como agente estabilizante;
- Encapsular as nanopartículas de cobalto em sílica mesoporosa ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ) pela técnica *soft templating* através do método Stöber modificado;
- Variar a porosidade e diâmetro do poro da camada de sílica por meio da utilização de diferentes quantidades de CTAB no preparo;

**B.** Caracterização físico-química dos catalisadores para determinação das seguintes propriedades:

- Propriedades texturais, como área específica, volume e tamanho de poros; por meio da análise de Fisissorção de  $\text{N}_2$ ;
- Perfil de perda de massa, através da análise termogravimétrica (TGA/DTG);
- Verificação da estrutura cristalina, por meio de Difração de Raios-X (DRX);
- Avaliação da morfologia e determinação do tamanho das nanopartículas, através de Microscopia eletrônica de transmissão (MET);
- Determinação da composição química, através da Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES);
- Perfil de redução, empregando-se Redução a Temperatura Programada (TPR);

**C. Avaliação catalítica na Síntese de Fischer-Tropsch:**

- Realizar teste catalítico em reator de leito fixo, na unidade de Fischer-Tropsch do Núcleo de Catálise (NUCAT-UFRJ), para avaliar a influência das propriedades morfológicas e texturais das nanopartículas sobre a distribuição dos produtos da reação, e sobre a resistência à desativação do catalisador.

## 4. Materiais e métodos

### 4.1. Síntese de nanopartículas de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa

Para o preparo das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  estabilizadas com polivinilpirrolidona (PVP) utilizou-se a metodologia reportada por Xie *et al.* (2011), com uma redução de escala de  $\frac{1}{4}$ , empregando-se o método solvotérmico com uma razão mássica PVP/ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  igual a 2. Dessa forma, foram pesados 1,77 g de nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 98% de pureza) e 3,55 g de polivinilpirrolidona (PVP, Aldrich, 1.300.000 g/mol) e dissolvidos completamente em 200 mL de etanol, com o auxílio de agitação magnética a temperatura ambiente.

A solução obtida foi transferida para um reator de 250 mL (Figura 23 *Figura 23 - Reator empregado no método solvotérmico.*) e este foi levado à estufa a 180 ° C, onde foi mantido estático por 4 horas. Em seguida, a estufa foi desligada e o reator foi resfriado naturalmente. A suspensão obtida foi reservada para a etapa de encapsulamento.



Figura 23 - Reator empregado no método solvotérmico.

### 4.2. Encapsulamento em sílica mesoporosa

Para a deposição da camada de sílica mesoporosa sobre as nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , empregou-se o método Stöber modificado. A metodologia aplicada foi baseada na descrita por Xie *et al.* (2011), que faz uso do CTAB como agente direcionador de

estrutura para a obtenção de sílica mesoporosa, porém com modificação da quantidade do precursor da sílica (TEOS), a qual foi triplicada a fim de aumentar a espessura da camada de SiO<sub>2</sub>. Esta quantidade foi definida em função dos resultados obtidos por SMARZARO *et al.* (2021), que fizeram uso do método Stöber tradicional na etapa de encapsulamento em sílica.

A suspensão da etapa anterior contendo as nanopartículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi transferida para um béquer de plástico e mantida sob agitação vigorosa, com auxílio de um agitador magnético. Em seguida, foram adicionados 519 mL de Etanol P.A. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Merck), 414 mL de água destilada e 32 mL de hidróxido de amônio P.A. (NH<sub>4</sub>OH, Vetec, 30-32% de NH<sub>3</sub>). Como agente direcionador de estrutura utilizou-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) em diferentes quantidades, de acordo com a Tabela 1, a fim de avaliar a sua influência sobre as propriedades texturais da camada de sílica. A mistura foi mantida em agitação vigorosa por 2 horas a temperatura ambiente.

Em seguida, gotejou-se 15,3 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) na mistura com uma vazão de 0,01 mL/min, utilizando uma bomba de seringa (Marca: NORLEQ, Modelo: NE-1000), como demonstrado na Figura 24. Após a adição de TEOS, a mistura permaneceu sob agitação vigorosa por 48 horas.



Figura 24- Etapa de gotejamento do TEOS.

As partículas produzidas na reação foram separadas por meio de centrifugação a 10000 rpm por 1 hora, utilizando-se uma centrífuga Thermo Scientific HERAEUS MULTIFUGE X3R rotor Fiberlite F14-6x250 LE situada no SENAI/CETIQT (Figura 25). Os sólidos obtidos foram lavados com água destilada e etanol, e secos a 80 °C por 24 horas.

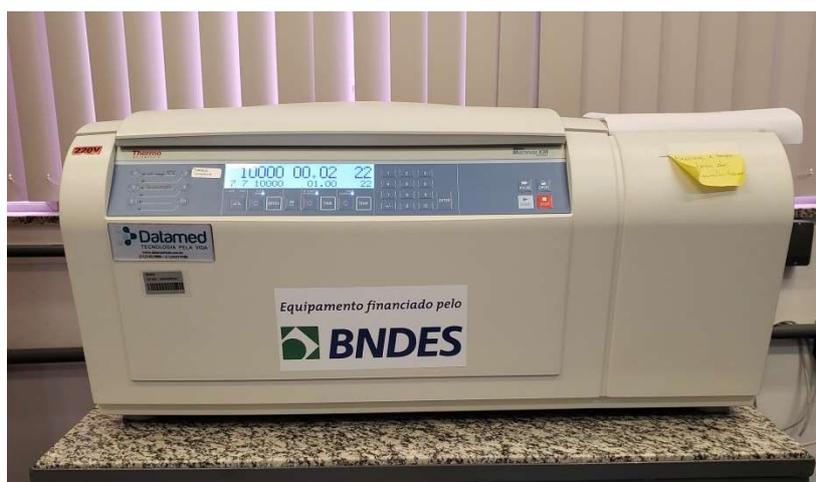


Figura 25 - Centrífuga Thermo Scientific HERAEUS MULTIFUGE X3R.

Por fim, parte da amostra seca foi calcinada sob fluxo de ar sintético a 500 °C por 6 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, para remoção do PVP e do CTAB e criação dos poros, obtendo-se então as nanopartículas encapsuladas em sílica mesoporosa. A vazão de ar utilizada foi calculada em função da massa calcinada, mantendo sempre a relação vazão volumétrica de ar/massa de amostra constante e igual a 43,9 mL/(min.g). Vale ressaltar que nem toda a amostra seca foi levada à calcinação porque era necessário reservar uma parte para análises de caracterização.

A partir dos resultados de perda de massa da calcinação foram estimados os valores de massa que seriam produzidos se toda a amostra tivesse sido calcinada ( $m_{produzida}$ ), por meio da Equação 4.

$$m_{produzida} = \frac{m_{seca} \times (100 - \Delta m_{calc})}{100} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde  $m_{seca}$  é a massa total de amostra obtida após a etapa de secagem e  $\Delta m_{calc}$  é a perda de massa, em porcentagem, obtida na etapa de calcinação.

Em seguida, foram estimadas as massas que seriam produzidas de óxido de cobalto ( $m_{Co_3O_4}$ ) e sílica ( $m_{SiO_2}$ ) caso toda a quantidade dos precursores,  $Co(NO_3)_2$  e TEOS, tivesse reagido completamente e formado as nanopartículas. Com isso, foi obtida a massa teórica de amostra calcinada por meio da Equação 5.

$$m_{teórica} = m_{SiO_2} + m_{Co_3O_4} \quad (\text{Equação 5})$$

Por fim, o rendimento da síntese das nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica foi obtido por meio da Equação 6.

$$\text{Rendimento} \left( \frac{m_{produzida}}{m_{teórica}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 6})$$

As amostras obtidas foram codificadas como  $Co_3O_4@SiO_2_xCTAB$ , onde  $x$  representa a razão molar CTAB/TEOS, conforme indicado na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa de CTAB, razão molar CTAB/TEOS e codificação da amostras para cada síntese realizada

Massa pesada de CTAB (g)	Razão molar CTAB/TEOS	Codificação das amostras após calcinação
0,7518	0,03	$Co_3O_4@SiO_2_{0.03CTAB}$
1,5055	0,06	$Co_3O_4@SiO_2_{0.06CTAB}$
1,8752	0,075	$Co_3O_4@SiO_2_{0.075CTAB}$
2,2524	0,09	$Co_3O_4@SiO_2_{0.09CTAB}$

### 4.3. Caracterização das nanopartículas encapsuladas em sílica

#### 4.3.1. Termogravimetria (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada nas nanopartículas encapsuladas, secas e calcinadas, a fim de se obter o perfil de perda de massa da amostra quando a mesma é aquecida, a uma taxa programada (método dinâmico) sob atmosfera oxidante. O objetivo era avaliar se o procedimento de calcinação foi eficiente para eliminação completa do PVP e CTAB.

A análise foi feita no equipamento Hitachi, modelo STA-7300, fluindo uma mistura de 20% (v/v)  $O_2/N_2$  com vazão de 100 mL/min pela amostra enquanto esta era aquecida desde a temperatura ambiente até 1000 °C, a uma taxa de 10 °C/min.

### 4.3.2. Difração de Raios-X (DRX)

Com o intuito de identificar a estrutura cristalina dos materiais realizou-se a técnica de difração de raios-X. As amostras foram analisadas, sob a forma de pó, em difratômetro da marca Rigaku, modelo MINIFLEX, utilizando radiações de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ). As condições operacionais de análise foram: varredura angular  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , passo angular de  $0,05^\circ$  e tempo de passo igual a 2 segundos.

A interpretação dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software JADE 5 e das fichas cristalográficas do banco de dados ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Foram obtidos também, com auxílio do software FITYK, os dados de largura a meia altura e a distância interplanar, os quais foram utilizados para calcular o tamanho médio de cristalito de óxido de cobalto ( $d_{\text{Co}_3\text{O}_4}$ ), por meio da Equação de Scherrer (Equação 7).

$$d_{\text{Co}_3\text{O}_4} = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde  $K$  é um fator constante que depende do formato do cristalito (aproximadamente 0,9 para esferas),  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X,  $B$  é a largura a meia altura do pico de difração mais intenso (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

O tamanho médio de cristalito do cobalto metálico ( $d_{\text{Co}^0}$ ) pode ser obtido por meio da Equação 8, considerando os volumes molares relativos de  $\text{Co}^0$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (SCHANKE *et al.*, 1995). O interesse em se obter  $d_{\text{Co}^0}$  consiste no fato de que os precursores óxidos constituídos de  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  obtidos após calcinação serão ativados por redução em  $\text{H}_2$  antes da reação de Fischer-Tropsch, levando à formação de nanopartículas de cobalto metálico encapsuladas em sílica.

$$d_{\text{Co}^0, \text{DRX}} = 0,75 \cdot d_{\text{Co}_3\text{O}_4, \text{DRX}} \quad (\text{Equação 8})$$

Dessa forma, a dispersão do cobalto (D) (Equação 9), foi estimada a partir do tamanho médio de cristalito de cobalto metálico obtido por DRX, assumindo geometria esférica para as partículas e densidade de sítio de  $14,6 \text{ \AA}^3$  (SCHANKE *et al.*, 1995).

$$D = \frac{96,2}{d_{Co^0,DRX}} \quad (\text{Equação 9})$$

#### 4.3.3. Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM)

A caracterização dos materiais por microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM) foi realizada com o intuito de investigar a morfologia das nanopartículas e determinar o seu diâmetro médio, antes e após a reação de Fisher-Tropsch.

Para isso, as amostras foram preparadas dispersando-se alguns miligramas do material, na forma de pó, em álcool isopropílico, com auxílio de um ultrassom. Em seguida duas gotas da suspensão foram depositadas sobre o porta-amostra apropriado para microscopia eletrônica de transmissão de varredura (grade de cobre recoberta com filme de carbono).

A análise foi realizada no Centro Nacional de Biologia Estrutural e Bioimagem (CenaBio) em um Microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2 com fonte de elétrons FEG, operando a 200 kV (FEI TECNAI G20 FEG). Este microscópio era equipado com um detector *high angular annular dark field* (STEM-HAADF).

A determinação do diâmetro médio total e do núcleo das nanopartículas encapsuladas, foi realizada com o auxílio do *software ImageJ*, considerando a média de aproximadamente 400 partículas.

#### 4.3.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma (ICP OES)

A composição química dos catalisadores preparados foi determinada em um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos.

A digestão das amostras foi realizada utilizando-se mistura 1:1 de ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico concentrado, e aquecimento a 90°C. O experimento foi conduzido de acordo com as condições da Tabela 2 e realizado em duplicata para cada amostra.

Tabela 2 - Condições de análise do ICP OES

Parâmetro	Valor
Potência do plasma	1350 W
Vazão do gás do plasma	12 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,80 L/min
Vazão do gás de nebulização	0,95 L/min

#### 4.3.5. Fisissorção de Nitrogênio

As propriedades texturais do sólido, tais como, área específica, volume de poros e distribuição de tamanho de poros foram determinados a partir da técnica de fisissorção de nitrogênio, que permite obter isotermas de adsorção e dessorção.

O equipamento utilizado foi o ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*), modelo 2010 da Micromeritics, no qual a amostra foi pré-tratada sob vácuo a 200 °C por 14 horas para eliminar qualquer umidade e, em seguida, obtiveram-se as isotermas com Nitrogênio (N<sub>2</sub>) a -196 °C.

A área específica, que corresponde à área total da superfície do sólido, incluindo a área dos poros, foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção aplicando-se o método B.E.T (Brunauer, Emmet e Teller) na faixa de P/P<sub>0</sub> de 0,05 a 0,35. O volume e a distribuição de diâmetro de poros foram determinados pela curva de dessorção empregando-se o método B.J.H. (Brunnauer, Joyner and Hallenda). A quantidade do adsorbato evaporada a cada decréscimo de pressão (convertida de volume de gás para volume de líquido), representa o volume do poro sem considerar o filme de adsorvente nas paredes do sólido (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

#### 4.3.6. Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada foi realizada com a finalidade de analisar o comportamento dos catalisadores núcleo-casca frente à uma atmosfera redutora (H<sub>2</sub>), ou seja, obter o perfil de redução das amostras, bem como para determinar a temperatura a ser utilizada para a ativação do cobalto nos testes catalíticos.

Para as análises, uma amostra do catalisador (cerca de 100 mg) foi inserida em um reator de quartzo, cuja temperatura é monitorada por um termopar, e o forno

controlado por um programador linear de temperatura. A amostra foi pré-tratada por corrente de hélio puro (50 mL/min) a 200 °C por 1 hora para eliminar a umidade. Após esta etapa, o catalisador foi resfriado a temperatura ambiente e submetido a corrente de H<sub>2</sub> puro (50 mL/min) com taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1000 °C. O monitoramento da corrente gasosa efluente do reator foi feito por um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200, sendo acompanhando o sinal relativo ao íon  $m/z = 18$  (H<sub>2</sub>O).

O grau de redução (*GR*) das amostras foi calculado por meio da Equação 10, onde  $MM_{Co}$  é a massa molar do cobalto,  $m_{cat}$  é a massa de catalisador,  $x_{Co}$  é o teor mássico de cobalto (ICP) e  $A_{água}$  é a área do pico de água produzida durante a análise, que foi calculada por meio de deconvolução dos picos, considerando ajuste gaussiano e posteriormente corrigida por calibração com padrão de CuO.

$$GR = \left( \frac{3 \times A_{água} \times MM_{Co}}{4 \times m_{cat} \times x_{Co}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 10})$$

#### 4.3.7. Avaliação Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade equipada com um reator tubular vertical de leito fixo e um cromatógrafo a gás (GC) Shimadzu 2010 acoplado em linha, dotado de detectores BID (detector de ionização por descarga de barreira), para análise da conversão de CO, e FID (detector de ionização de chamas), para análise dos produtos formados. A alimentação da unidade é composta de uma mistura dos gases H<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub>, sendo este último utilizado como padrão interno. O fluxograma da unidade está representado na Figura 26.

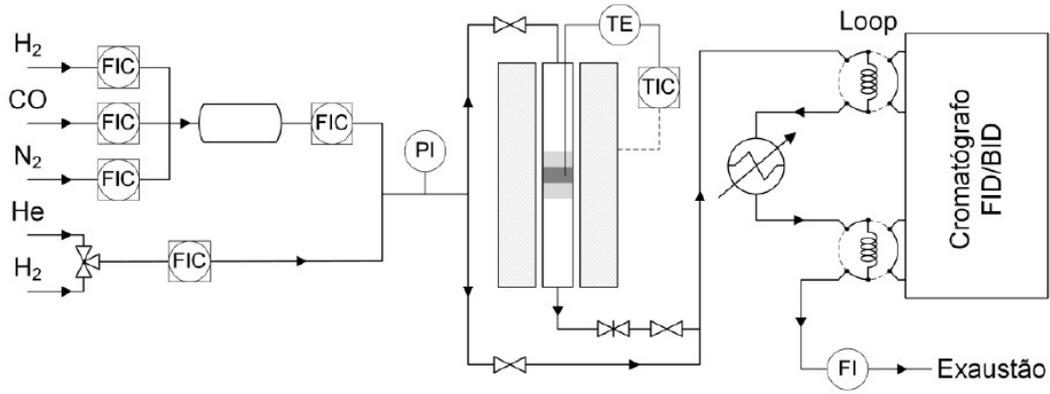


Figura 26 - Fluxograma da unidade catalítica.

A conversão de CO ( $X_{CO}$ ) foi calculada a partir da razão entre as frações molares de CO e  $N_2$  na mistura reacional antes do início da reação ( $y_{CO}^0/y_{N_2}^0$ ) e durante a reação na n-ésima injeção ( $y_{CO}^n/y_{N_2}^n$ ) de acordo com a Equação 11. As razões entre as frações molares foram obtidas a partir das áreas dos picos de CO ( $A_{CO}$ ) e  $N_2$  ( $A_{N_2}$ ) no cromatograma e dos fatores de resposta para o CO ( $f_{CO}$ ) e  $N_2$  ( $f_{N_2}$ ), conforme as Equações 12 e 13, para antes do início da reação e na n-ésima injeção, respectivamente. Dessa forma, a equação da conversão pode ser reescrita na forma da Equação 14.

$$X_{CO} = \frac{\left( \frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0} - \frac{y_{CO}^n}{y_{N_2}^n} \right)}{\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0}} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

$$\frac{y_{CO}^0}{y_{N_2}^0} = \frac{A_{CO}^0 / f_{CO}}{A_{N_2}^0 / f_{N_2}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$\frac{y_{CO}^n}{y_{N_2}^n} = \frac{A_{CO}^n / f_{CO}}{A_{N_2}^n / f_{N_2}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$X_{CO} = \left( 1 - \frac{A_{CO,sai}}{f_{CO}} \times \frac{f_{N_2}}{A_{N_2,sai}} \times \frac{f_{CO}}{A_{CO,entra}} \times \frac{A_{N_2,entra}}{f_{N_2}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 14})$$

A partir da porcentagem mássica ( $w_i$ ) dos componentes na  $n$ -ésima injeção, calculada pela Equação 15, foi obtida a distribuição de produtos, conforme Equação 16, onde  $i$  representa o número de átomos de carbono do componente,  $A_i^n$  a área obtida no cromatograma para o componente na  $n$ -ésima injeção,  $f_i$  o fator de resposta do componente e  $MM_i$  a massa molar do componente na forma de alcano.

$$w_i = \frac{A_i^n / f_i}{\sum_i^k (A_i^n / f_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 15})$$

$$S_i = \frac{(w_i \times i) / MM_i}{\sum_i^k ((w_i \times i) / MM_i)} \times 100 \quad (\text{Equação 16})$$

Os testes foram realizados em baixa conversão a fim de evitar um possível entupimento da coluna do cromatógrafo, caso a amostra fosse muito reativa para produtos pesados. Dessa forma, a taxa de reação ( $-r_{CO}$ ) pode ser calculada de duas maneiras.

A primeira considera válida a aproximação de um reator diferencial, no qual a taxa da reação corresponde praticamente à taxa inicial, por meio da Equação 17, onde  $F_{CO}^0$  é a vazão molar inicial de CO,  $X_{CO}$  é a conversão de CO e  $m_{cat}$  a massa de catalisador utilizada.

$$(-r_{CO}) = \frac{F_{CO}^0 \cdot X_{CO}}{m_{cat}} \quad (\text{Equação 17})$$

No entanto, caso a conversão obtida seja superior a 10%, torna-se inválida a aproximação de um reator diferencial, de modo que a taxa da reação deve ser calculada considerando o reator integral. Assumindo uma cinética de 1ª ordem, o cálculo da taxa é feito conforme Equação 18.

$$(-r_{CO}) = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{m_{cat}} \quad (\text{Equação 188})$$

O cálculo da atividade intrínseca da reação, ou seja, a taxa por sítio ativo (*TOF*), foi realizado empregando-se a Equação 19, onde  $MM_{Co}$  é a massa molar do cobalto,  $D$  é a dispersão do cobalto,  $GR$  é o grau de redução e  $x_{Co}$  o teor mássico de cobalto na amostra.

$$TOF = \frac{(-r_{Co}) \times MM_{Co}}{D \times GR \times x_{Co}} \quad (\text{Equação 19})$$

O leito catalítico foi carregado com 300 mg do catalisador. A redução do catalisador foi realizada *in situ* a 400 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min por 10 h sob um fluxo de 50 mL/min de H<sub>2</sub> puro. Após a redução, o sistema foi resfriado até 210 °C, sob atmosfera de H<sub>2</sub>, e então submetido à uma corrente de He a 50 mL/min por 30 min para limpeza.

Em seguida, o reator foi colocado em *by-pass* para análise da mistura reacional antes do início da reação e obtenção dos valores de  $y_{CO}^0$  e  $y_{N_2}^0$  a partir dos cromatogramas gerados.

A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida a 2 MPa e 210 °C, com mistura reacional composta de H<sub>2</sub>, CO e N<sub>2</sub> (60:30:10 v/v) a uma vazão de 50 mL/min. O tempo total de reação foi 72 horas para cada amostrada testada. Durante este período o efluente da reação foi analisado no cromatógrafo, de modo que foram realizadas análises da conversão a cada 2 horas, através de injeções no BID, e o perfil de formação dos produtos em 3 momentos (22, 48 e 72 h), através de injeções no FID. A Figura 27 demonstra o esquema do procedimento realizado na avaliação catalítica.

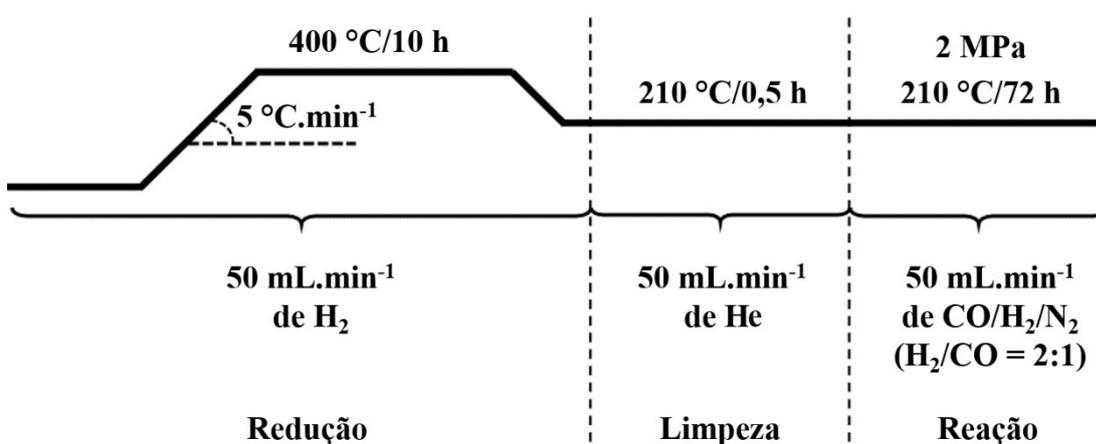


Figura 27 - Esquema da avaliação catalítica na reação de Fischer-Tropsch.

## 5. Resultados

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes à síntese e caracterização das nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica, seguido do desempenho dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.

### 5.1. Preparação das nanopartículas encapsuladas em sílica

A Figura 28 mostra um esquema geral das etapas de síntese.

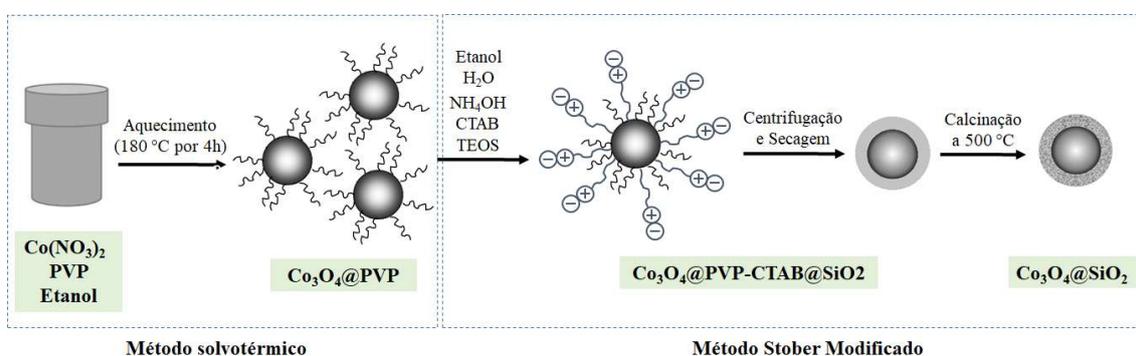


Figura 28 - Esquema da síntese das nanopartículas de óxido de cobalto encapsuladas em sílica mesoporosa.

As massas de amostra seca submetidas à etapa de calcinação, bem como a perda de massa resultante, encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados da etapa de calcinação

Amostra	Massa de amostra seca utilizada (g)	Massa de amostra após calcinação (g)	Perda de massa (%)
$\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.03CTAB}$	1,9813	1,6173	18,4
$\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.06CTAB}$	1,4666	1,1335	22,7
$\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.075CTAB}$	1,1671	0,9033	22,6
$\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.09CTAB}$	1,0713	0,8114	24,3

A Tabela 4 apresenta os valores de massa que seriam produzidos se toda a amostra seca obtida tivesse sido calcinada, e também a massa teórica de amostra calcinada, considerando a estequiometria da reação, e os rendimentos finais das sínteses.

Tabela 4 - Massas produzidas e rendimento obtido

Amostra	Massa de amostra após calcinação (g)		Rendimento (%)
	Produzida*	Teórica	
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.03CTAB	4,3857	4,5133	97,2
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.06CTAB	4,2714	4,5138	94,6
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.075CTAB	4,3045	4,5223	95,2
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.09CTAB	4,2727	4,5148	90,6

\*Valores calculados a partir dos resultados de perda de massa da etapa de calcinação das amostras secas.

Todos os preparos apresentaram rendimentos similares, o que indica uma repetibilidade adequada do método de síntese empregado. Além disso, os rendimentos elevados indicam que não há grande perda dos componentes principais (cobalto e silício).

## 5.2. Caracterização das nanopartículas encapsuladas em sílica

### 5.2.1. Termogravimetria (TGA/DTG)

Inicialmente foi realizada a análise termogravimétrica do PVP (Figura 29) e do CTAB (Figura 30), a fim de se estabelecer a temperatura que seria utilizada na etapa de calcinação das amostras.

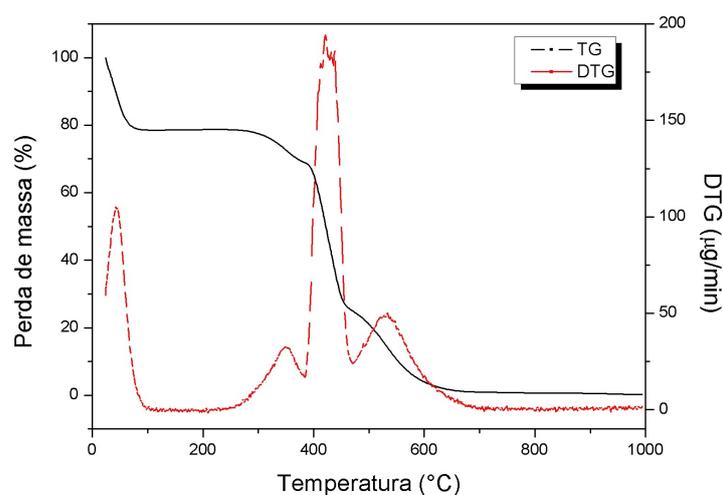


Figura 29 – Perfil de perda de massa do PVP puro.

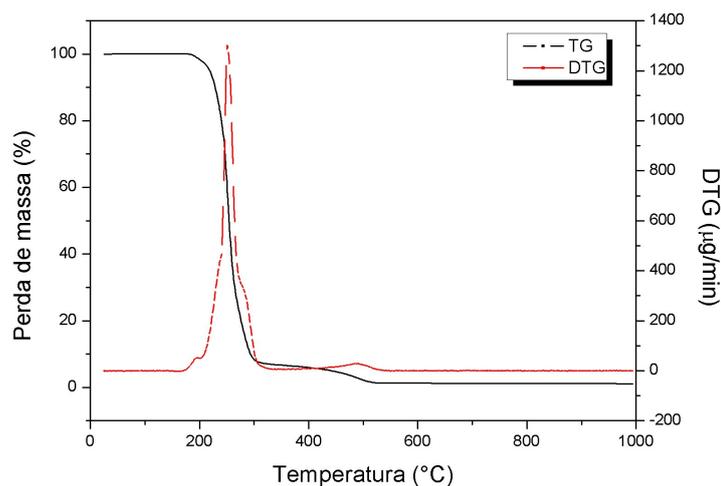


Figura 30 - Perfil de perda de massa do CTAB puro.

Para o PVP puro, nota-se uma perda de massa inicial até 100°C associada à perda de umidade, e uma queda no perfil de TGA que se inicia em torno de 250 °C e termina próximo a 700 °C. A partir da curva DTG, é possível observar que a máxima perda de massa referente à decomposição do PVP ocorre em torno de 420 °C. Os eventos térmicos que ocorrem nas temperaturas próximas (250-380 °C e 470-700 °C) podem ser atribuídos à combustão de resíduos voláteis da degradação do polímero (SIVAIAH; RUDRAMADEVI; BUDDHUDU, 2010). Já para o CTAB puro, verifica-se um estágio único da sua decomposição, com máxima perda de massa em torno de 260 °C.

A partir desses resultados, a temperatura de 500 °C foi adotada na calcinação da amostra, uma vez que seria suficiente para a remoção tanto do polímero quanto do surfactante nas amostras.

Os perfis de TGA das amostras após a secagem inicial a 80 °C e após a calcinação a 500 °C se encontram na Figura 31.

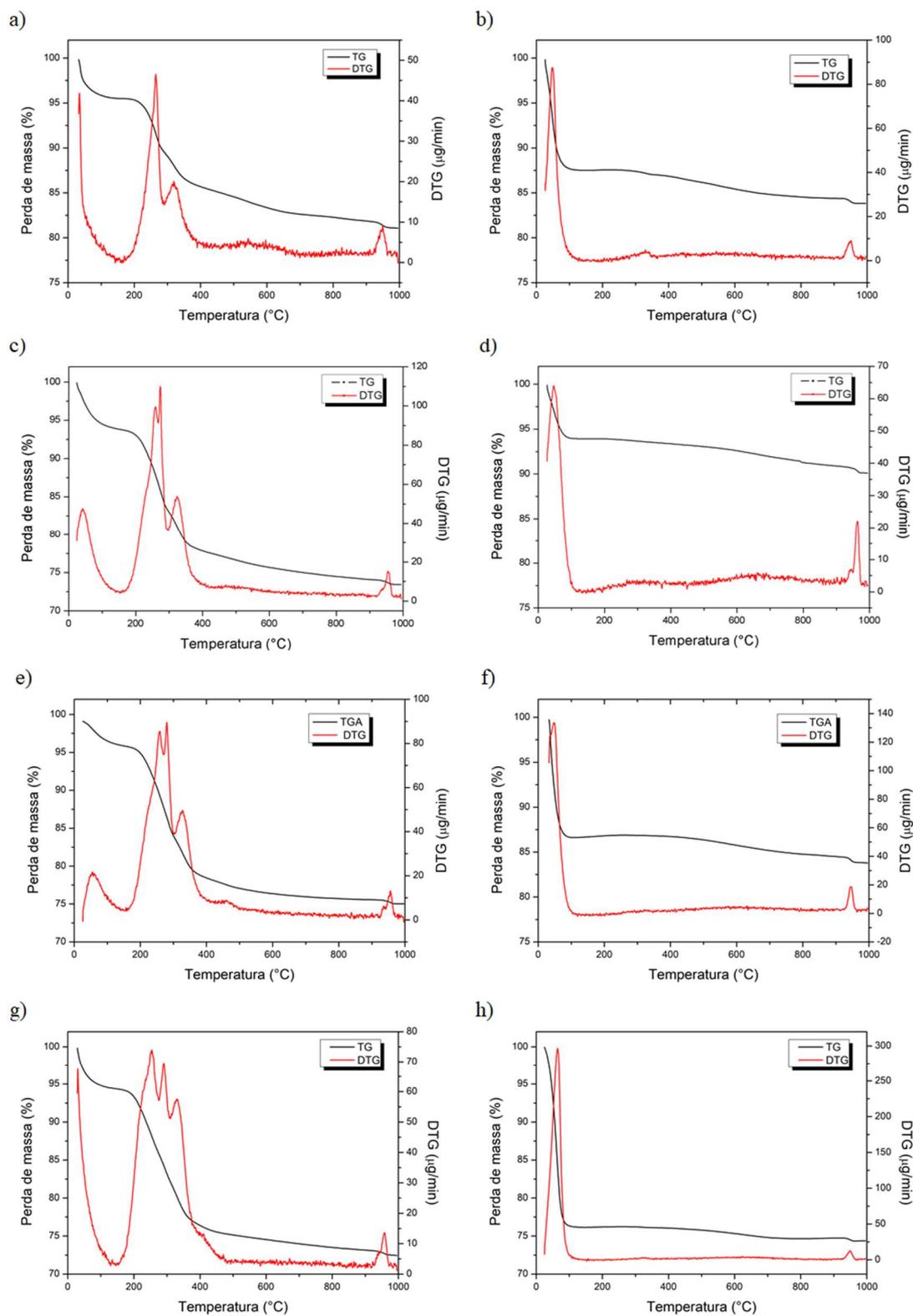


Figura 31 - Perfis de TGA/DTG das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$  seca (a) e calcinada (b),  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  seca (c) e calcinada (d),  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$  seca (e) e calcinada (f) e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$  seca (g) e calcinada (h).

Para as amostras simplesmente submetidas à secagem nota-se uma perda de massa inicial até a temperatura de 160°C, que pode ser atribuída à liberação de água. Os declínios que ocorrem na curva TGA a aproximadamente 260 °C e 315 °C indicam a eliminação do CTAB e PVP, respectivamente, resultado que é corroborado pela análise desses materiais puros (Figura 29 e Figura 30). A perda de massa total referente a esses dois eventos foi de aproximadamente 14% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ ; 19% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ ; 20% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$  e 21% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ . Isto indica que, de fato, há maior presença de CTAB nas amostras à medida que mais surfactante é adicionado durante a síntese.

A última perda de massa, próximo a 960 °C, pode ser atribuída a decomposição térmica do óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ ) (GAMONCHUANG *et al.*, 2016).

Por outro lado, para as amostras calcinadas se nota a ausência dos picos na DTG na faixa de 260 a 315 °C. Isso demonstra que a etapa de calcinação, realizada a 500 °C por 6h, foi eficiente para a remoção do PVP e CTAB das amostras. Dessa forma, observa-se somente as perdas de massa por eliminação de umidade, a aproximadamente 160 °C, e pela decomposição do óxido de cobalto, em torno de 960 °C.

Por fim, a perda de massa total obtida na análise termogravimétrica para as amostras submetidas apenas à secagem foi de 19% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ , 27% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$ , 25% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$  e 28% para a  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$ . Esses valores são similares aos valores de perda de massa registrados na etapa de calcinação, sendo de aproximadamente 18%, 23%, 24% e 26%, respectivamente.

### 5.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas das amostras calcinadas estão ilustrados na Figura 32. Em todas as amostras foi identificada a fase cristalina de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) com estrutura espinélio cúbico, conforme padrão nº 42-1467 (JCPDS), com picos principais em  $2\theta = 18,90^\circ; 31,27^\circ; 36,85^\circ; 38,54^\circ; 44,81^\circ; 55,66^\circ; 59,36^\circ; 65,24^\circ; 68,63^\circ; 74,12^\circ; 77,34^\circ$  e  $78,40^\circ$  referentes aos planos cristalográficos (111), (220), (311), (222), (400), (422), (511), (440), (531), (620), (533), (622), respectivamente. Além disso, é possível identificar no difratograma um pico difuso e de baixa intensidade, com valor máximo em torno de  $22^\circ$ , característico da fase sílica (GHOLAMI *et al.*, 2013; JOZWIAK *et al.*, 2004). Segundo a literatura, como materiais pouco cristalinos apresentam baixo grau de

organização, aparecem no espectro ao longo de uma gama de ângulos, na forma de um ou mais largos picos difusos ou halos (JENKINS, 2006).

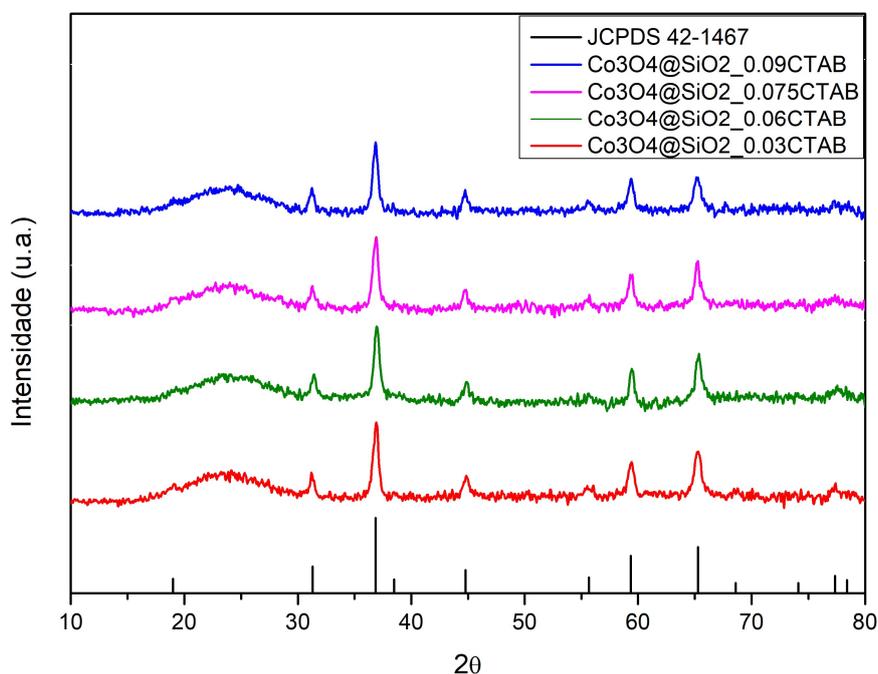


Figura 32 - Difratoograma das amostras calcinadas.

Dessa forma, os difratogramas obtidos confirmam a presença de óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) e sílica nas amostras, sem que o revestimento de sílica altere a estrutura cristalina das partículas do núcleo.

A Tabela 5 apresenta o tamanho médio de cristalito das partículas de óxido de cobalto, calculado a partir da Equação 7 utilizando o pico de difração mais intenso correspondente ao plano cristalográfico (311) do  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , com largura a meia altura (FWHM) obtida com auxílio do software *FITYK*. Ademais, o tamanho médio de cristalito do cobalto metálico e a sua dispersão foram calculados por meio das Equações 8 e 9, respectivamente.

Tabela 5 - Dados obtidos a partir dos difratogramas das amostras calcinadas

Código da amostra	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	$d_{\text{Co}_3\text{O}_4, \text{DRX}}$ (nm)	$d_{\text{Co}^0, \text{DRX}}$ (nm)	$D$ (%)
$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$	36,95	0,6	14	11	9,2
$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$	36,95	0,6	14	11	9,2
$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$	36,95	0,6	14	11	9,2
$\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$	36,95	0,6	14	11	9,2

Nota-se que o valor do diâmetro médio de cristalito de óxido de cobalto foi o mesmo para todas as amostras. Isso está coerente, uma vez que a etapa de preparação das nanopartículas de óxido de cobalto não sofreu alterações entre as sínteses realizadas.

Além disso, o diâmetro médio de cristalito do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  obtido por difração de raios-X está condizente com os relatados na literatura, em trabalhos que fizeram uso do método solvotérmico nas mesmas condições (reagentes, temperatura e tempo) (KARANDIKAR *et al.*, 2014; SMARZARO *et al.*, 2021; XIE, R. *et al.*, 2015). A pequena variação de diâmetro de cristalito observada entre os diferentes trabalhos pode estar relacionada às variáveis experimentais envolvidas, como por exemplo, espessura do reator utilizado, tamanho e calibração da estufa, que provavelmente foram distintos, e influenciam diretamente no aquecimento da amostra.

### **5.2.3. Microscopia eletrônica de transmissão de varredura (STEM)**

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 33) confirmam a formação de nanopartículas esféricas com estrutura núcleo-casca ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ).

Todas as amostras analisadas apresentam nanopartículas dispersas de tamanho uniforme: diâmetro médio total na faixa de 100 nm e núcleo de aproximadamente 30 nm, conforme indicado na Tabela 6. Além disso, a espessura média da casca de sílica ficou em torno de 33 nm.

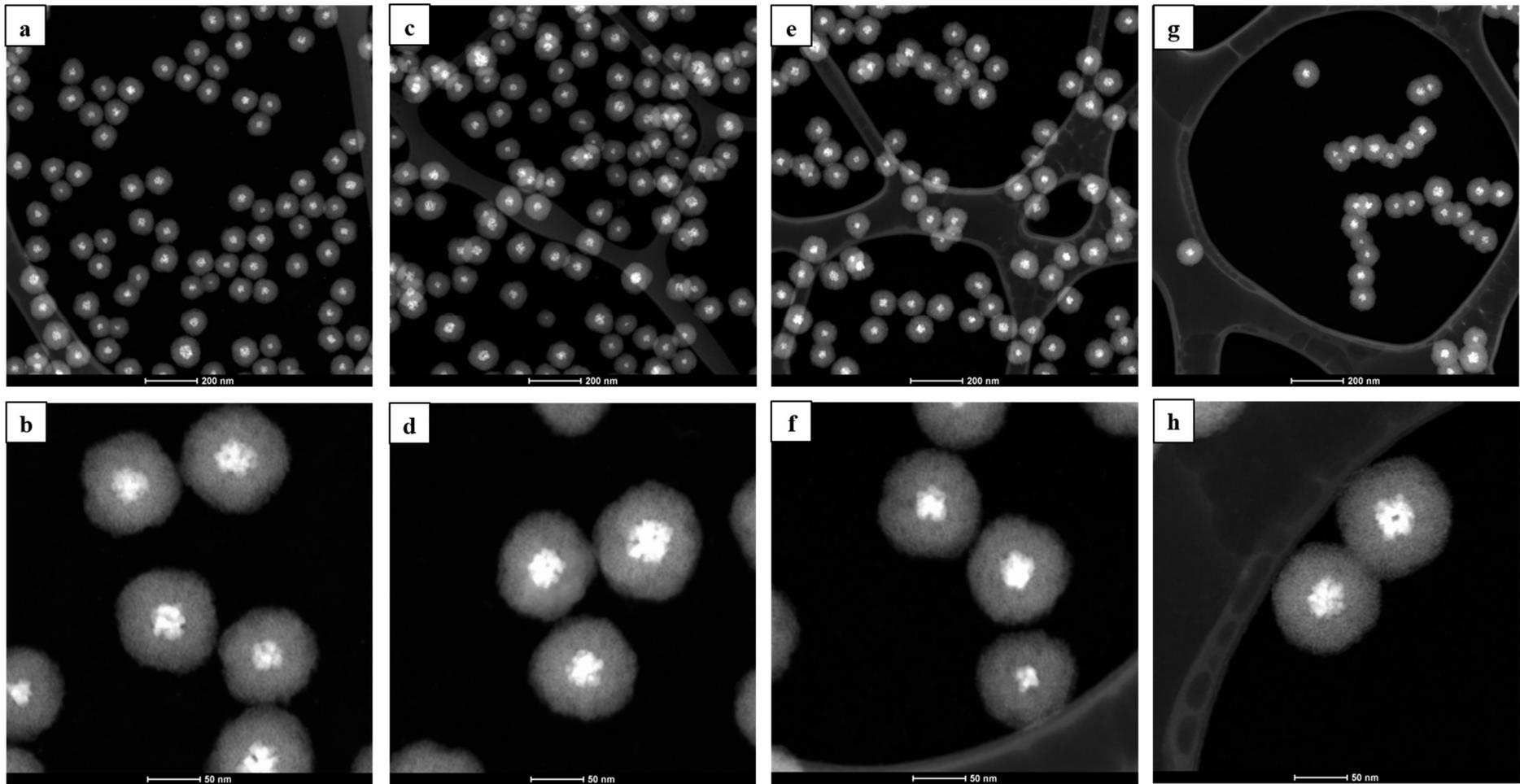


Figura 33 - Imagens STEM das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$  (a,b),  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  (c,d),  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$  (e,f) e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$  (g,h) após calcinação.

Tabela 6 - Diâmetro médio das nanopartículas núcleo-casca após calcinação

Código da amostra	Diâmetro médio do núcleo (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) (nm)	Diâmetro médio total (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> ) (nm)	Espessura média da casca de SiO <sub>2</sub> (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.03CTAB	34	103	34,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.06CTAB	30	97	33,5
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.075CTAB	32	100	34,0
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.09CTAB	32	97	32,5

As microscopias demonstram que a variação na concentração de surfactante, durante a etapa de encapsulamento, não provocou modificações de tamanho ou morfologia dos núcleos de óxido de cobalto. Faaliyan *et al.* (2019) também observaram que a etapa de encapsulamento em sílica não provocou modificações de tamanho ou morfologia dos núcleos ao variar a concentração de CTAB durante a síntese de nanopartículas núcleo-casca constituídas de óxido de ferro encapsuladas em sílica mesoporosa.

Vale ressaltar que os diâmetros das partículas de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtidos a partir da microscopia eletrônica diferem dos calculados por DRX porque neste se obtém o tamanho médio dos cristalitos do óxido de cobalto, enquanto na microscopia o núcleo medido é formado por um agregado de cristalitos.

Além disso, o diâmetro dos núcleos das amostras sintetizadas neste trabalho são um pouco superiores, ao obtidos por microscopia no trabalho de Xie *et al.* (2011). No entanto, estão próximos aos obtidos em trabalhos anteriores do grupo (SMARZARO *et al.*, 2021). Essa pequena diferença de diâmetro poderia estar relacionada à uma variação no aquecimento, tendo em vista que, ainda que seja utilizada a mesma temperatura na estufa (180°C), a própria espessura da parede do reator, tamanho ou calibração da estufa poderiam ocasionar diferentes taxas de aquecimento. Não obstante, em função da similaridade dos diâmetros obtidos neste trabalho, pode-se afirmar que o método solvotérmico é reprodutível.

Ademais, observando o diâmetro médio total da partícula núcleo-casca das diferentes amostras, é possível perceber que não houve variação da espessura da camada de sílica, apesar do aumento da quantidade de CTAB.

Para síntese de nanopartículas de sílica pelo método Stober, na ausência de CTAB, os trabalhos publicados afirmam que o tamanho destas está diretamente relacionado à quantidade de água, do catalisador amônia e, principalmente, do precursor TEOS (FERNANDES; RAIMUNDO; PIMENTEL, 2019; SMARZARO *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2010; XIE, R. *et al.*, 2014). Dessa forma, sendo esses parâmetros mantidos constantes durante as sínteses, é coerente que a espessura da camada de sílica seja mantida.

Por outro lado, ao se utilizar o método Stober modificado, alguns autores relatam que variações na concentração de surfactante influenciam as interações entre o alcoxissilano e o CTAB na interface micela-água, podendo contribuir para mudanças drásticas no crescimento das partículas.

Purwaningsih *et al.* (2019), Vazquez *et al.* (2017) e Faaliyan *et al.*, (2019) verificaram que, com a maior adição de CTAB, o diâmetro da partícula de sílica diminuiu. Os autores defendem que o aumento da concentração de CTAB causa a formação de mais estruturas de micelas, de modo que a quantidade correspondente de precursor TEOS por molécula de surfactante cai, formando partículas menores. Enquanto que uma concentração de CTAB mais baixa faz com que o tamanho da sílica aumente, pois a deposição de sílica por micela é maior, por meio da ligação ao grupo Si-O-Si.

No entanto, considerando que as variações de concentração utilizadas neste trabalho foram de ordem bastante inferior às citadas nos artigos mencionados, pode-se supor que elas não foram suficientemente grandes para tornar a mudança na espessura da sílica perceptível.

A Figura 34 mostra a microscopia das nanopartículas de óxido de cobalto da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ , antes da etapa de encapsulamento. É possível perceber que as mesmas encontravam-se monodispersas, comprovando a eficácia do PVP como agente estabilizante.

Além disso, o diâmetro médio obtido por meio das imagens da microscopia eletrônica de transmissão é de 34 nm, concordando com o diâmetro médio do núcleo obtido para a amostra encapsulada. Isto indica que não há alteração das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  na etapa de encapsulamento, e confirma a hipótese de que essa etapa funcionaria como um processo semeado, no qual o TEOS tende a polimerizar em torno das partículas de óxido estabilizadas, em vez de se nuclear independentemente, formando esferas soltas de sílica (ZENG *et al.*, 2013).

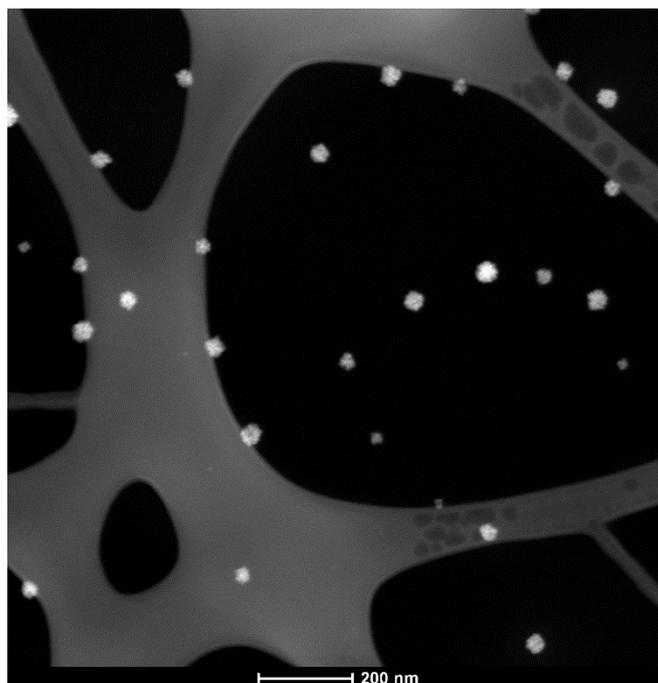


Figura 34 - Imagens STEM das nanopartículas de óxido de cobalto em suspensão, antes do encapsulamento em sílica, na síntese da amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ .

#### 5.2.4. Espectrometria de emissão óptica com plasma - ICP OES

As composições mássicas médias obtidas para o cobalto (Co) nas amostras analisadas são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Teores mássicos de cobalto nos catalisadores

Código da amostra	Co (%)
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$	7,3
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$	6,3
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.075\text{CTAB}}$	7,3
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$	7,1

As nanopartículas núcleo-casca apresentaram teores bem próximos do valor nominal (7,8%) e bem próximos entre si, demonstrando a reprodutibilidade do método de síntese.

A diferença entre o teor teórico de Co e o medido pelo ICP-OES pode estar relacionada a perdas de cobalto na síntese, durante a conversão do precursor ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) em óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ).

### 5.2.5. Fisissorção de Nitrogênio

Para todas as amostras analisadas as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  (Figura 35) demonstraram ser do tipo IV, segundo classificação da IUPAC, apresentando histerese associada à condensação capilar, característica de materiais mesoporosos. Ademais, a histerese observada pode ser caracterizada como tipo H1, na qual há dois ramos da isoterma, quase paralelos, sendo associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme (SING *et al.*, 1984), concordando com as imagens observadas pela microscopia eletrônica de transmissão.

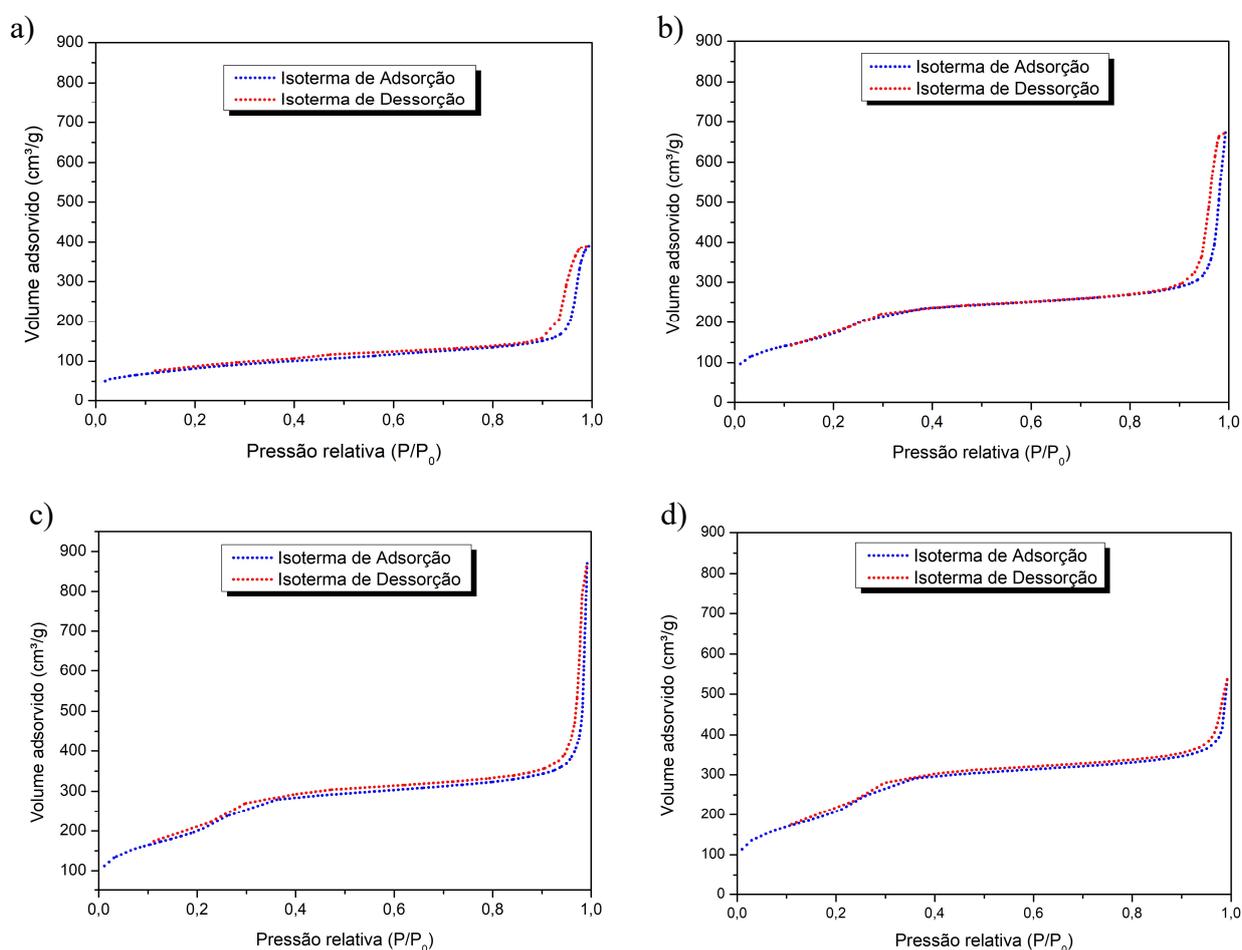


Figura 35 - Isotermas de adsorção e dessorção das amostras calcinadas (a)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.03CTAB}$ , (b)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.06CTAB}$ , (c)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.075CTAB}$  e (d)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.09CTAB}$ .

À medida que se aumenta a concentração de CTAB, há um leve aumento na quantidade de gás adsorvido para uma mesma pressão relativa ( $P/P_0$ ), o que indicaria um aumento da área específica.

A distribuição de poros das amostras calcinadas demonstra uma redução no diâmetro médio de poros (Figura 36). Para todas as amostras a distribuição é estreita e unimodal. Ademais, é possível notar um aumento do volume de poro em função do diâmetro de poros com a adição do CTAB (Figura 36-a até 32-d). De fato, quanto maior a quantidade de surfactante utilizada, maior foi o volume de  $N_2$  adsorvido no sólido, como sugerido pelas isotermas da Figura 35.

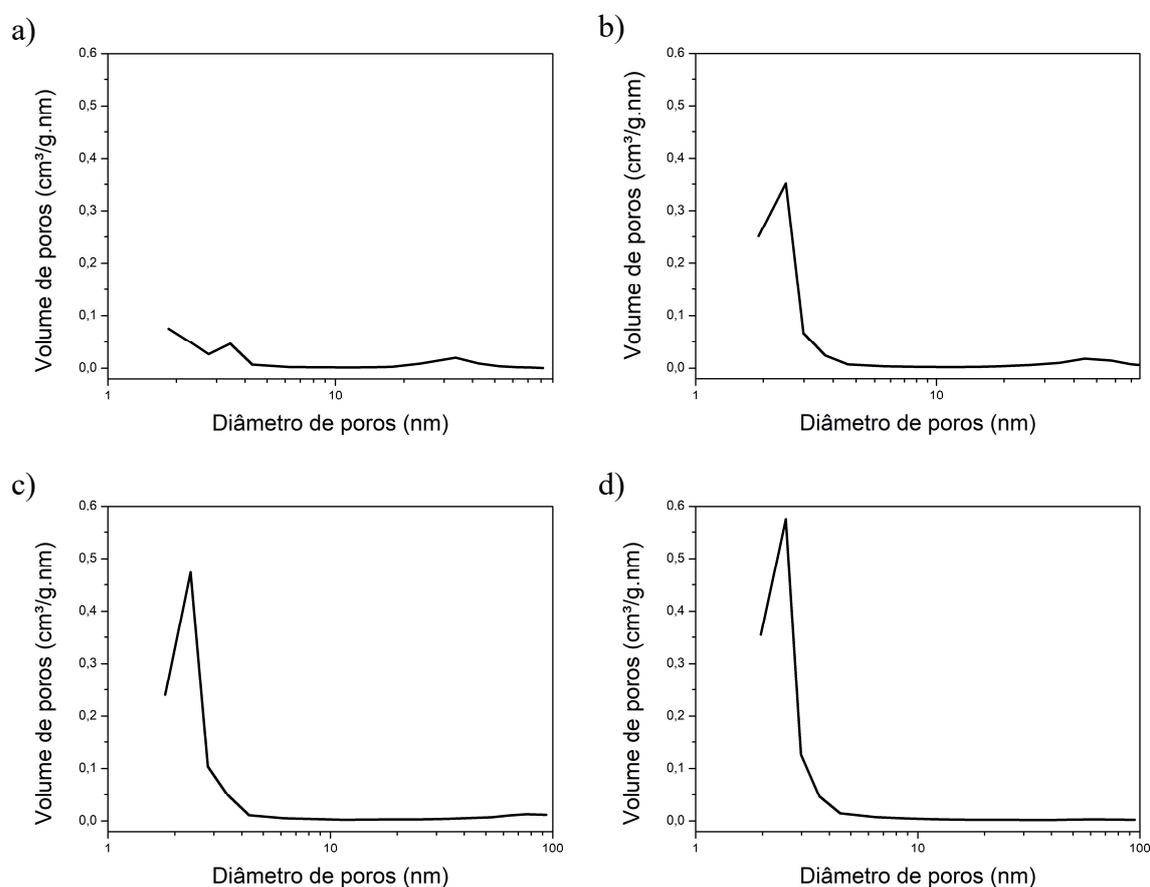


Figura 36 - Distribuição de poros das amostras calcinadas (a)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.03CTAB}$ , (b)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.06CTAB}$ , (c)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.075CTAB}$  e (d)  $Co_3O_4@SiO_2_{0.090CTAB}$ .

As propriedades texturais das amostras calcinadas se encontram na Tabela 8. Para todas as amostras o diâmetro médio de poro se encontra dentro da faixa mesoporosa (2 a 50 nm), reforçando os tipos de isotermas obtidos.

Tabela 8 - Propriedades texturais das amostras após a calcinação

Código da amostra	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	D <sub>p</sub> (nm)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.03	300	0,56	9,2
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.06	640	1,02	5,9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.075	739	1,22	5,9
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.09	771	0,83	3,5

Observa-se que uma maior concentração de CTAB ocasiona um aumento do volume de poros (da amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.03 até Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.075), com redução do diâmetro de poros. Com isso, uma tendência de aumento de área específica é observada à medida que se aumenta a quantidade do surfactante. Portanto, o teor de surfactante desempenha um importante efeito nas propriedades texturais das nanoestruturas.

PURWANINGSIH *et al.* (2019) também observaram essa tendência de aumento do volume de poros, redução do diâmetro de poros e aumento de área de superfície ao aumentar a concentração de surfactante utilizada na síntese de nanopartículas de sílica mesoporosa. Por outro lado, VAZQUEZ *et al.*, (2017) notaram o aumento de área, mas não observaram variações significativas no diâmetro de poro, atribuindo o aumento de área à formação de maior quantidade de poros interconectados.

Segundo a literatura, a formação de mesoporos está relacionada à forte interação eletrostática entre os grupos hidrofílicos das partículas estabilizadas com PVP e os cátions do surfactante (CTA<sup>+</sup>), que sob condições básicas se difundem. Assim, os oligômeros de silicato hidrolisado de TEOS se depositam ao redor das micelas do surfactante, resultando numa camada composta, que se torna mesoporosa após a calcinação, devido à remoção do surfactante e do PVP (LIN *et al.*, 2004; PAL; BHAUMIK, 2013; XIE, R. *et al.*, 2011).

Dessa forma, acredita-se que para maiores concentrações de CTAB, mais cátions do surfactante (CTA<sup>+</sup>) estariam disponíveis para interagir com os ânions silicatos, e então mais poros seriam formados. O que explicaria o aumento do volume de poros e da área específica para concentrações mais altas de surfactante.

A Figura 37 apresenta as tendências observadas para as propriedades (i) área específica, (ii) volume de poros e (iii) diâmetro médio de poros, em função da razão molar CTAB/TEOS.

É possível perceber que houve uma pequena redução do volume de poros na amostra com maior razão molar CTAB/TEOS ( $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09}$ ).

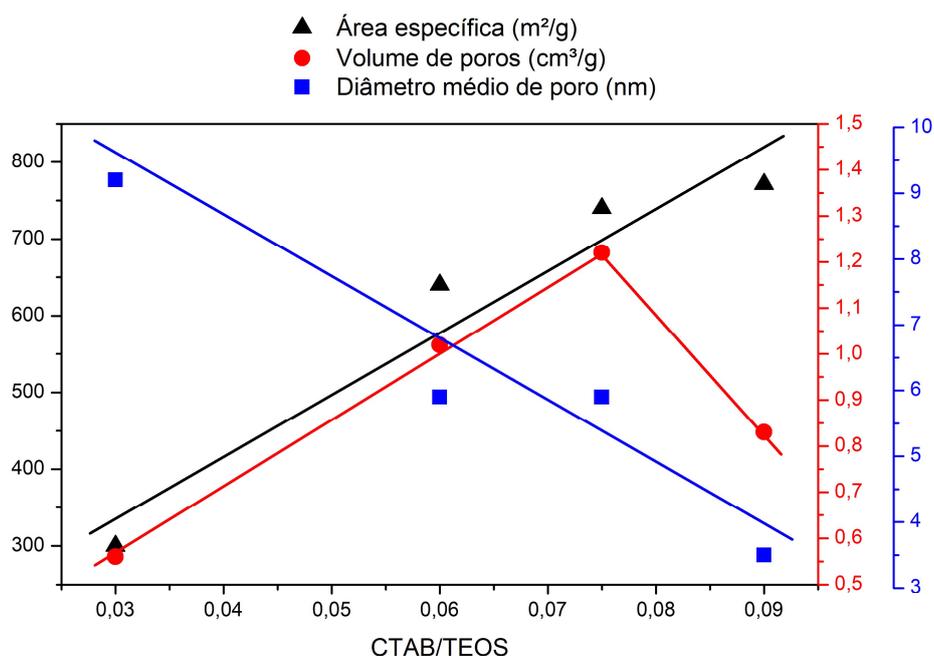


Figura 37 – Representação gráfica da influência da razão molar CTAB/TEOS nos parâmetros texturais.

Segundo a literatura, para a síntese de nanopartículas de sílica mesoporosas, uma maior concentração de CTAB a quantidade correspondente de precursor de sílica por molécula de surfactante é reduzida e, conseqüentemente, a condensação de TEOS em torno de cada arranjo de micelas formado é menor, o que leva a uma diminuição da espessura das paredes dos poros de sílica (VAZQUEZ *et al.*, 2017). Com isso, uma hipótese para explicar a redução do volume de poros quando a concentração de CTAB se torna muito elevada é que a estrutura formada teria uma baixa estabilidade térmica, devido à fina espessura das paredes do poro, e isso poderia ter provocado o colapso do canal mesoporoso durante o procedimento de calcinação, ocasionando uma coalescência dos poros.

### 5.2.6. Redução à temperatura programada (TPR)

Foram analisadas apenas as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.03\text{CTAB}}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09\text{CTAB}}$ , que são os pontos extremos das amostras em termos da quantidade de CTAB utilizada. Os perfis dos sinais de água obtidos durante as análises TPR das amostras podem ser vistos na Figura 38. A Tabela 9 mostra o consumo de  $\text{H}_2$  durante a análise.

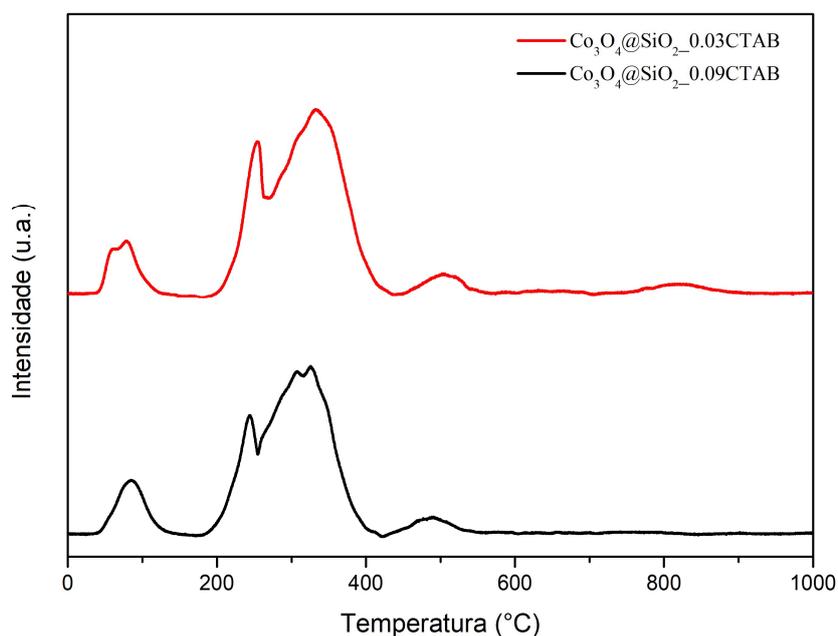


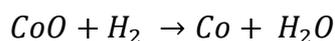
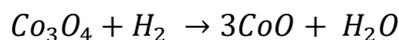
Figura 38 – Perfis dos sinais do íon  $m/z=18$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) das amostras calcinadas  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.03\text{CTAB}}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09\text{CTAB}}$ .

Tabela 9 - Consumo de  $\text{H}_2$  durante a análise de TPR

Código da amostra	Consumo de $\text{H}_2$ ( $\text{mmol}/\text{g}_{\text{cat}}$ )
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.03\text{CTAB}}$	1,15
$\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09\text{CTAB}}$	1,08

As amostras apresentaram perfis de redução similares, sem deslocamentos de temperatura entre os picos. Observa-se um primeiro pico, de baixa intensidade, em torno de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , que pode ser atribuído a uma possível umidade residual oriunda da corrente de hidrogênio, também observado em outros trabalhos do grupo (SMARZARO *et al.*, 2021;

WESTPHALEN *et al.*, 2021). Sabendo que a redução do óxido de cobalto ocorre em duas etapas, os picos centrados em 250 °C e 330 °C podem ser atribuídos à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a CoO e à redução de CoO a Co metálico, respectivamente, conforme demonstrado nas equações a seguir.



Além disso, os picos observados em temperaturas mais elevadas, na faixa de 500 a 800 °C, podem estar relacionados à redução de espécies de silicato de cobalto, formadas durante o experimento de TPR, pela reação entre o CoO com os grupos Si-OH da sílica (XIE, R. *et al.*, 2014).

O grau de redução das nanopartículas de óxido encapsuladas, calculado por meio da Equação 10, está na mesma faixa, sendo de 80% para a amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.03 e 87% para a amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09. Essa pequena diferença foi considerada dentro do erro da análise, uma vez que sua determinação envolve a obtenção das áreas dos picos de água produzida durante a análise através de integração numérica.

Dessa forma, pode-se concluir que, embora a amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09CTAB possua um diâmetro médio de poros consideravelmente menor, ela não apresentou maior limitação à difusão do hidrogênio pela camada de sílica, uma vez que não foi observado um deslocamento dos picos de redução para temperatura maiores e que a redutibilidade das amostras foi similar.

Portanto, considerando a faixa de temperatura que ocorre a redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co metálico, e assumindo que todas as amostras possuem perfil de redução semelhante, definiu-se que a temperatura a ser utilizada para redução dos catalisadores nos testes catalíticos seria 400 °C.

### 5.2.7. Testes catalíticos

As amostras Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.03CTAB, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.06CTAB e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09CTAB foram aplicadas à reação de Fischer-Tropsch. A amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.075CTAB não foi empregada devido à sua similaridade, em termos do diâmetro do poro, com a amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.06CTAB.

Todas as amostras se mostraram ativas e estáveis na reação de Fischer-Tropsch, nas condições do teste catalítico. A elevada estabilidade catalítica observada pode estar relacionada à uma menor sinterização metálica, devido à casca protetora.

Os resultados de conversão de CO com o tempo de reação encontram-se na Figura 39. Para a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.03\text{CTAB}}$  nota-se que a conversão inicial foi em torno de 8%, sendo observado um aumento para 15% após 24 horas, mantendo-se em torno deste valor até o término da reação, após 72 horas. Já as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.06\text{CTAB}}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09\text{CTAB}}$ , apresentaram conversões iniciais em torno de 8% e 5%, respectivamente, e após 24 horas de reação, mantiveram-se em torno de 7% e 4%, respectivamente, até o término da reação.

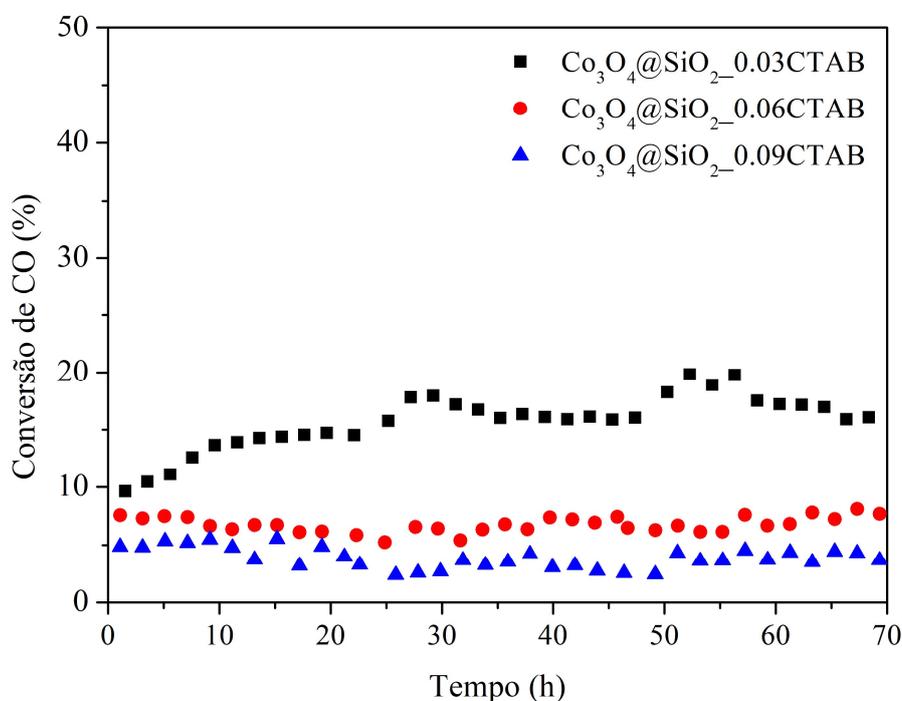


Figura 39- Conversão de CO em função do tempo de reação do teste catalítico.

A Tabela 10 contém os valores de taxa de reação obtidos para os catalisadores, considerando tanto a aproximação de reator diferencial (Equação 17), quanto um reator integral de 1ª ordem (Equação 18), bem como a taxa intrínseca da reação (TOF) para cada caso, calculada por meio da Equação 19.

Tabela 10 - Taxas de reação e TOF da síntese de Fischer-Tropsch a 2MPa e 210°C

Código da amostra	Reator Diferencial		Reator integral 1ª ordem	
	$(-r_{CO})$ ( $10^{-6}$ mol/L.g <sub>cat</sub> )	$TOF$ ( $10^{-2}$ s <sup>-1</sup> )	$(-r_{CO})$ ( $10^{-6}$ mol/L.g <sub>cat</sub> )	$TOF$ ( $10^{-2}$ s <sup>-1</sup> )
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.03CTAB	3,7	4,9	4,0	5,4
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.06CTAB	1,6	2,2	1,7	2,3
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.09CTAB	0,9	1,2	0,9	1,3

Observa-se que, para as amostras com conversões abaixo de 10%, os valores de taxa ( $-r_{CO}$ ) obtidos pelos dois métodos são semelhantes. No entanto, para a amostra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09CTAB, cuja conversão fica em torno de 15%, há uma diferença de quase 10% nos valores obtidos, o que nos leva a concluir que para essa amostra a aproximação de reator diferencial não é adequada, sendo mais indicado o cálculo considerando um reator integral.

Não obstante, a tendência dos valores é igual para os dois métodos de cálculo da taxa. Assim, percebe-se que a diminuição do diâmetro do poro se traduz na redução considerável da taxa intrínseca da reação, implicando em uma menor atividade catalítica, o que se traduz também na menor conversão de CO. Possivelmente isso ocorre devido à maior limitação difusional de produtos de alto peso molecular, como parafinas, em poros mais estreitos, o que dificultaria o acesso do CO ao núcleo, diminuindo a taxa de dissociação desse reagente na superfície na fase ativa, e reduzindo a disponibilidade de espécies de carbono, que servem como monômeros para polimerização (MAHMOUDI *et al.*, 2017; PESTMAN; CHEN; HENSEN, 2019; YANG; VESER, 2021).

A distribuição dos produtos da reação é apresentada na Figura 40. Vale ressaltar que os componentes na faixa entre C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> foram considerados como leves, os componentes na faixa entre C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> foram considerados como gasolina e componentes na faixa entre C<sub>13</sub>-C<sub>18</sub> considerados como diesel.

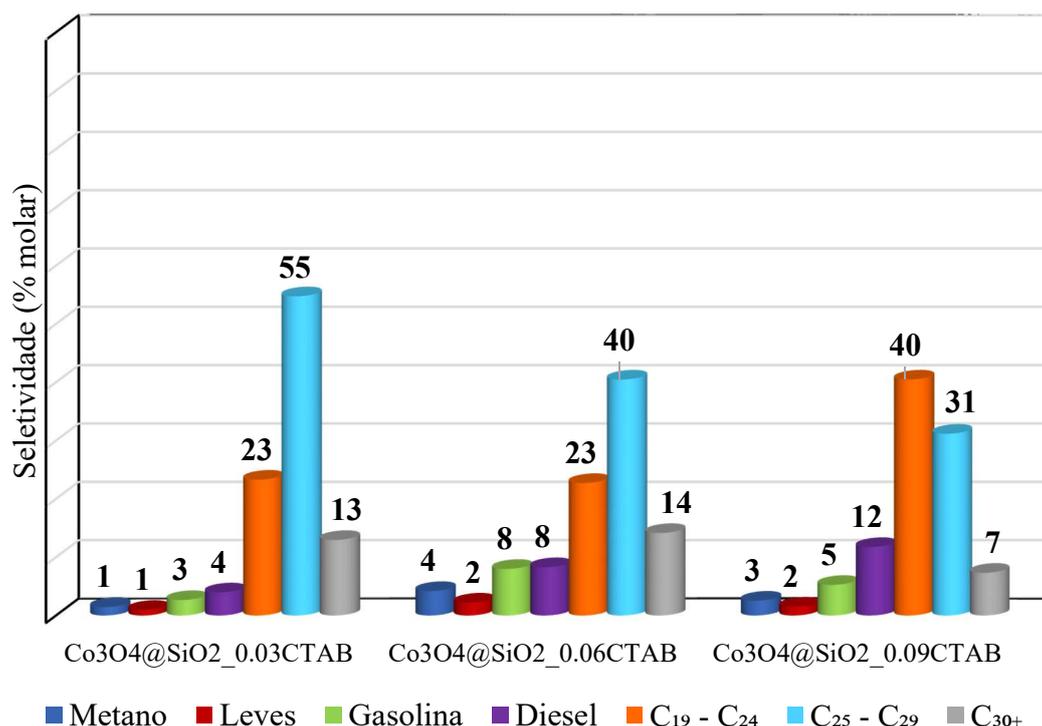


Figura 40 - Distribuição de produtos para os diferentes catalisadores após 72h de reação nas condições 210 °C, 2 MPa e H<sub>2</sub>/CO=2.

Todos os catalisadores testados apresentaram distribuição de produtos relativamente estreita, com maior produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Esse resultado era almejado, tanto pelo tamanho da partícula de cobalto, quanto pelas condições reacionais empregadas, que diminuem a seletividade ao metano, favorecendo a produção de hidrocarbonetos pesados (ARSALANFAR *et al.*, 2014; JAHANGIRI *et al.*, 2014; MELAET; LINDEMAN; SOMORJAI, 2013). Além disso, vale ressaltar o efeito de confinamento que a morfologia núcleo-casca proporciona, que pode aumentar o tempo de contato dos intermediários de reação com as partículas de cobalto, favorecendo o crescimento de hidrocarbonetos de cadeia mais longa (TAVASOLI *et al.*, 2010).

No entanto, nota-se que, apesar dos catalisadores apresentarem tamanhos de partícula de cobalto e espessura da camada de sílica semelhantes, uma significativa diferença na distribuição dos produtos é observada, principalmente nas faixas C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> e C<sub>25</sub>-C<sub>29</sub>. Os resultados demonstram que, à medida que o diâmetro de poro diminui, há aumento da fração C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> e redução da fração C<sub>25</sub>-C<sub>29</sub>. Se compararmos os catalisadores Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.03CTAB e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09CTAB, com maior e menor diâmetro de

poro respectivamente, percebe-se até uma inversão de seletividade dessas faixas, com um aumento de 17% na fração C<sub>19</sub>-C<sub>24</sub> e uma redução de 24% na fração C<sub>25</sub>-C<sub>29</sub>.

Isso nos leva a concluir que essa diferença observada está associada à variação das propriedades texturais da casca de sílica.

Segundo a literatura, isso pode ser resultado de mudanças na difusão de produtos. Variações nas taxas difusionais, em função da modificação da porosidade da casca de catalisadores núcleo-casca, foram demonstradas por LEE *et al.* (2008) ao aplicarem nanopartículas de Au@SiO<sub>2</sub> na reação catalítica de redução de o-nitroanilina.

Ou ainda, uma indicação de efeito de seletividade de forma, no qual poros pequenos limitariam o crescimento da cadeia, favorecendo a formação de compostos mais leves, enquanto poros mais largos permitiriam o crescimento da cadeia, aumentando a fração de hidrocarbonetos de alto peso molecular (BARTOLINI *et al.*, 2015).

A Figura 41 mostra a plotagem dos dados  $\log(W_n/n)$  versus  $n$ . É possível concluir que a distribuição de produtos obtida não segue o modelo matemático de Anderson-Schulz-Flory (ASF), uma vez que os dados não resultam em um gráfico linear. Os maiores desvios são observados nas frações C1 e C10+, o que concorda com os desvios já relatos na literatura (FÖRTSCH; PABST; GROSS-HARDT, 2015).

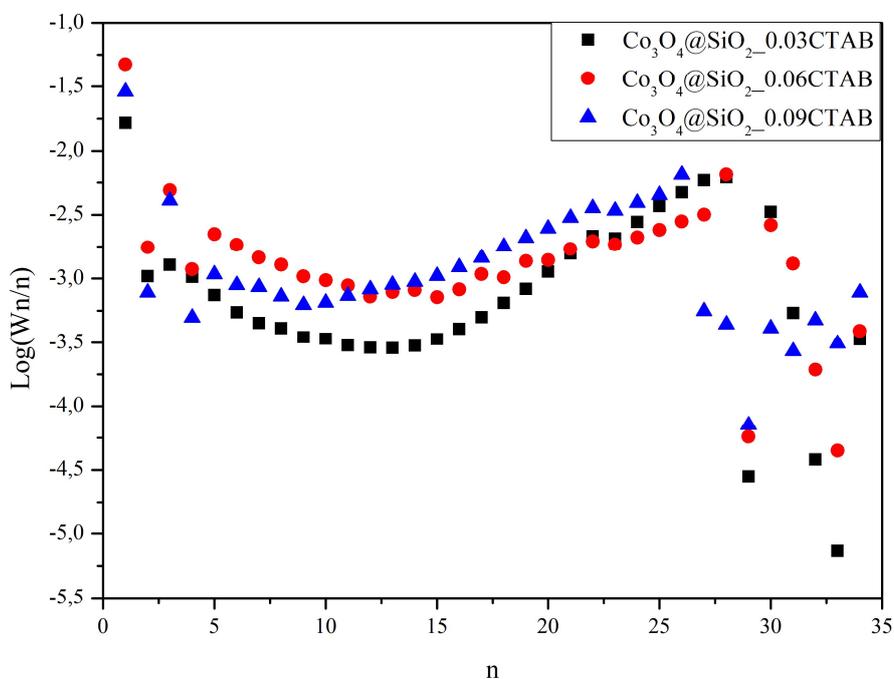


Figura 41 - Gráfico  $\log(W_n/n)$  versus  $n$  para os testes catalíticos realizados.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão para os catalisadores gastos, ou seja, após aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, são apresentadas na Figura 42. Os resultados demonstram que a estrutura núcleo-casca dos catalisadores se manteve após o teste catalítico, nas condições reacionais utilizadas, confirmando sua boa estabilidade.

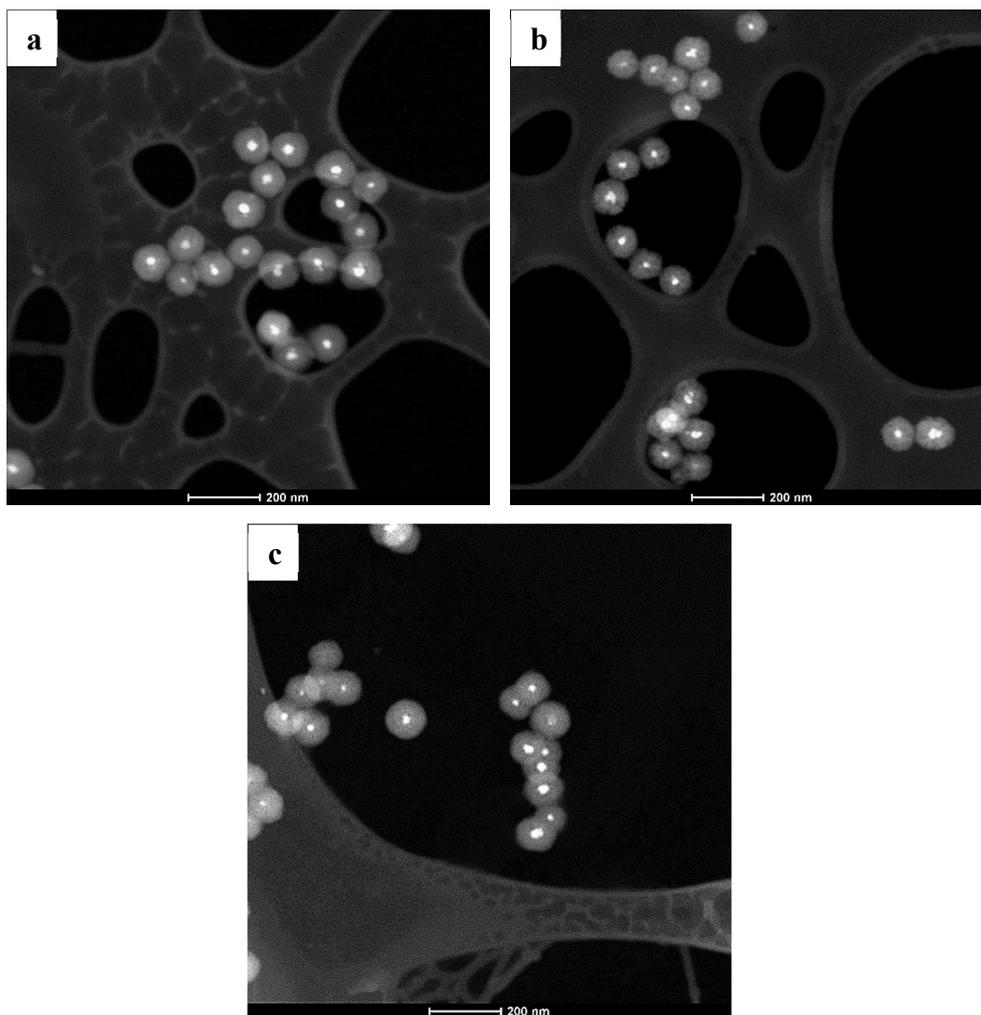


Figura 42 - Imagens STEM das amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$  (a),  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  (b) e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$  (c) após teste catalítico.

A Tabela 11 apresenta os diâmetros médios do núcleo e diâmetro médio total das nanopartículas obtidos para os catalisadores gastos. Comparando-se com o dados da Tabela 6, antes da reação, nota-se que o diâmetro total da partícula se manteve e houve uma redução do diâmetro médio do núcleo das nanopartículas, sendo de 21, 23 e 22% para as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  e

Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>\_0.09CTAB, respectivamente. Essa diminuição de diâmetro concorda com a diminuição de diâmetro de cristalito observada por meio do DRX, em torno de 25%, devido à redução do Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a Co metálico (SCHANKE *et al.*, 1995) e também foi observada em trabalhos anteriores do grupo (SMARZARO *et al.*, 2021), indicando que a fase ativa de cobalto metálico ainda se encontrava estabilizada.

Tabela 11 - Diâmetro médio das nanopartículas núcleo-casca após a reação

Código da amostra	Diâmetro médio do núcleo (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ) (nm)	Diâmetro médio total (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> ) (nm)	Redução do diâmetro do núcleo após a reação (%)
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.03CTAB	27	104	21
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.06CTAB	23	95	23
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> _0.09CTAB	25	97	22

Dessa forma, esses resultados indicam que a morfologia núcleo-casca efetivamente fornece uma proteção da fase ativa contra a sinterização, uma vez que os catalisadores mantiveram a mesma distribuição de tamanho da fase ativa antes e após a reação.

## 6. Conclusões

Nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dispersas foram preparadas com sucesso, demonstrando que o PVP efetivamente estabiliza as nanopartículas, impedindo a aglomeração entre elas durante a reação solvotérmica. Ademais, foi possível constatar a correta formação da estrutura núcleo-casca nas amostras, indicando que a etapa de encapsulamento foi efetiva e as partículas de cobalto foram uniformemente recobertas por sílica mesoporosa.

Verificou-se que o teor de surfactante desempenha um importante efeito nas propriedades texturais da partícula, afetando diretamente o tamanho e volume de poros, e por consequência, a área específica da partícula.

Os testes catalíticos realizados indicam que a morfologia núcleo-casca possui elevada estabilidade nas condições reacionais utilizadas, o que leva a uma elevada estabilidade catalítica, possivelmente devido à proteção da fase ativa contra a sinterização. Além disso, a variação das propriedades texturais da casca encapsulante altera significativamente a distribuição de produtos na síntese de Fischer-Tropsch, principalmente das faixas  $\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$  e  $\text{C}_{25}\text{-C}_{29}$ , e altera também a atividade catalítica, sendo superior em catalisadores com maior diâmetro de poro, indicando uma possível limitação difusional de produtos em poros mais estreitos.

Portanto, os catalisadores núcleo-casca efetivamente funcionam como "nano-reatores" de paredes porosas que permitem uma difusão preferencial de moléculas.

Esses resultados demonstram a possibilidade de se adaptar a metodologia de síntese para se adequar a nanoestrutura, por meio do controle da porosidade da casca, e assim alterar a seletividade do catalisador na Síntese de Fischer-Tropsch.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar mais caracterizações pós-reação, como por exemplo, análise Termogravimétrica, para verificar se houve deposição de carbono na superfície das nanopartículas. Além disso, caso seja identificada a formação de coque no catalisador gasto, realizar Espectroscopia Raman para avaliar a natureza das espécies formadas.
- Realizar testes catalíticos em diferentes condições reacionais, a fim de verificar o desempenho dos catalisadores e induzir novas mudanças na distribuição de produtos, alterando a seletividade para produtos mais leves, como gasolina, diesel e QAV.

## 8. Referências bibliográficas

ARSALANFAR, M. *et al.* "A review of Fischer-Tropsch synthesis on the cobalt based catalysts". *Physical Chemistry Research*, v. 2, n. 2, p. 179–201, 2014.

BARTOLINI, M. *et al.* "Effect of the porous structure of the support on hydrocarbon distribution in the Fischer e Tropsch reaction". *Journal of Power Sources*, v. 285, p. 1–11, 2015.

BEZEMER, G. L. *et al.* "Cobalt Particle Size Effects in the Fischer - Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts". *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 12, p. 3956–3964, 2006.

BRITISH PETROLEUM, 2020. "BP Energy Outlook 2020 edition". Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2020.pdf>>. Acesso em: 09 out 2021.

BRITISH PETROLEUM, 2021. "Statistical review of world energy 2021". Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>>. Acesso em: 09 out 2021.

CESÁRIO, M. R. *Reforma a Vapor Catalítica do Metano: Otimização da Produção e Seletividade em Hidrogênio por Absorção in situ do CO<sub>2</sub> Produzido*. Tese de D.Sc. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

CHEN, Y. *et al.* "Controllable synthesis of core-shell Co@C@SiO<sub>2</sub> catalysts for enhancing product selectivity in Fischer-Tropsch synthesis by tuning the mass transfer resistance". *Journal of Energy Chemistry*, v. 51, p. 199–206, 2020.

CHENG, Q. *et al.* "Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer-Tropsch synthesis". *Nature Communications*, v. 9, n. 3250, 2018.

CHENG, Y.; QIAO, M.; ZONG, B. *Fischer-Tropsch Synthesis*. v. 3. Encyclopedia of Sustainable Technologies, Elsevier, 2017.

CHERNAVSKII, P. A. *et al.* “Carbon–Silica Composite as an Effective Support for Iron Fischer–Tropsch Synthesis Catalysts”. *Energy Technology*, v. 7, n. 4, 2019.

COUTO, G. G. DO. *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Paraná, 2006.

CUI, X.; VAN MUYDEN, A. P.; DYSON, P. J. “Utility of core–shell nanomaterials in the catalytic transformations of renewable substrates”. *Chemistry - A European Journal*, v. 27, n. 1, p. 12–19, 2021.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Processing Technology*. p. 157–166, 2001.

DE KLERK, A. *Biofuels for Aviation*. Elsevier Inc, p. 241–259, 2016.

DE KLERK, ARNO; FURIMSKY, E. *Catalysis in the Refining of Fischer-Tropsch Syncrude*. Royal Society of Chemistry, 2010.

DEN BREEJEN, J. P. *et al.* “On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis”. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, n. 20, p. 7197–7203, 2009.

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

EIA. “Annual Energy Outlook 2019 with projections to 2050”. *U.S. Energy Information Administration*, v. 44, n. 8, p. 1–64, 2019.

ELISEEV, O. L. *et al.* “Recent development in heavy paraffin synthesis from CO and H<sub>2</sub>”. *Italian Oral Surgery*, v. 28, n. 4, p. 345–351, 2018.

FAALIYAN, K. *et al.* “Core-shell nanoparticles for medical applications: effects of surfactant concentration on the characteristics and magnetic properties of magnetite-silica nanoparticles”. *Journal Nanomedicine*, v. 6, n. 4, p. 269–275, 2019.

FERNANDES, R. S.; RAIMUNDO, I. M.; PIMENTEL, M. F. “Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size”. *Colloids and Surfaces A*, v. 577, n. May, p. 1–7, 2019.

FÖRTSCH, D.; PABST, K.; GROSS-HARDT, E. “The product distribution in Fischer-Tropsch Synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations”. *Chemical Engineering Science*, v. 138, p. 333–346, 2015.

GAMONCHUANG, J. *et al.* “The effect of alcohol type on the thickness of silica layer of  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  core-shell particle”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 511, p. 39–46, 2016.

GHOLAMI, T. *et al.* “Synthesis and characterization of spherical silica nanoparticles by modified Stöber process assisted by organic ligand”. *Superlattices and Microstructures*, v. 61, p. 33–41, 2013.

GNANAMANI, M. K. *et al.* “Fischer-Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt supported on silica”. *Catalysis Today*, v. 215, p. 13–17, 2013.

HERRANZ, T. *et al.* “Influence of the cobalt particle size in the CO hydrogenation reaction studied by in Situ X-Ray absorption spectroscopy”. *Journal of Physical Chemistry*, v. 113, p. 10721–10727, 2009.

HOFFMANN, F. *et al.* “Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials”. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.

HUANG, J. *et al.* “Influences of ordered mesoporous silica on product distribution over Nb- promoted cobalt catalyst for Fischer-Tropsch synthesis”. *Fuel*, v. 216, p. 843–851, 2018.

IBP, 2021. " Maiores reservas provadas de petróleo em 2020". *Instituto Brasileiro do Petróleo*. Disponível em: <<https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-reservas-provadas-de-gas-natural-em-2020/>>. Acesso em: 01 out 2021.

IEA. "Oil 2021". *International Energy Agency*, p. 7, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/oil-2021>>. Acesso em: 09 out 2021.

INTARASIRI, S. *et al.* "Pore size effect of mesoporous support on metal particle size of Co/SiO<sub>2</sub> catalyst in Fischer-Tropsch synthesis". *International Journal of advanced and applied sciences*, v. 5, n. 11, p. 80–85, 2018.

JAHANGIRI, H. *et al.* "A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas". *Catalysis Science & Technology*, v. 4, p. 2210–2229, 2014.

JENKINS, R. "X-Ray Techniques: Overview". *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 1–20, 2006.

JOZWIAK, W. K. *et al.* "Physico-chemical and catalytic study of the Co/SiO<sub>2</sub> catalysts". *Kinetics and Catalysis*, v. 45, n. 2, p. 247–255, 2004.

KARANDIKAR, P. R. *et al.* "Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Mesoporous silica for fischer-tropsch synthesis: Core-shell catalysts with multiple core assembly and different pore diameters of shell". *Journal of Physical Chemistry*, v. 118, n. 38, p. 21975–21985, 2014.

KOCZKUR, K. M. *et al.* "Polyvinylpyrrolidone ( PVP ) in nanoparticle synthesis". *Royal Society of Chemistry*, v. 44, n. 41, p. 17883–17905, 2015.

KOSARI, M.; BORGNA, A.; ZENG, H. C. "Transformation of Stöber Silica Spheres to Hollow Nanocatalysts". *ChemNanoMat*, v. 6, n. 6, p. 889–906, 2020.

LEE, J. *et al.* “Precise tuning of porosity and surface functionality in Au@SiO<sub>2</sub> nanoreactors for high catalytic efficiency”. *Chemistry of Materials*, v. 20, p. 5839–5844, 2008.

LI, L. *et al.* “Fine-tunable Ni@porous silica core-shell nanocatalysts: Synthesis, characterization, and catalytic properties in partial oxidation of methane to syngas”. *Journal of Catalysis*, v. 288, p. 54–64, 2012.

LIN, K. J. *et al.* “Core-shell synthesis of a novel, spherical, mesoporous silica/platinum nanocomposite: Pt/PVP@MCM-41”. *Advanced Materials*, v. 16, n. 20, p. 1845–1849, 2004.

LIU, C. *et al.* “Hydrothermal carbon-coated TiO<sub>2</sub> as support for Co-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 2, p. 1591–1600, 2018.

LIU, J. *et al.* “Particle size and crystal phase effects in Fischer-Tropsch catalysts”. *Engineering*, v. 3, p. 467–476, 2017.

LU, W. *et al.* “Core-shell materials for advanced batteries”. *Chemical Engineering Journal*, v. 355, p. 208–237, 2019.

LUCCHINI, M. A. *et al.* “Sintering and coking resistant core-shell microporous silica-nickel nanoparticles for CO methanation: towards advanced catalysts production”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 182, p. 94–101, 2016.

MAHMOUDI, H. *et al.* “A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation”. *Biofuels Engineering*, v. 2, n. 1, p. 11–31, 2017.

MAKHURA, E. *et al.* “Effect of the operation parameters on the Fischer-Tropsch Synthesis process using different reactors”. *Procedia Manufacturing*, v. 35, p. 349–355, 2019.

MANGALOĞLU, D. U. *et al.* “Effect of the promoter presence in catalysts on the compositions of Fischer-Tropsch synthesis products”. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 66, p. 298–310, 2018.

MELAET, G.; LINDEMAN, A. E.; SOMORJAI, G. A. “Cobalt particle size effects in the fischer-tropsch synthesis and in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> studied with nanoparticle model catalysts on silica”. *Topics in Catalysis*, v. 57, p. 500–507, 2013.

MENG, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. “Fabrication and characterization of mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core/Mesoporous silica shell nanocomposites”. *Journal of Physical Chemistry*, p. 15212–15217, 2006.

NASERI, M. *et al.* “Structure and physical properties of NiO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles”. *Metals*, v. 6, n. 8, 2016.

PAL, N.; BHAUMIK, A. “Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids”. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 189–190, p. 21–41, 2013.

PEACOCK, M. *et al.* “Innovation in Fischer–Tropsch: Developing fundamental understanding to support commercial opportunities”. *Topics in Catalysis*, v. 63, n. 3–4, p. 328–339, 2020.

PEÑA CASTRO, J. M. *Nanopartículas mesoporosas de sílice como sistemas de liberación de fármacos estímulo-respuesta: aplicación en terapia antitumoral*. Trabajo fin de grado. Universidad complutense, 2016.

PESTMAN, R.; CHEN, W.; HENSEN, E. “Insight into the rate-determining step and active sites in the fischer-tropsch reaction over cobalt catalysts”. *ACS Catalysis*, v. 9, n. 5, p. 4189–4195, 2019.

PHAAHLAMOHAKA, T. N. *et al.* “A sinter resistant Co Fischer-Tropsch catalyst promoted with Ru and supported on titania encapsulated by mesoporous sílica”. *Applied Catalysis A, General*, v. 552, p. 129–137, 2018.

PURWANINGSIH, H. *et al.* “Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide as template of mesoporous silica mcm-41 from rice husk by sol-gel method”. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, v. 515, n. 1, 2019.

RAMOS, A. L. D. R. *et al.* “Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil”. *Química Nova*, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

RIBEIRO, M. C. *Modelagem e simulação do controle de processos em uma planta de produção de metanol*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal Fluminense, 2017.

ROSU, C. *et al.* “Progress in silica polypeptide composite colloidal hybrids: From silica cores to fuzzy shells”. *Colloid and Polymer Science*, v. 292, n. 5, p. 1009–1040, 2014.

SAIB, A. M.; CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. “Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support”. *Catalysis Today*, v. 71, n. 3–4, p. 395–402, 2002.

SANTOS, R. G. DOS; ALENCAR, A. C. “Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer-Tropsch synthesis: A review”. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019.

SARDAR, N.; KAMIL, M. “Interactions between polyvinylpyrrolidone and cationic gemini/conventional surfactants”. *Chemical Engineering Communications*, v. 200, n. 12, p. 1683–1700, 2013.

SCHANKE, D. *et al.* “Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts”. *Journal of Catalysis*. v. 156, p. 85-95, 1995.

SILVA, J. C. B. *Síntese, caracterização e testes de adsorção do MCM-41 produzida a partir da rota sol-gel*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade federal de alfnas, 2015.

K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity,” *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 57, No. 4, 1985, pp. 603-619.

SIRIKULBODEE, P. *et al.* “Catalytic performance of iron-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis using CO<sub>2</sub> containing syngas”. *Energy Procedia*, v. 138, p. 998–1003, 2017.

SIVAIAH, K.; RUDRAMADEVI, B. H.; BUDDHUDU, S. “Structural, thermal and optical properties of Cu<sup>2+</sup> and Co<sup>2+</sup>: PVP polymer films”. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, v. 48, p. 658–662, 2010.

SMARZARO, J. L. *et al.* “Effect of silica encapsulation on cobalt-based catalysts for Fischer-Tropsch synthesis under different reaction conditions”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021.

STATISTA. “Global demand for lubricants from 2000 to 2020, with a forecast for 2023”. *Statista - The Statistics Portal*, 2021. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/411616/lubricants-demand-worldwide/>>. Acesso em: 09 out 2021.

STATISTA. “Demand outlook for selected oil products worldwide from 2019 to 2045”. *Statista - The Statistics Portal*, 2021. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/282774/global-product-demand-outlook-worldwide/>>. Acesso em: 09 out 2021.

SUBRAMANIAN, V.; CHENG, K.; WANG, Y. “Fundamentally Understanding Fischer-Tropsch Synthesis”. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, p. 107–114, 2018.

TAVASOLI, A. *et al.* “Effects of confinement in carbon nanotubes on the activity, selectivity, and lifetime of Fischer-Tropsch Co/Carbon nanotube catalysts”. *Journal of Chemistry Engineering*, v. 55, p. 2757–2763, 2010.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”. *Quimica Nova*, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

TU, J. *et al.* “Direct conversion of bio-syngas to gasoline fuels over a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C Fischer-Tropsch synthesis catalyst”. *Energy Procedia*, v. 105, p. 82–87, 2017.

VAZQUEZ, N. I. *et al.* “Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol-gel as nanocontainer for future drug delivery applications”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 56, n. 3, p. 139–145, 2017.

VOSOUGHI, V. *et al.* “Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis”. *Fuel Processing Technology*, v. 162, p. 55–65, 2017.

WANG, X. D. *et al.* “Preparation of spherical silica particles by Stöber process with high concentration of tetra-ethyl-orthosilicate”. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 341, n. 1, p. 23–29, 2010.

WESTPHALEN, G. *et al.* “Improvement of C–C Coupling Using SiC as a Support of Cobalt Catalysts in Fischer Tropsch Synthesis”. *Catalysis Letters*, 2021.

WU, S. H.; LIN, H. P. “Synthesis of mesoporous silica nanoparticles”. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 9, p. 3862–3875, 2013.

XIE, R. *et al.* “Controlled preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@porous-SiO<sub>2</sub> nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis”. *Catalysis Letters*, v. 144, n. 3, p. 516–523, 2014.

XIE, R. *et al.* “Core@shell  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{C-m-SiO}_2$  catalysts with inert C modified mesoporous channel for desired middle distillate”. *Applied Catalysis A: General*, v. 492, p. 93–99, 2015.

XIE, R. *et al.* “Solvothermally derived  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{m-SiO}_2$  nanocomposites for Fischer-Tropsch synthesis”. *Catalysis Communications*, v. 12, p. 380–383, 2011.

XIE, Y. *et al.* “Review of research on template methods in preparation of nanomaterials”. *Journal of Nanomaterials*, 2016.

YAHYAZADEH, A. *et al.* "Fischer-Tropsch Synthesis for light olefins from syngas: A review of catalyst development". *Reactions*, v. 2, n. 3, p. 227–257, 2021.

YANG, Y.; VESER, G. “Exploiting the impact of pore diffusion in core@shell nanocatalysts”. *Catalysis Today*, v. 371, p. 69–76, 2021.

YU, X. *et al.* “Fischer-Tropsch synthesis over methyl modified  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  catalysts with low  $\text{CO}_2$  selectivity”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 232, p. 420–428, 2018.

ZANOTELI, K.; FREITAS, J. C. C.; SILVA, P. R. N. DA. “Estudo de catalisadores de níquel suportados em cinza de casca de arroz na reforma de metano com dióxido de carbono visando a produção de hidrogênio e gás de síntese”. *Química Nova*, v. 37, n. 10, p. 1657–1662, 2014.

ZENG, B. *et al.* “Studies of cobalt particle size effects on Fischer-Tropsch synthesis over core-shell-structured catalysts”. *ChemCatChem*, v. 100049, p. 3794–3801, 2013.

ZHONG, H.; MIRKOVIC, T.; SCHOLES, G. D. *Comprehensive nanoscience and technology*. v. 5. p. 153–201, 2010.

## APÊNDICE

A deconvolução realizada para o cálculo do grau de redução das amostras, considerando ajuste gaussiano, é mostrada nas Figuras A.1 e A.2. Percebe-se que os picos deconvoluídos se ajustaram bem aos picos experimentais.

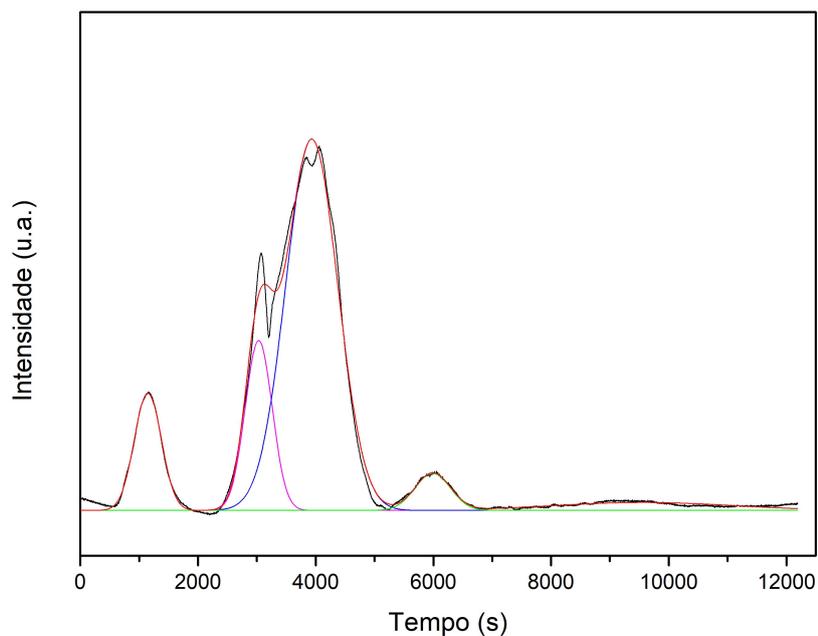


Figura A. 1 – Amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.03CTAB}$

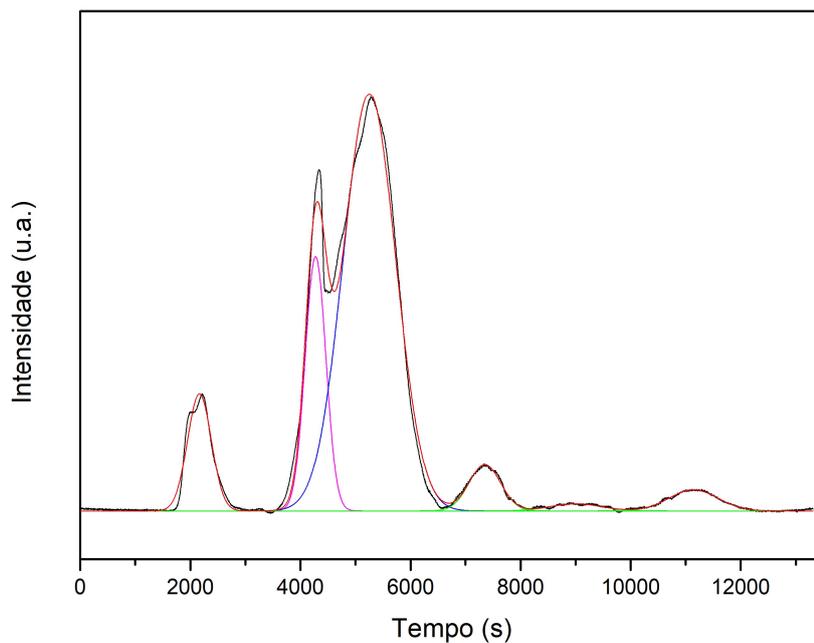


Figura A. 2 – Amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@SiO_2_{0.09CTAB}$

Os cromatogramas dos produtos de cada teste catalítico podem ser visualizados das Figura A.3 a Figura A.5.

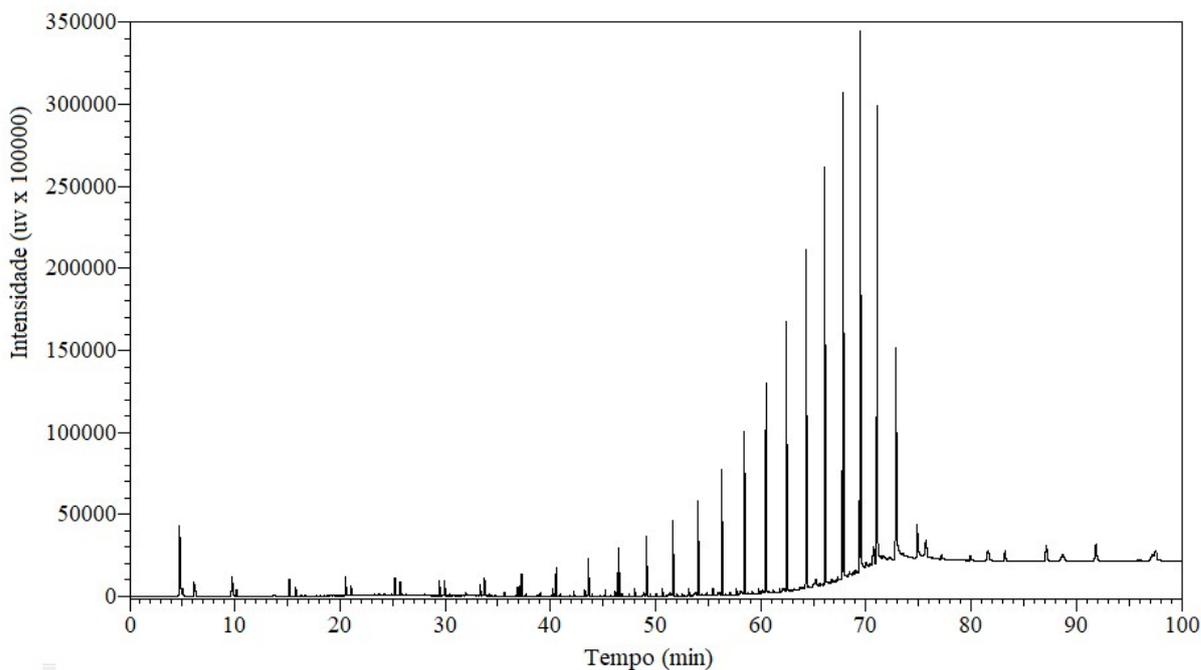


Figura A. 3 – Cromatograma obtido na SFT utilizando o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$

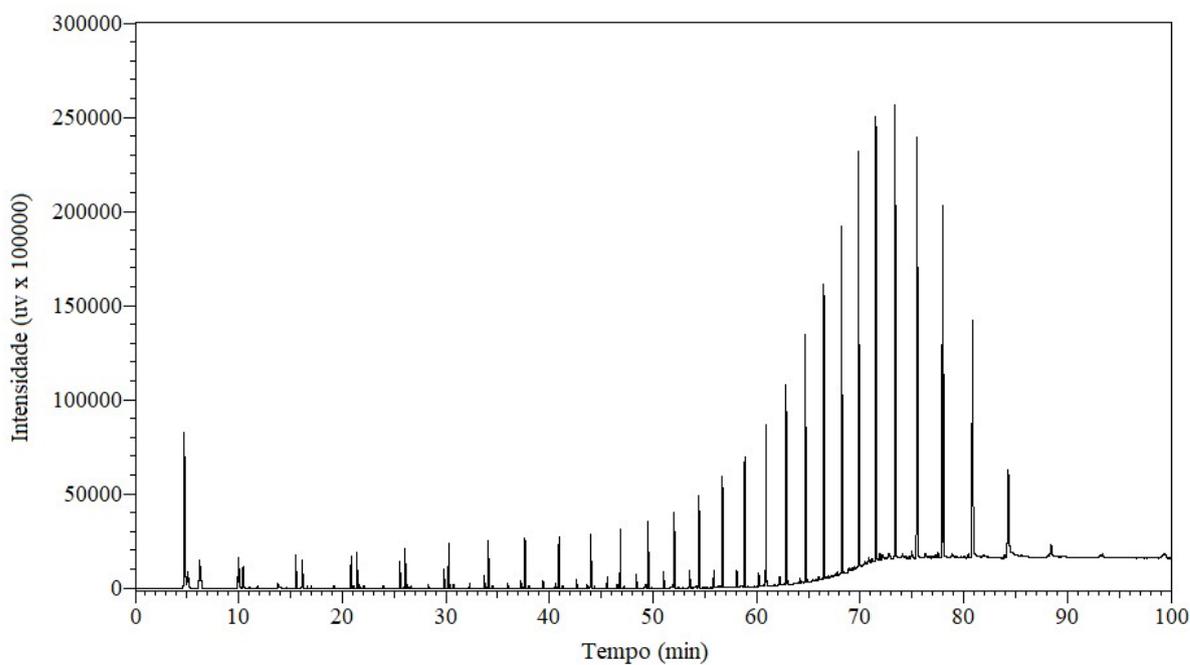


Figura A. 4 - Cromatograma obtido na SFT utilizando o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$

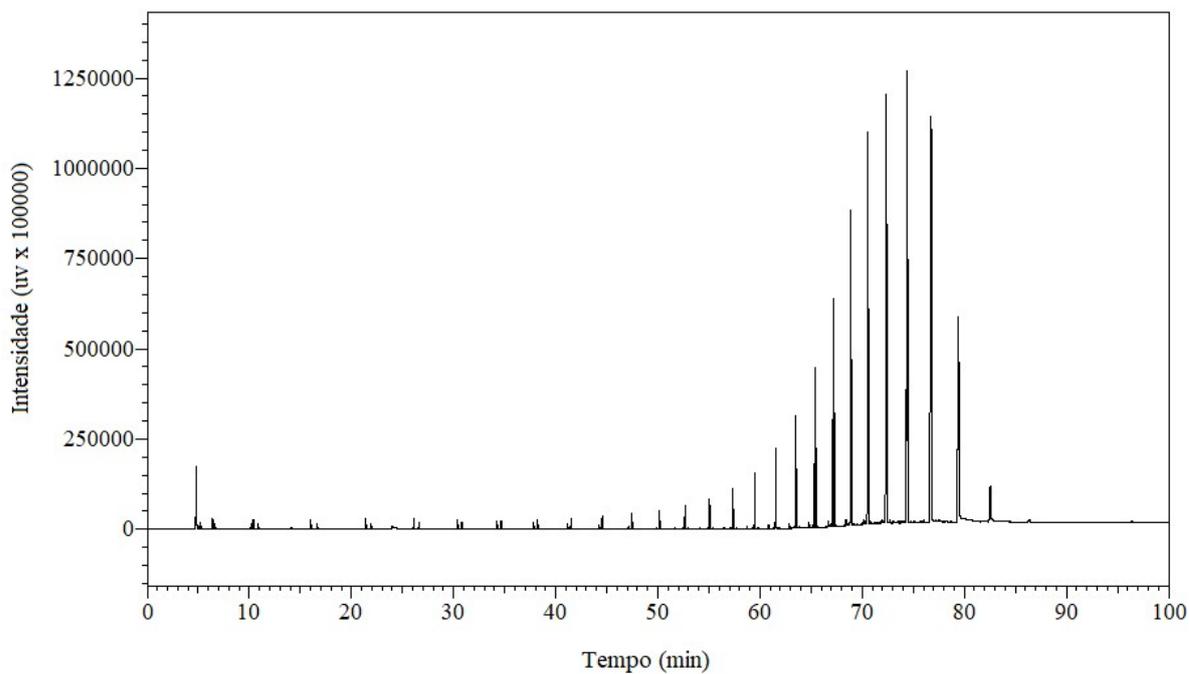


Figura A. 5 - Cromatograma obtido na SFT utilizando o catalisador  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{-0.09\text{CTAB}}$

Os difratogramas dos catalisadores pós-reação podem ser vistos na Figura A.6.

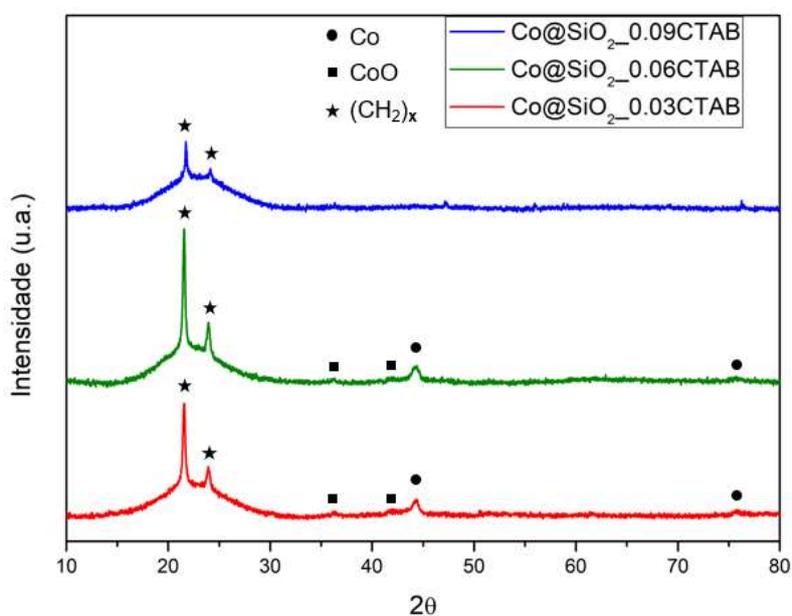


Figura A. 6 - Difratograma dos catalisadores pós-reação

Para as amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  foi identificada a fase cristalina referente ao cobalto metálico, conforme padrão n° 15-0806 (JCPDS), com picos principais em  $2\theta = 44,2^\circ$  e  $75,9^\circ$  referentes aos planos cristalográficos (111) e (220), respectivamente. Além disso, picos de difração fracos em  $2\theta = 36,6^\circ$ ;  $42,5^\circ$ , atribuídos aos planos (111) e (200) do CoO (JCPDS n° 43-1004), também foram observados. No entanto, para a amostra  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.09\text{CTAB}}$  a visualização desses picos não foi possível, o que levanta a necessidade de estudos mais aprofundados, com outras caracterizações, para um melhor entendimento desse resultado.

Ademais, é possível perceber que continua presente em todas as amostras o pico difuso e de baixa intensidade, característico da fase sílica, em torno de  $22^\circ$ . Os novos picos característicos, em  $2\theta = 21,5^\circ$ ;  $23,8^\circ$  foram atribuídos às difrações dos planos (110) e (200), característicos de cera de parafina (JCPDS 40-1995). Nota-se que a intensidade do pico concorda com os resultados de seletividade obtidos nos testes catalíticos, de modo que as amostras com maior produção de hidrocarbonetos pesados apresentaram picos de parafina com maior intensidade no DRX.

O tamanho médio de cristalito das partículas de cobalto metálico nas amostras  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.03\text{CTAB}}$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2_{0.06\text{CTAB}}$  foi de 24 nm. Nota-se que houve um aumento do diâmetro médio de cristalito, o que possivelmente indica que os cristalitos que compõem o núcleo teriam formado um núcleo monocristal na nanopartícula núcleo-casca após a redução e teste catalítico.