



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

MÁRCIA GABRIELY ALVES DA CRUZ

**CATALISADORES BASEADOS EM Fe-C MESOPOROSOS PARA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

FORTALEZA

2017

MÁRCIA GABRIELY ALVES DA CRUZ

CATALISADORES BASEADOS EM FE-C MESOPOROSOS PARA SÍNTESE DE
FISCHER-TROPSCH

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof^a. Dr^a. Alcineia Conceição Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

FORTALEZA
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- A48c Alves da Cruz, Márcia Gabriely.
Catalisadores baseados em Fe-C mesoporosos para síntese de Fischer-Tropsch / Márcia Gabriely
Alves da Cruz. – 2017.
98 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Alcineia Conceição Oliveira.
Coorientação: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes.
1. método de preparação. 2. ferroceno. 3. carbono polimérico. 4. Fe-dopado com nitrogênio. 5. Fischer Tropsch. I. Título.

CDD 660

MÁRCIA GABRIELY ALVES DA CRUZ

CATALISADORES BASEADOS EM Fe-C MESOPOROSOS PARA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.
Área de concentração: Engenharia Química

Aprovada em: 10/02/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a. Dr.^a. Alcineia Conceição Oliveira (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo de Tarso Cavalcante Freire
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof.^a. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Santana
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, antes de tudo, à Deus, principal fonte de força, coragem e inspiração, pelas oportunidades que me foram dadas que possibilitaram a realização desse trabalho.

À minha mãe, Shirlei, principal responsável pela minha formação como pessoa e profissional, pelo seu amor incondicional e dedicação extrema.

Ao meu marido, Bruno, pelo apoio e amor sempre tão necessários e presentes.

À minha família, pela compreensão e torcida que me sempre me estimularam.

Aos professores Alcineia Conceição Oliveira, Josué Mendes Filho e Fabiano Fernandes, pela orientação, paciência, pelas oportunidades dadas e, além de tudo, pelo exemplo profissional.

Aos amigos do laboratório, Davi, Santiago e Sebastião pela amizade incondicional em todos os momentos.

À Ana Paula Oliveira pelas contribuições dadas para este trabalho.

À CAPES e ao departamento de Física, por proporcionarem os meios necessários ao desenvolvimento da pesquisa.

Ao Programa de Áreas Estratégicas da FUNCAP/CAPES pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

Ao CETENE, Central Analítica da Universidade Federal do Ceará, pelas análises de TEM e SEM-EDS.

Ao Prof. Dr. Moisés Bastos Neto, pelo fornecimento do suporte de carbono utilizado no estudo.

“O importante é não parar de questionar.
A curiosidade tem sua própria razão de
existência (...). Nunca perca a
curiosidade. Não pare de se maravilhar.”
Albert Einstein

RESUMO

A proposta deste trabalho é estudar a influência do método de preparação de catalisadores contendo Fe-carbono para a reação de Fischer-Tropsch (SFT). Para este fim, duas séries de sólidos foram preparadas. A primeira série foi composta de Fe contendo carbono pré-tratados em diferentes temperaturas de calcinação. A segunda série de materiais é composta por sólidos obtidos por distintos métodos de preparação. Todos os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão (SEM e TEM), propriedades texturais, composição elementar por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), redução termoprogramada (TPR) e espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS). Os resultados revelaram que os carbetos formados nos sólidos de Fe impregnados em carbono polimérico mesoporoso resultaram em boas propriedades texturais e estruturais. No entanto, estes materiais não foram completamente oxidados durante a reação de SFT, enquanto que a formação de carbetos oriundos da reação de magnetita e/ou ferro metálico resultaram em catalisadores ativos para SFT.

A segunda série de materiais aplicou os métodos de co-precipitação assistida do copolímero com o precursor de ferro (CP), modificação química do ferroceno (CM), sol-gel (SG) e impregnação de ferro sobre o carbono polimérico (IM). O método de preparação SG resultou em uma conversão do gás de síntese de 56% e produtividade de 34 mg hidrocarboneto.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ a 240°C e 20 atm. O método IM gerou um catalisador de Fe/C com sítios ativos bastante expostos, incluindo os sítios redox Fe³⁺ e Fe²⁺ superficiais que possuem excelentes propriedades em SFT. A rota CM possibilitou a formação de nanopartículas de hematita e maguemita sobre o carbono, os quais foram reduzidos *in situ* à magnetita e carbetos de ferro, sendo a última espécie altamente ativa na reação reversa de *shift* (RWGS). A síntese de co-precipitação assistida do copolímero, CP, facilitou a formação de grandes cristais de magnetita, que sofreram sinterização e coqueamento na SFT. Dentre esses métodos, o método SG mostrou desempenho superior aos demais, devido à boa dispersão de Fe bem como à produção das fases magnetita estável e Fe contendo carbono dopado com nitrogênio.

Palavras-chave: método de preparação; ferroceno; carbono polimérico; Fe-dopado com nitrogênio; Fischer Tropsch; magnetita; carbetos de ferro.

ABSTRACT

This work deals with the influence of preparation methods of Fe-containing carbon catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis (SFT). For these purposes, two series of solids were prepared. The first series was the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon pretreated at different calcination temperatures. The second series of materials was the solids prepared by distinct preparation methods. All solids were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microcopies (SEM and TEM), textural properties, elemental composition by X-ray dispersive spectroscopy (EDS), temperature programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was shown that the preexistent carbides phases obtained in the Fe-containing polymeric mesoporous carbons upon using elevated temperatures of calcinations resulted in a solid with good textural and structural properties. However, these materials were not completely reoxidized during the SFT reaction while the formation of carbides through the polymeric carbon reaction with magnetite and/or metallic iron resulted in highly active catalysts for SFT.

The second series of materials applied copolymer assisted co-precipitation of iron precursor (CP), chemical modification of ferrocene (CM), sol-gel (SG) and wetness impregnation of iron on polymeric carbon (IM) methods. SG method solid resulted in a conversion of syngas up to 56% and productivity of $34 \text{ mg}_{\text{hydrocarbon}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at 240°C and 20 atm. IM gave a Fe/C based catalyst with the highest exposure of active sites, including surface Fe^{3+} and Fe^{2+} redox sites with great properties in SFT. CM route enabled the formation of hematite and maghemite nanoparticles on carbon, which were reduced *in situ* to magnetite and iron carbides, the latter being the most active for the water-gas-shift reaction (RWGS) reaction. It was found that copolymer assisted CP facilitated the production of large crystals of magnetite, which suffered sintering and coking in SFT. Among these methods, SG proved to have superior performance due to the good dispersion of Fe, stable magnetite as well as iron carbide and Fe-doped nitrogen carbon phases production.

Keywords: preparation method; ferrocene; polymeric carbon; Fe-doped nitrogen; Fischer Tropsch; magnetite; iron carbides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos principais problemas associados à desativação durante SFT com catalisadores baseados em ferro (adaptado de DE SMIT, 2008).....	21
Figura 2 – Fluxograma da síntese de catalisador de Fe impregnado em C (CP = carbono polimérico).....	26
Figura 3 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método sol-gel.....	27
Figura 4 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de modificação química.	27
Figura 5 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de co-precipitação	28
Figura 6 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de impregnação úmida .	29
Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de reação utilizado em laboratório.	31
Figura 8 – Difractogramas obtidos para as amostras contendo Fe impregnadas em carbono mesoporoso polimérico.....	34
Figura 9 – Espectros Raman das amostras obtidas em diferentes (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700. Os gráficos incluem os espectros em regiões de alta frequência.	36
Figura 10 – Imagens de SEM dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700. Os espectros de EDS estão incluídos nas respectivas amostras.	38
Figura 11 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP500 em diferentes magnificações (a) 20 nm (b) 10 nm e (c) 5 nm.....	40
Figura 12 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP600 em diferentes magnificações (a) 50 nm (b) 10 nm e (c) 10 nm.....	42
Figura 13 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP700 em diferentes magnificações: (a) 50 nm (b) 20 nm e (c) 5 nm.....	43
Figura 14 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para o suporte de carbono ativado.....	46
Figura 15 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as amostras (a) FeCP500, (b) FeCP600 e (c) FeCP700; (d) distribuição do tamanho de poros dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso.....	48

Figura 16 – Espectro Fe 2p obtido por XPS dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso.	50
Figura 17 – Distribuição de produtos e conversão após 6h de reação utilizando os catalisadores de Fe impregnados em C: (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700.	54
Figura 18 – (a) Difratomogramas de DRX e (b) Espectros Raman dos catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico mesoporosos usados em SFT.	59
Figura 19 – Difratomogramas das amostras obtidas por distintas rotas sintéticas: FeC CM (modificação química do ferroceno); FeC CP (co-precipitação); FeC SG (sol-gel) e FeC IM (impregnação úmida).	62
Figura 20 – Espectros Raman das amostras obtidas por distintos métodos de preparação: (a) em baixa e (b) alta frequências.	65
Figura 21 – Imagens de SEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação: (a) FeC SG, (b) FeC CM, (c) FeC CP e (d) FeC IM.	69
Figura 22 – Imagens de TEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação FeC SG e FeC CP. À esquerda tem-se a imagem em baixa magnificação enquanto que à direita se tem aquela em alta magnificação.	71
Figura 23 – Imagens de TEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação FeC CM e FeC IM. A esquerda tem-se a imagem em baixa magnificação enquanto que a esquerda se tem aquelas em alta magnificação.	73
Figura 24 – Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos sólidos obtidos por diferentes métodos de síntese: (a) FeC CP; (b) FeC SG; (c) FeC CM e (d) FeC IM.	75
Figura 25 – (a) Espectro dos níveis energéticos do ferro e (b) C obtido através das medidas de XPS para os sólidos obtidos por distintos métodos de preparação.	79
Figura 26 – Perfis de TPR das Amostras obtidas por distintos métodos de preparação.	81
Figura 27 – Distribuição de produtos e conversão após 6h de reação utilizando os catalisadores de Fe impregnados em C: (a) FeC IM; (b) FeC SG e (c) FeC CM.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição elementar dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso por EDS.	39
Tabela 2 – Propriedades texturais dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso polimérico. Área superficial determinada pelo método BET (S_g); tamanho de poros pelo método BJH (D_p); volume de poros calculado em $P/P_0 = 0,99$ (V_p) e volume de microporos obtido por t-plot (V_{micro}).....	49
Tabela 3 – Composição superficial obtida por XPS dos sólidos de Fe impregnado em carbono polimérico.	50
Tabela 4 – Redução a temperatura programada (TPR) e consumo de hidrogênio das amostras de catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico.	52
Tabela 5 – Composição superficial obtida através das medidas de EDS das amostras sintetizadas por métodos distintos.	70
Tabela 6 – Propriedades texturais e análise química por ICP-OES dos sólidos obtidas por distintos métodos de preparação. Área superficial determinada pelo método BET (S_g); tamanho de poros pelo método BJH (D_p); volume de poros calculado em $P/P_0 = 0,99$ (V_p) e volume de microporos obtido por t-plot (V_{micro}).....	76
Tabela 7 – Energias de ligação dos níveis energéticos, por XPS, para as amostras obtidas por distintos métodos de preparação. A precisão das medidas é de ± 0.1 eV.	78
Tabela 8 – Temperatura (T), Pressão (P), Conversão (XCO) e distribuição de produtos na reação de SFT sobre os catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico.	96
Tabela 9 – Temperatura (T), Pressão (P), Conversão (XCO) e distribuição de produtos na reação de SFT sobre os catalisadores de Fe obtidos a partir de diferentes métodos de síntese após 6 h de reação.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
WGS	<i>Water gas shift reaction</i>
RWGS	<i>Reverse water-gas shift</i>
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
SG	Método sol-gel
CM	Método de modificação química de íons
CP	Método de co-precipitação
IM	Método de impregnação úmida
DRX	Difração de raios-X
TPR	Redução termoprogramada
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
ICP-OES	Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Indutivamente acoplado
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
θ	Ângulo de difração
X	Conversão catalítica a um dado hidrocarboneto
S	Seletividade catalítica
S_g	Área superficial específica
V_p	Volume de poros
D_p	Diâmetro de poros
t-plot	Método t-plot
Fe	Ferro
Ru	Rutênio
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Mo	Molibdênio
Al_2O_3	Alumina
SiO_2	Sílica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	17
2.1	SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: ASPECTOS GERAIS	17
2.2	CATALISADORES EMPREGADOS EM SFT.....	18
2.3	SUPORTES À BASE DE CARBONO PARA SFT	19
2.4	DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES APLICADOS À SFT	20
2.4.1	<i>Sinterização</i>	21
2.4.2.	<i>Deposição de carbono</i>	22
3	OBJETIVOS	24
3.1	GERAL	24
3.2	ESPECÍFICOS.....	24
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
4.1	PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	25
4.1.1	<i>Série I: Amostras de Fe impregnadas em carbono polimérico mesoporoso</i>	25
4.1.2	<i>Série II: Amostras obtidas por distintos métodos de preparação</i>	26
4.2	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS DOS SÓLIDOS.....	29
4.3	TESTES CATALÍTICOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO – SÉRIE I (AMOSTRAS DE FE IMPREGNADAS EM CARBONO POLIMÉRICO MESOPOROSO) 33	
5.1	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS.....	33
5.1.1	<i>Difração de raio-X (DRX)</i>	33
5.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	35
5.2	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	37
5.2.1	<i>SEM-EDS e TEM das amostras de Fe impregnadas em carbono polimérico</i>	37
5.3	PROPRIEDADES TEXTURAIS E COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL	45
5.3.1	<i>Propriedades texturais obtidas por fisorção de N₂</i>	45
5.3.2	<i>Composição superficial por XPS</i>	49
5.3.3	<i>Redução dos sólidos por TPR</i>	52
5.4	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DOS SÓLIDOS NA SFT ...	53

5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES USADOS	57
5.6	CONCLUSÃO	60
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO – SÉRIE II (AMOSTRAS OBTIDAS POR DISTINTOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO).....	61
6.1	CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS.....	61
6.1.1	<i>Difração de raio-X (DRX)</i>	61
6.1.2	<i>Espectroscopia Raman</i>	64
6.2	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS	67
6.2.1	<i>SEM-EDS e TEM</i>	67
6.3	PROPRIEDADES TEXTURAIS E COMPOSIÇÃO SUPERFICIAL	73
6.3.1	<i>Propriedades texturais obtidas por fisisorção de N₂</i>	73
6.3.2	<i>Composição superficial por XPS</i>	78
6.3.3	<i>Redução dos sólidos por TPR</i>	80
6.4	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO CATALÍTICO DOS SÓLIDOS NA SFT ...	82
6.5	CONCLUSÃO	86
7	CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS	87
8	PERSPECTIVAS FUTURAS	88
9	PUBLICAÇÕES	89
9.1	ARTIGOS PUBLICADOS.....	89
9.2	TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS	89
10	REFERÊNCIAS.....	90
11	APÊNDICE A – TABELAS DE DADOS DE REAÇÃO DOS CATALISADORES UTILIZADOS.....	96

1 INTRODUÇÃO

A utilização sustentável de recursos naturais tem dado origem a uma rigorosa demanda para o uso de fontes limpas e renováveis de energia. Nesse sentido, a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) pode ser uma tecnologia chave que possibilita superar estes desafios, devido ao fato de a SFT atender aos requisitos de conversão de carvão, biomassa e gás natural em produtos químicos básicos e combustíveis líquidos.

Dentro deste contexto, os elementos pertencentes ao grupo do ferro (Fe, Ru), além de Co, Ni e Mo são reconhecidos como centros ativos e seletivos na reação de Fischer-Tropsch. No entanto, os principais empecilhos relacionados ao uso das referidas espécies ativas no estado metálico são a desativação, por transformação da fase ativa, formação de coque e sinterização. Particularmente, o Fe tem limitada adsorção ao CO, quando presente em determinadas fases, apesar de intensificar a resistência do catalisador ao coqueamento e melhorar a estabilidade catalítica. Assim, Fe suportado em Al_2O_3 , SiO_2 , zeólitas, argilas, carbono, dentre outros, tem-se mostrado eficiente para SFT. Outro aspecto está relacionado ao fato de que carbetos são gerados *in situ*, oriundos da interação de Fe com hidrocarbonetos, promovendo a degradação da fase ativa. Há evidências de que os carbetos também podem ser fases ativas para a reação.

Outras linhas de investigação mostraram que a adição de promotores, tais como K, Mg, La ou Ce, ao suporte contendo carbono melhorou consideravelmente a estabilidade catalítica de compostos Fe-C em SFT. Este resultado pode ser atribuído às propriedades redox do Fe, que foram decisivas para o desempenho do sólido na reação. Embora haja vantagens no uso do carbono como suporte, a baixa seletividade dos sólidos ainda é empecilho à SFT.

Neste sentido, este trabalho visa ao desenvolvimento de catalisadores Fe-C heterogêneos para a síntese de Fischer-Tropsch. Como estratégia para evitar a desativação dos sólidos, as fases de óxido de ferro nanométricas e os carbetos de ferro foram gerados *ex-situ* para aplicação em SFT. Pretendeu-se investigar a influência de quatro métodos de preparação distintos para a formação das fases ativas a fim de elucidar o papel dos carbetos de ferro na reação. Catalisadores tradicionais contendo Fe impregnado em carbono polimérico mesoporoso também foram preparados por impregnação úmida a fim de investigar o efeito da temperatura de calcinação sobre a produção dos carbetos de ferro.

Assim, nos capítulos 1, 2 e 3, o prefácio introdutório, a fundamentação teórica e os objetivos que norteiam os temas envolvidos são estudados. O capítulo 4 dedica-se ao procedimento experimental utilizado para a preparação das duas séries de sólidos obtidas, as caracterizações e aplicações catalíticas dos sólidos na reação de SFT. Os capítulos 5 e 6 tratam dos resultados e discussão, descrevendo as caracterizações e justificando o desempenho catalítico das duas séries de sólidos estudadas separadamente. Finalizando, o capítulo 7, 8, 9 e 10 pautam respectivamente as principais conclusões obtidas, as perspectivas e publicações resultantes do trabalho e os referenciais teóricos utilizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Síntese de Fischer-Tropsch: aspectos gerais

As atuais e mais severas regulações ambientais quanto à emissão de poluentes na atmosfera, bem como a queda na disponibilidade das fontes de energias não renováveis revigoram o interesse pela busca de fontes energéticas alternativas que supram a necessidade de se obter energia limpa. Além disso, a elevação da demanda energética mundial é incontestável. Dessa forma, é primordial que o atendimento dessas necessidades se dê de forma sustentável, o que torna necessária a busca de combustíveis cuja produção incorpore as vantagens técnicas e econômicas à obediência às novas e mais rigorosas leis ambientais.

Nesse panorama, os biocombustíveis e os combustíveis sintéticos vêm ganhando mais atenção do mercado por cumprirem os requisitos necessários quanto à sustentabilidade e pela sua possibilidade de suprir a demanda energética. Uma das fontes de obtenção desses produtos é a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), que torna possível a obtenção de combustíveis e outros derivados químicos de alto valor agregado a partir de fontes variadas, tais como gás natural, carvão mineral e biomassa. A depender da matéria-prima, a tecnologia utilizada chama-se de *gas-to-liquid* (GTL), *coal-to-liquid* (CTL) e *biomass-to-liquid* (BTL), respectivamente.

Apesar de o gás natural e o carvão mineral serem igualmente fósseis, sua produção pode superar a de petróleo cru em 1,5 a 25 vezes (DRY, 2002). Por outro lado, a maioria das fontes de gás natural encontra-se em áreas distantes dos mercados consumidores, o que dificulta o seu transporte e torna a sua conversão a alternativa mais viável para o aproveitamento econômico da reserva.

Por sua vez, o uso da biomassa apresenta possibilita a conversão de um resíduo de um processo em matéria-prima de um outro seguinte. Essa biomassa pode ser advinda dos mais variados ramos da indústria, tais como agrícola e florestal, apresentando também a versatilidade da gama de produtos obtidos a partir das características específicas de cada uma delas.

A SFT baseia-se na conversão catalítica de gás de síntese em hidrocarbonetos de elevado peso molecular (reação I), tendo como reação principal:



Outras reações secundárias podem ocorrer durante o processo tal como a reação reversa de shift (RWGS):



A SFT foi descoberta na Alemanha durante os anos 1920 pelos pesquisadores que a utilizavam como alternativa para obtenção de combustíveis, dada a escassez de petróleo no território, sendo ainda opção para o uso do carvão, matéria-prima abundante na época. Passou a ser utilizada em escala industrial na Alemanha nazista como fonte de energia para os motores da máquina bélica germânica, durante a 2ª guerra mundial (STEYNBERG; DRY, 2004) e, apesar de ter a sua produção diminuída durante os anos 1950 pela expansão da indústria petrolífera, a SFT volta ao escopo energético mundial a partir dos anos 1970, com a crise do petróleo, desenvolvendo-se mais especificamente na África do Sul, por conta das sanções sofridas pelo país (DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008).

As pesquisas nesse ramo buscam otimizar os processos existentes quanto aos aspectos técnicos e econômicos, sendo tais melhorias focadas, principalmente, no desenvolvimento dos catalisadores, pelo fato de os modelos de reatores utilizados no processo já estarem suficientemente otimizados. O desenvolvimento de catalisadores menos suscetíveis a desativação, com maior tempo de vida útil e melhor desempenho é comumente o escopo dos estudos relacionados a esses catalisadores.

2.2 Catalisadores empregados em SFT

A literatura mostra que catalisadores baseados em Fe, Co, Ni, Mo e Ru possuem excelente propriedades catalíticas na reação SFT (CHERNYAK et al., 2016; DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008). Considerando a versatilidade e o baixo custo, os catalisadores baseados em óxido de ferro são usados tradicionalmente devido ao seu considerável potencial redox e excelentes propriedades físico-químicas, de modo que estes materiais sejam promissores na síntese SFT (DLAMINI; COVILLE; SCURRELL, 2015; QIN et al., 2009).

Em escala industrial, ferro e cobalto são os metais mais comumente utilizados devido ao seu baixo custo em comparação a outros também ativos para a reação, como rutênio e níquel (ELISEEV, 2010). Outros metais como Ru, Mo e Ni também foram amplamente estudados na reação de Fischer-Tropsch, porém a desativação rápida desses catalisadores impediu o seu uso em aplicações industriais (BUKUR; TODIC;

ELBASHIR, 2015; CHENG et al., 2010; KARIMI et al., 2010). Além da vantagem econômica de Fe, esse metal possui atividade considerável para a síntese e também boa seletividade para cadeias longas de hidrocarbonetos (ANDERSON et al., 1959).

Além do próprio metal, óxidos e carbetos de também são fases ativas para catalisadores à base de metais. Óxidos e carbetos de ferro, por exemplo, apresentam atividade para reação de SFT. Os primeiros têm suas características extensivamente avaliadas ao longo dos anos de estudo da síntese, enquanto que para os segundos só recentemente se voltou a atenção, observando-se algumas vantagens dos carbetos em relação aos óxidos, como a resistência à desativação e ao envenenamento com enxofre, por vezes presente no gás de síntese a depender da sua fonte de obtenção (HALLAC et al., 2015; JACOBS; DAVIS, 2010; YANG et al., 2014) Esses compostos podem ser sintetizados como fase ativa do catalisador bem como obtidos *in situ* durante a reação, sendo tidos como fase ativa ou subproduto da reação, a depender da sua origem (MAZZUCCO et al., 2014; STEYNBERG; DRY, 2004).

Como fase ativa, o carbeto de ferro pode ter sua presença no sólido atestada a partir de técnicas de caracterização físico-químicas apropriadas (DE SMIT et al., 2010b; MAZZUCCO et al., 2014) e sua obtenção é tida como necessária para SFT (OYAMA, 1996). Sendo obtido como subproduto, o carbeto é produzido *in situ* a partir de um precursor do catalisador, a depender das condições de reação (KANG et al., 2013; PENDYALA et al., 2014; XU et al., 2014). Assim, a presença dos carbetos em alguns catalisadores relaciona-se com o desempenho catalítico dos mesmos.

2.3 Suportes à base de carbono para SFT

O desenvolvimento do processo petroquímico SFT passa por importantes transformações tecnológicas e científicas como a preparação e caracterização de catalisadores, melhoramento das variáveis do processo, escalonamento e industrialização do processo catalítico (DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008; OYAMA, 1996). Além disso, a alta eficiência de suportes baseados em carbono para ancorar os metais ativos de transição vem sendo amplamente divulgada (CRUZ et al., 2015; XIONG et al., 2010). Assim, suportes como os nanotubos de carbono, grafite, carbono mesoporoso, carvão ativado, esferas de carbono, dentre outros têm sido estudados (BENGOA et al., 2007; CRUZ et al., 2015; DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008; XIONG et al., 2010). O uso desses suportes deve-se a sua porosidade, funcionalidade da superfície e alta resistência à formação de coque (DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008; XIONG et al., 2010).

Especificamente, os materiais de carbono contendo ferro preparados por métodos simples, tem atraído atenção como catalisadores para SFT devido à topologia estrutural e funcionalidades da superfície formada por grupos carboxílicos, hidroxila e alcoxi, os quais são capazes de se ligar ao ferro ou promover uma alta dispersão dos metais (BENGOA et al., 2007). Tais propriedades são uma das principais razões pelas quais os catalisadores Fe-C possuam uma alta atividade catalítica em relação ao ferro disperso em outros materiais. Porém, o desenvolvimento de métodos de preparação econômicos para obtenção de catalisadores de carbono contendo ferro permanece um desafio, visto que não se conseguiu sólidos altamente ativos e estáveis para a reação. Até o momento presente, estes sólidos têm tido uma limitada aplicabilidade em sistemas em larga escala para síntese SFT devido a desativação por transformação de fase por oxidação durante a reação, produzindo óxidos de ferro.

O problema anteriormente mencionado conduz à necessidade do desenvolvimento de compostos de Fe/carbono, que podem ser sintetizados através de rotas hidrotérmicas, co-precipitação, micro-ondas, impregnação úmida e solvotérmicas (DE SMIT; WECKHUYSSEN, 2008; OYAMA, 1996; XIONG et al., 2010). No entanto, a bibliografia existente não discute as propriedades de carbetos de ferro formados *ex-situ* em SFT, relacionando-as ao método de preparação, o que tem limitado muito os avanços de materiais de carbono contendo ferro estáveis, ativos e seletivos na síntese Fischer-Tropsch.

Diferentes métodos de síntese requerem abordagens diversas referentes ao controle da estrutura de carbono contendo ferro para produzir variados tipos de fase durante a síntese. Portanto, é necessário elucidar o impacto do método de preparação sobre as propriedades físico-químicas de materiais de carbono contendo ferro aplicado a reação FTS a partir de técnicas de caracterização para provar a estrutura, textura e morfologia dos catalisadores baseados em ferro.

2.4 Desativação dos catalisadores aplicados à SFT

De acordo com De Smit e colaboradores (DE SMIT, 2008), durante a reação de SFT, os catalisadores baseados em óxido de ferro têm como fase inicial a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que interage com CO e H₂, via redução ou carburização, conduzindo a formação de carbetos ($\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, $\chi\text{-Fe}_3\text{C}_2$), ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) e magnetita (Fe₃O₄). Neste ínterim, ocorre a reação de Fischer-Tropsch (SFT), gerando hidrocarbonetos valiosos, água e dióxido de carbono, conforme mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada..**

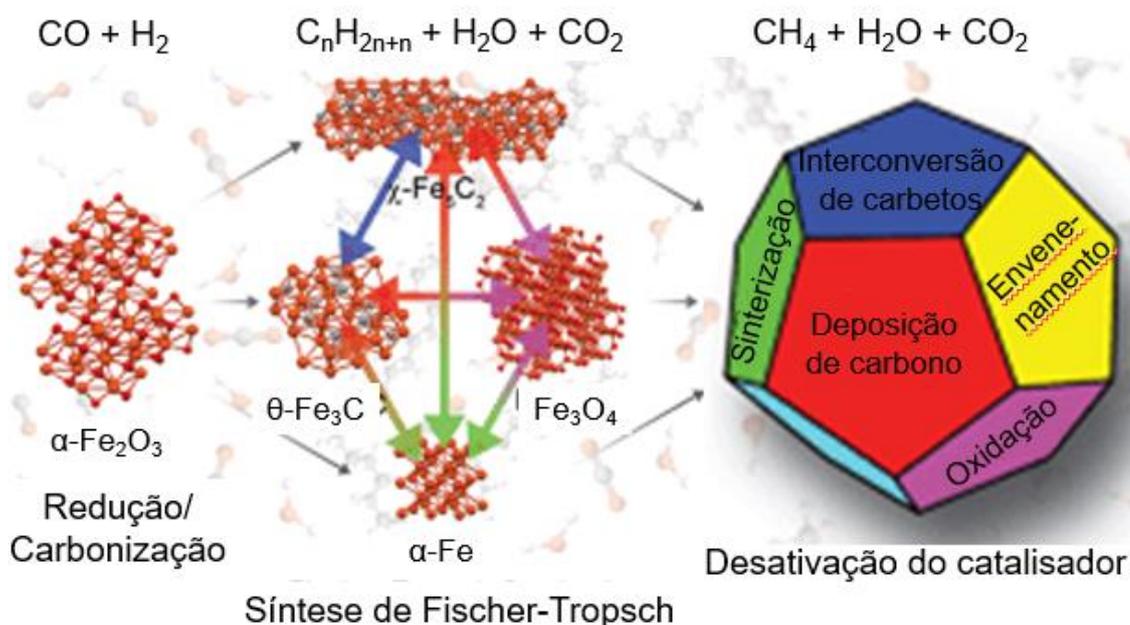


Figura 1 – Representação esquemática dos principais problemas associados à desativação durante SFT com catalisadores baseados em ferro (adaptado de DE SMIT, 2008).

No entanto, os processos de oxidação e sinterização da fase ativa durante a reação, a interconversão dos carbetos, o possível envenenamento do catalisador por outras espécies químicas e a deposição de carbono são as principais causas de desativação dos catalisadores durante SFT.

Destacam-se os processos de sinterização e deposição de carbono, os quais ocorrem com maior frequência sobre catalisadores baseados em óxidos de ferro em SFT.

2.4.1 Sinterização

Apesar de a sinterização ser conhecidamente um processo térmico que comumente se dá em temperaturas consideradas elevadas, é um fenômeno complicado quando se trata de catalisadores suportados. Nesse caso, leva-se em consideração diversos fatores como a natureza química e a morfologia do suporte bem como a natureza dos gases presentes

A sinterização envolve todos os processos dependentes da temperatura que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores, portanto, à diminuição de área específica e do desempenho na referida reação pela diminuição na quantidade de sítios ativos disponíveis (FIGUEREDO, 1989). Diferentes mecanismos podem estar envolvidos no processo, como o efeito da fase de vapor ou a forte interação metal-suporte (SMSI) (SATTERFIELD, 1996).

No tocante a catalisadores baseados em óxido de Fe aplicados a SFT, a sinterização das partículas do metal durante a reação levando à oclusão dos poros do suporte é o principal entrave a vida útil do catalisador.

2.4.2. Deposição de carbono

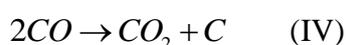
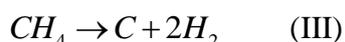
Os depósitos carbonáceos formados durante a reação conduzem à obstrução dos poros do sólido e conseqüentemente levam à destruição do catalisador (PENDYALA et al., 2014). Os depósitos de carbono são designados genericamente por coque e incluem um conjunto de substâncias carbonáceas de estruturas diversas que abrangem as altamente cristalinas (grafite) às praticamente amorfas, de origem catalítica ou pirolítica (LE PAGE, 1978; SATTERFIELD, 1996). Inserem-se nesta definição materiais cuja formação não é catalisada como fuligem e alcatrões que surgem em fase gasosa como consequência de reações em cadeia de radicais livres e que podem se acumular sobre qualquer sólido (SATTERFIELD, 1996). Por outro lado, a adsorção em superfícies não catalíticas dos precursores formados na fase gasosa originará eventualmente carbono de superfície, cuja estrutura é mais orientada que a fuligem.

O carbono catalítico resulta da ação catalítica de certas superfícies, como as metálicas e as que possuem certos centros ativos ácidos, como os catalisadores de craqueamento. Em temperaturas elevadas nas quais a reação é conduzida, o coqueamento resulta de reações em fase gasosa que passam por intermediários à base de carbono que se condensam na superfície e o coque em fase gasosa pode ser acumulado no catalisador, particularmente se em presença de hidrocarbonetos mais leves (BARTHOLOMEW, 2001).

A termodinâmica sugere a operação de SFT em temperaturas elevadas e razão CO/H₂ muito acima da unidade para evitar regiões com um potencial termodinâmico para a formação de coque (BUKUR; TODIC; ELBASHIR, 2015). No entanto, do ponto de vista industrial, é desejável que o processo de SFT ocorra a temperaturas mais baixas e com CO/H₂ igual à unidade. Grandes esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de catalisadores para este processo, que incorporam a inibição cinética de formação de coque em condições onde a deposição é termodinamicamente favorável. Embora os catalisadores contendo promotores que têm sido relatados sejam menos sensíveis a formação de carbono, o catalisador a base de Fe é ainda preferível em SFT, devido ao seu custo muito menor em relação aos demais catalisadores. Vários métodos têm sido propostos para reduzir a formação de carbono sobre catalisadores de Fe, a

passivação de enxofre, os promotores de metal alcalino ou alcalino-terrosos e a utilização de solução sólida de contendo Fe são alguns exemplos (BUKUR; TODIC; ELBASHIR, 2015).

As duas formas possíveis de deposição de carbono na superfície do catalisador em SFT consistem nas rotas: reação de Boudouard (reação III) e reações paralelas (reação IV). Estes depósitos compreendem formas de carbono que seriam as responsáveis pela degradação do CO, enquanto que outras espécies contribuem para a desativação do catalisador.



Existem formas de minimizar a formação de carbono e, entre elas, encontra-se o controle do tamanho da partícula, visto que esta formação é favorecida em partículas maiores. Outra forma consiste em acelerar a gaseificação de espécies carbonáceas, estudos mostram que suportes básicos provocam um aumento na eficiência da reação de reforma a vapor e um decréscimo significativo na formação de carbono por meio de um favorecimento da gaseificação de espécies de carbono, devido ao aumento da adsorção da água e também por formação de espécies carbonáceas (DE SMIT et al., 2009).

No entanto, o principal problema associado à aplicação de catalisadores SFT continua sendo a transformação de fase dos catalisadores e a deposição de carbono formando espécies poliméricas, pouco reativas, que obstruem os poros do catalisador e reduzem a eficiência do sólido no processo.

O presente trabalho visa avaliar os efeitos da temperatura de calcinação na estrutura, morfologia e atividade catalítica dos catalisadores baseados em Fe-C cujas fases ativas incluam óxidos e carbetos de ferro. Nesse sentido, os precursores dos catalisadores foram preparados com base no método de impregnação úmida, aplicando-se atmosfera inerte, em distintas temperaturas de calcinação. Outra série de sólidos, baseadas em diferentes métodos de preparação tais como sol-gel, modificação química, coprecipitação e impregnação, foi obtida, com vistas a elucidar a influência do método de preparação sobre a produção de carbetos de ferro. A frente de outros métodos de síntese de carbetos, os procedimentos utilizados apresentam como vantagem a simplicidade e o menor custo de processo, uma vez que se utilizam reagentes de fácil acesso e baixo custo.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar e caracterizar materiais à base de Fe-carbono para aplicações na Síntese de Fischer-Tropsch.

3.2 Específicos

- Estudar a influência da temperatura de calcinação das amostras de Fe suportadas em carbono polimérico mesoporoso sobre o desempenho catalítico.
- Investigar a produção de carbetos de ferro, em amostras Fe-carbono preparadas em distintos métodos, com vistas a elucidar a influência do método de preparação sobre a performance catalítica.
- Caracterizar os sólidos obtidos por técnicas físico-químicas apropriadas;
- Investigar o comportamento dos sólidos obtidos como catalisadores em SFT, variando a temperatura e pressão.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Preparação dos sólidos

4.1.1 *Série I: Amostras de Fe impregnadas em carbono polimérico mesoporoso*

A primeira série de sólidos obtidos contendo ferro suportado em carbono mesoporoso polimérico à base de poliestireno foi preparada através do método de impregnação a umidade incipiente. As amostras foram preparadas usando-se um excesso de solução de nitrato férrico nos poros do suporte de carbono, de acordo com procedimento descrito na literatura (CRUZ et al., 2015). Foram utilizados 2,0 g do suporte de carbono disponível comercialmente, nomeado de CP (BLÜCHER, GmbH Erkrath, GermanP25, Degussa) disperso em solução aquosa de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) a fim de se obter uma composição em massa nominal de 50% do precursor de ferro (m/m) suportado no carbono. Em seguida, a mistura foi agitada em rotaevaporador a 60 °C e 100 mmHg, sendo água e compostos voláteis eliminados do sólido. A mistura foi então lavada repetidamente, seguindo para secagem completa e calcinada a 500 °C sob fluxo de nitrogênio. A amostra obtida foi denominada de FeCP500.

Variações na temperatura de calcinação, como 600 e 700 °C, foram empregadas para obtenção de outras fases e os sólidos foram nomeados de FeCP600 e FeCP700. Desta forma, a primeira série de sólidos obtida foi composta pelas amostras FeCP500, FeCP600 e FeCP700.

As temperaturas de calcinação foram determinadas a partir de análise termogravimétrica (TGA), que evidenciou perda de massa referente à mudança de fase a partir de 500 °C.

A **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra o fluxograma do processo para síntese dos sólidos da primeira série.

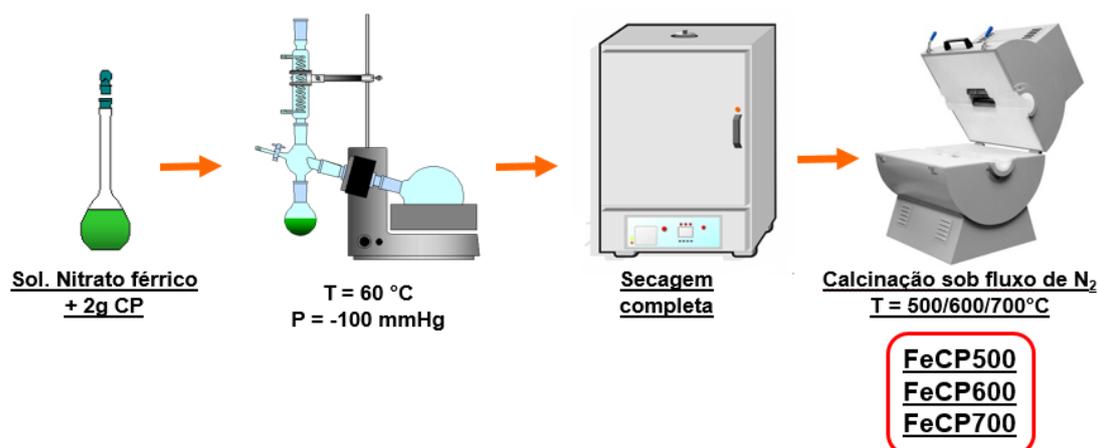


Figura 2 – Fluxograma da síntese de catalisador de Fe impregnado em C (CP = carbono polimérico)

4.1.2 *Série II: Amostras obtidas por distintos métodos de preparação*

A fim de avaliar o efeito do método de preparação sobre as propriedades catalíticas de sólidos a base de Fe-carbono, outra série de sólidos foi sintetizada utilizando as rotas sintéticas sol-gel (SG), modificação química (CM), co-precipitação (CP) e impregnação úmida (IM).

A primeira amostra sintetizada baseou-se no método sol-gel (SG), conforme descrito por Huo e colaboradores (HUO; SONG; CHEN, 2004) com modificações. Cerca de 7,5 g de polivinilpirrolidona (Sigma-Aldrich) foi dissolvida em uma mistura de álcool isopropílico (50% (v/v)), oriundo da Fluka, sob agitação por 10 min, seguido pela adição de 3,0 g do agente precipitante ácido cítrico. A mistura foi agitada durante 20 min. e posteriormente adicionou-se 2,5 g de ferroceno, mantendo-se a agitação por 2h adicionais. Por fim, o material foi submetido ao tratamento hidrotérmico a 180 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ durante 9 h. O sólido obtido foi levado a estufa a 100 °C até secagem completa. Posteriormente o material foi submetido à pirólise à 700 °C com taxa de aquecimento de 5 °C. min.⁻¹ durante 6 h, sob fluxo de nitrogênio e o composto Fe-carbono foi denominado de FeC SG, como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Para fins de comparação, uma amostra que não foi submetida a pirólise foi caracterizada e denominada de não-calcinada FeC SG.

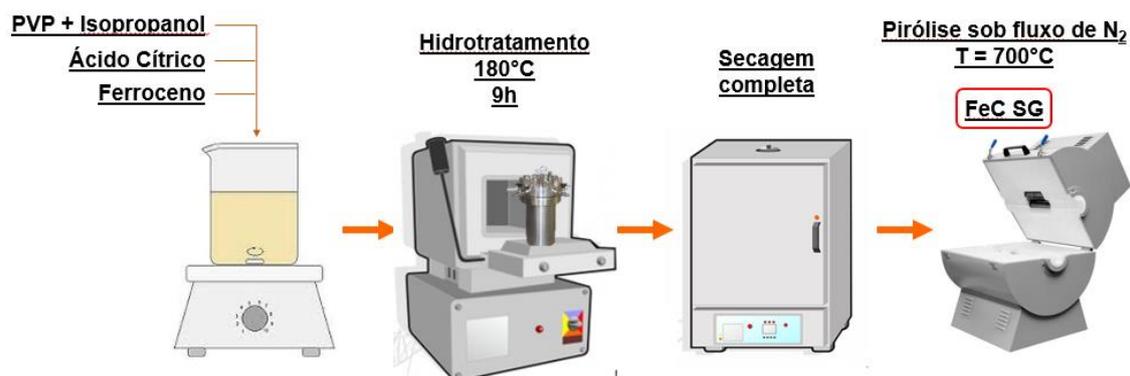


Figura 3 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método sol-gel.

Outra amostra foi preparada, utilizando-se o método de modificação química dos precursores de ferro (CM), baseando-se no trabalho de Bengoa *et al.* (BENGOA *et al.*, 2007). Utilizou-se 15,0 g de ácido para aminobenzóico (Synth) disperso em 30 mL de furfural (Sigma-Aldrich) e 15 mL de Triton X-100 (4-1,1,3,3-tetrametilbutilfenil-polietilenoglicol), oriundo da Sigma-Aldrich, sob agitação vigorosa. Posteriormente, adicionou-se 9,2 g de ácido cítrico à mistura prévia, sob agitação, por 10 min. Em seguida, cerca de 2,5 g de ferroceno foi adicionada à mistura reacional sob agitação mecânica e o sistema foi mantido nesta condição durante 1 h. Passado esse período, a mistura foi seca e o sólido resultante foi submetido à pirólise a 700 °C com taxa de aquecimento de 5 °C. min.⁻¹ durante 6 h, como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** O sólido resultante foi denominado de FeC CM.

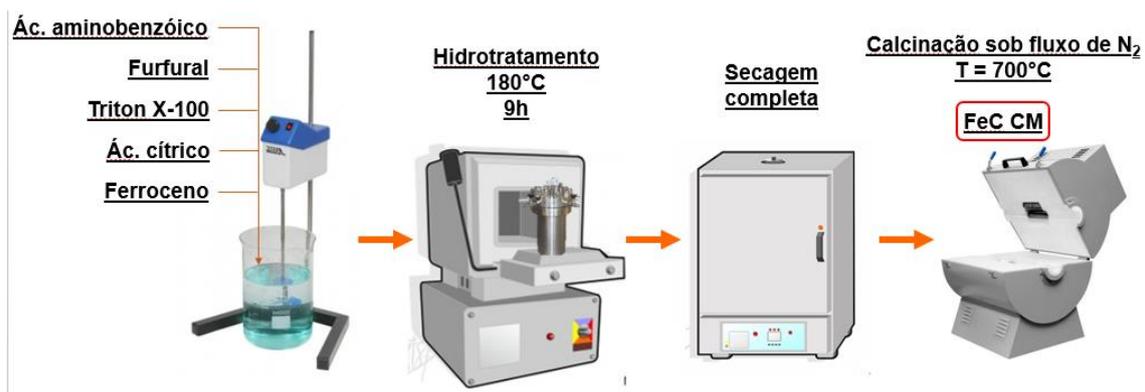


Figura 4 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de modificação química.

A terceira amostra desta série de sólidos foi preparada, seguindo-se a metodologia de co-precipitação (CP) descrita por Ma e colaboradores (MA *et al.*, 2014). O copolímero Pluronic P-123 (Sigma-Aldrich) foi disperso em 60 mL de uma solução

aquosa contendo 20% de ácido clorídrico, para que houvesse a despolimerização do reagente. Em seguida, adicionou-se à solução prévia cerca de 2,5 g de nitrato férrico, juntamente com 3,8 g de ácido cítrico. Nesse momento observou-se a formação de xerogel. A suspensão obtida foi, então, agitada e submetida ao envelhecimento por 5h à temperatura ambiente. Após esta etapa, o material foi submetido ao tratamento hidrotérmico a 50°C durante 5 dias. Decorrido o referido tempo, o precipitado foi seco a 70°C até completa secagem obtendo-se um sólido de coloração castanha. O material resultante foi calcinado por 2 h, à temperatura de 700°C em forno mufla, resultando na amostra FeC CP, como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada. Erro! Fonte de referência não encontrada.**

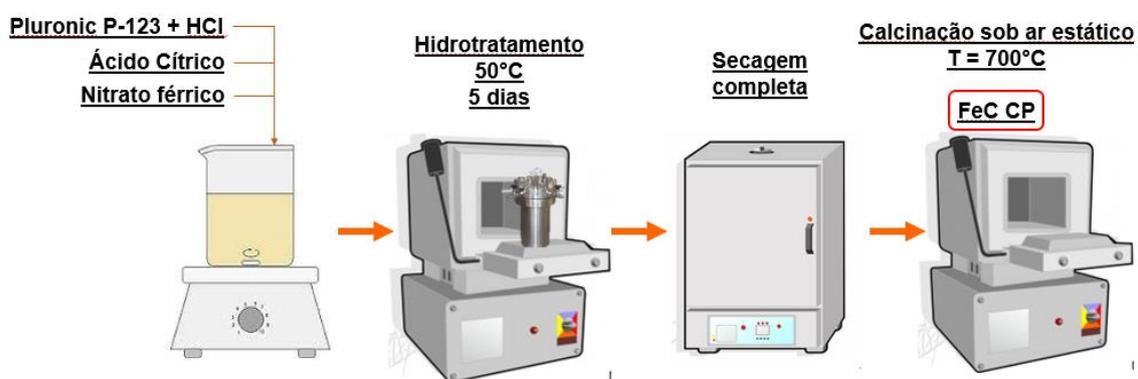


Figura 5 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de co-precipitação

A impregnação úmida de Fe sobre os suportes de carbono polimérico (IM) foi realizada, conforme descrito anteriormente (CRUZ et al., 2017). Utilizou-se para tal fim, uma solução aquosa contendo 10% (m/v) de nitrato férrico para cada 2,0 g do carbono polimérico. Após a preparação, a mistura foi colocada em um evaporador-rotativo por 2 h a 60 °C. Posteriormente, a mistura foi seca e o sólido resultante foi submetido à calcinação a 700 °C, durante 2 h, em um forno mufla. O sólido resultante foi denominado de FeC IM, como exemplificado no fluxograma da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

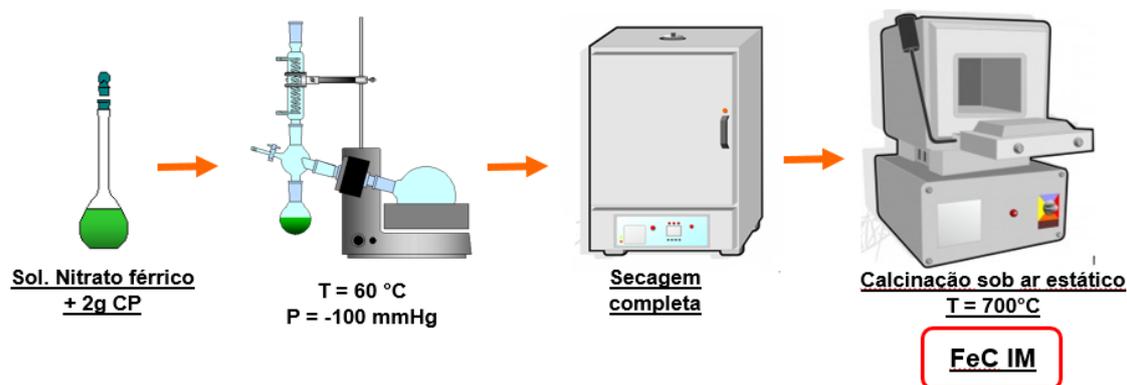


Figura 6 – Fluxograma da síntese de catalisador pelo método de impregnação úmida

4.2 Caracterizações físico-químicas dos sólidos

As fases cristalinas das amostras foram analisadas por difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro PANalytical X'PERT Highscore equipado com irradiação Cu-K α . Os dados foram coletados em ângulos de difração variando entre 5° e 80° com passo de 0,02 e tempo de contagem de 10s por passo a 40 kV e 40 mA. O método de refinamento de Rietveld foi usado para obter informações sobre as fases presentes nos difratogramas. O pico de difração (104) em $2\theta = 34^\circ$ foi utilizado para calcular o tamanho dos cristais, usando a fórmula de Scherrer para FeCP500 e FeCP700. No caso do catalisador FeCP600, o pico de difração (311) em $2\theta = 35.4^\circ$ foi escolhido para determinar o tamanho de partícula. Os difratogramas foram comparados com aqueles da base de dados da *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)* e *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro LabRam com microscópio, ao longo do intervalo de 50 – 2200 cm^{-1} . Uma linha de emissão de laser de 532 nm foi utilizada para excitação espectral. Para cada amostra, 16 espectros de acumulação foram coletados com resolução de 4 cm^{-1} e potência de 10 mW na amostra. O equipamento é acoplado a um microscópio confocal Olympus, e uma lente objetiva de aumento de 100 vezes foi usada simultaneamente para iluminação e coleta de dados.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (SEM-EDS) foram adquiridas em um microscópio TESCAN VEGA XMU com um sistema EDS Bruker QUANTAX acoplado usando 20 kV de voltagem de aceleração. Os sólidos foram previamente preparados com metalização de Au nas amostras.

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um microscópio FEI Tecnai 20 G2 200 kV. Inicialmente, as amostras foram dispersas em etanol, utilizando-se ultrassom, gotejadas sobre uma grade de cobre revestida de carbono e deixadas ao ar, para secagem.

As análises de redução a temperatura programada (H_2 -TPR) dos sólidos foram realizadas com equipamento Micromeritics TPR/TPD 2900. A massa de amostra utilizada foi de 50 mg, sendo levada a um reator tubular de quartzo e aquecida em forno, sob fluxo de argônio à 150°C por uma hora, para eliminar água ou impurezas. A amostra foi então resfriada até 70°C . Em seguida o fluxo de gás de 5% H_2/Ar (ou 2% CO/He) foi colocado no reator, sendo a temperatura linearmente aumentada para 50 até 1000°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A taxa de consumo de H_2 foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD).

As medidas de espectroscopia fotoeletrônica de Raio-X (XPS) foram examinadas por um espectrômetro Physical Electronics PHI 5700 equipado com uma fonte não monocromatizada $Mg\ K\alpha$ focada no tamanho de $720\ \mu\text{m}$. Todas as energias de ligação foram calibradas utilizando-se o pico $C1s$ ($284.8\ \text{eV}$).

As propriedades texturais dos sólidos foram obtidas a partir da técnica de fisorção de N_2 , na qual o material é exposto ao líquido à $-196\ ^\circ\text{C}$ equipamento BelSorp Mini II (Bel Japan INC.) de forma a adsorvê-lo e desorvê-lo a partir da variação gradual da pressão relativa do sistema (P/P_0).

A área superficial específica foi determinada pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET), que advém da derivação da equação de Langmuir para adsorção de gases em multicamadas. Entretanto, o método considera que as forças responsáveis pela formação de multicamadas provocam também a condensação do gás nos poros. Assim, poros pequenos (microporos) são preenchidos com nitrogênio no estado líquido em valores baixos de pressão relativa enquanto meso e macroporos passam pela etapa de formação de multicamadas seguida pela condensação em pressões relativas maiores. A partir dessa avaliação durante as etapas de adsorção e dessorção a T constante, obtém-se as isotermas do material e os dados de área superficial e volume desejados. O processo de condensação explica o fenômeno de histerese nas isotermas, dando informações sobre o formato dos poros a depender do seu perfil.

Os valores de volume de poros e diâmetro médio de poro foram calculados através do método Barret-Joyner-Hallenda (BJH) a partir do ramo de dessorção das isotermas. A escolha de um método complementar para determinação das propriedades se dá pela sua acurácia quando se trata de materiais mesoporosos, por admitir que o esvaziamento dos poros cheios de líquido se dá de forma progressiva com o decréscimo da pressão e por advir da equação de Kelvin, que considera poros cilíndricos e adota uma proporção entre a curvatura do menisco formado no poro e pressão relativa.

4.3 Testes catalíticos na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

Os ensaios catalíticos das amostras foram realizados na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) usando-se um reator Parr semi-batelada de aço inoxidável (500 mL) modelo 4571, com agitação a 800 rpm. A reação foi realizada com 2 g do sólido suspenso em 250 mL de hexadecano, utilizado como solvente. O gás de síntese foi preparado a partir da mistura de H_2 e CO, usando-se controladores de fluxo mássico (Alborg GFC-17) para obtenção da razão CO: H_2 desejada, como mostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** O sólido sofreu ativação *in situ* sob as condições de reação, antes do início da mesma.

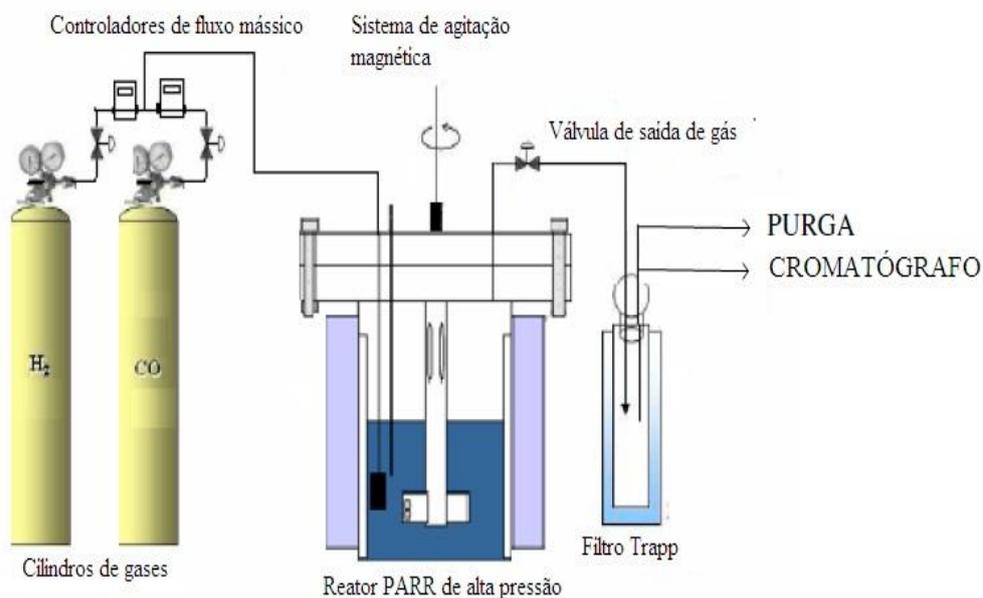


Figura 7 – Diagrama esquemático do sistema de reação utilizado em laboratório.

As reações ocorreram na ausência de limitação externa de transferência de massa, e os sólidos estavam na forma de pó fino, assumindo uma insignificante limitação do efeito da difusão nos poros. Os parâmetros de operação para avaliação catalítica foram

variados entre 20-30 atm de pressão e 240-270°C de temperatura para favorecimento da produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, e razão de alimentação $H_2:CO = 1$ similar àquela obtida a partir do gás natural.

Os produtos líquidos e gasosos foram analisados por cromatografia gasosa em cromatógrafo modelo Thermos Ultra, equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização em chama (FID). Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a um dispositivo de espectroscopia de massa (GC-MS) Shimadzu GCMCP5050.

A conversão do gás de síntese foi obtida pelo balanço de massa de CO. A corrente de saída de produtos foi analisada online, usando-se temperatura programada com coluna capilar Supelco Q-Plot (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 μ m film). A distribuição de produtos foi obtida pelo balanço de massa das espécies de carbono, que levou em conta a conversão do gás de síntese (GALVIS; JONG, 2013) e as frações mássicas das espécies de hidrocarbonetos em ambas as fases. A descrição e análise dos cálculos foram obtidas da literatura (CRUZ et al., 2015). Todas as medidas experimentais foram reproduzidas com erro máximo de $\pm 5\%$ com relação à conversão.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO – SÉRIE I (AMOSTRAS DE Fe IMPREGNADAS EM CARBONO POLIMÉRICO MESOPOROSO)

5.1 Características estruturais

5.1.1 Difração de raio-X (DRX)

Os difratogramas obtidos para as amostras contendo Fe impregnadas em carbono mesoporoso polimérico são mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** O sólido obtido a 500°C, FeCP500, apresenta picos característicos da hematita com reflexões em (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (101) e (220). Em comparação ao padrão obtido na microficha ICSD nº 82137, os picos de difração são típicos de sólidos altamente cristalinos. Além disso, os principais picos em $2\theta = 33.1^\circ$ (104) e 35.6° (110), com espaçamento d de 0.269 e 0.252 nm, correspondem, respectivamente, à estrutura romboédrica da fase α -Fe₂O₃. Essa última fase pertence ao grupo espacial R -3c (CASTRO et al., 2013; FERREIRA; MENDES FILHO; OLIVEIRA, 2015).

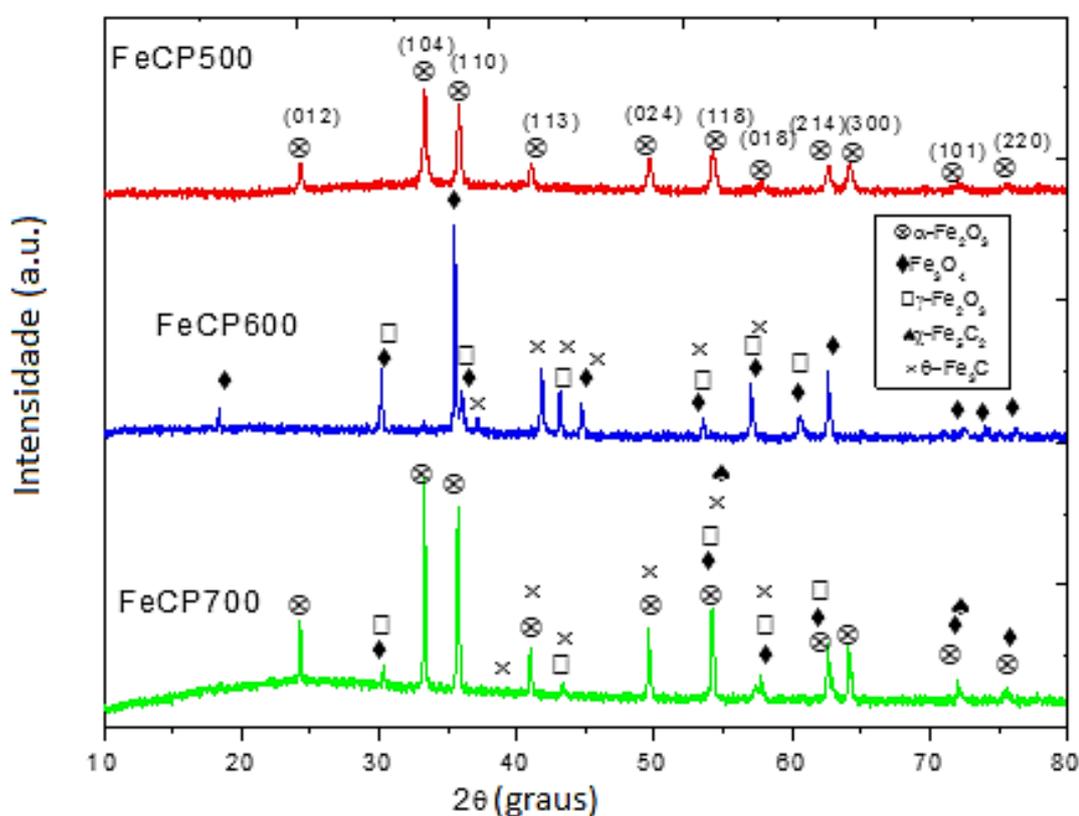


Figura 8 – Difratogramas obtidos para as amostras contendo Fe impregnadas em carbono mesoporoso polimérico.

Em uma temperatura de calcinação mais elevada, como 600 °C para o sólido FeCP600, os difratogramas evidenciaram sólidos mais cristalinos dando origem a novos picos relacionados a magnetita em $2\theta = 30,1^\circ$ (220) e $35,4^\circ$ (311) com $d = 0,296$ e $0,253$ nm, respectivamente. Esses picos podem ser atribuídos às reflexões da estrutura do Fe_3O_4 , em fase cúbica de espinélio, cujo grupo espacial é $Fd3m$ (ICSD 28664) (CASTRO et al., 2012; IBRAHIM et al., 2015). Alguns picos da maguemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que possui a mesma simetria e grupo espacial $P4_332$ (ICSD 87119), podem também ser observados, uma vez que há semelhança entre o padrão da magnetita e o difratograma da amostra FeCP600. A fórmula estrutural da maguemita é $[\text{Fe}^{3+}]_A(\text{Fe}^{3+}_{5/2}\text{Fe}^{2+}_{1/3})_B\text{O}_4$, que difere da magnetita pela presença de vacâncias catiônicas dentro dos sítios B octaédricos (CRUZ et al., 2015). Notadamente, são encontradas também reflexões da cementita $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$, em fase ortorrômbica (ICSD 99020), implicando que há formação de carбето, devido às interações entre o ferro e o carbono polimérico em temperaturas elevadas.

O difratograma da amostra FeCP700 não se assemelha aos observados para FeCP500 e FeCP600. Além da mistura dos óxidos de hematita, maguemita e magnetita, picos pertencentes à cementita ortorrômbica, $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ são também sugeridos em $2\theta = 43,3^\circ$ (101). Além disso, a presença de $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$, evidenciada pelos picos em $2\theta = 49,5^\circ$ (511) e $72,1^\circ$ (413), com $d = 0,182$ e $0,130$ nm, respectivamente, são considerados muito sutis. Esse carбето é avaliado como sendo de estrutura monoclinica, pertencente ao grupo espacial P-1 (ICSD 245334).

Esses resultados sugerem também que a elevadas temperaturas de calcinação, tais como 700 °C, as interações entre espécies de ferro e o suporte de carbono polimérico funcionalizado proporcionam a inserção de pequenas quantidades de carbono na estrutura do óxido de ferro, pela formação dos carbetos supracitados sob fluxo de nitrogênio. Isso implica que existe uma redução parcial das espécies de ferro pelo nitrogênio dando origem aos carbetos com estrutura monoclinica e tetraédrica em temperaturas relativamente altas.

O tamanho de partícula foi estimado pela equação de Scherrer. Comumente, aquecimento a elevadas temperaturas leva ao aumento da cristalinidade dos sólidos, o que pode ser entendido pelo aumento do tamanho de partícula. Assim, FeCP500 tem partículas de aproximadamente 15 nm, enquanto FeCP600 possui 21 nm, sendo que essas

partículas ficam ainda maiores, com 38 nm para FeCP700. O aumento do tamanho do cristal de hematita a elevadas temperaturas provavelmente está relacionado ao já conhecido efeito de sinterização (CASTRO et al., 2012).

5.1.2 *Espectroscopia Raman*

Os espectros Raman, mostrados na Figura 9, confirmam as fases observadas por DRX. O espectro obtido para amostra FeCP500, Figura 9a, em baixa frequência, exhibe linhas de fônon em, aproximadamente, 222, 444, 510, 520 e 620 cm^{-1} pertencentes ao grupo espacial D_{3d}^6 da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ao analisar o espectro em alta frequência, surgem novos modos, especialmente em 1320 cm^{-1} , atribuído à hematita (CASTRO et al., 2013; VARADWAJA; PANIGRAHIB; GHOSE, 2004). Ademais, os modos vibracionais próximos a 1350 e 1580 cm^{-1} são particularmente característicos do carbono presente no suporte, como estruturas do carbono amorfo (banda D) e ordenado (banda G) (DE SOUSA et al., 2012b). Pode-se também observar a presença sutil da banda D' como um ressaltado no espectro próximo a 1614 cm^{-1} , o que sugere a presença de densidade de defeitos na rede do carbono, como aquele presente na estrutura do grafeno (MOUSSA et al., 2014). Entretanto, as bandas do carbono sobrepõem às das hematita, dessa maneira não é possível distinguir as estruturas por essa técnica, sendo possível encontrar as duas fases na superfície do sólido. Dessa maneira, os resultados são coerentes com o que foi observado por DRX.

Quando se aumenta a temperatura de calcinação além de 500 °C, como na amostra FeCP600 da Figura 9b, observa-se o mesmo comportamento para o espectro em baixa frequência. Por outro lado, dois novos modos surgem em aproximadamente 449 e 512 cm^{-1} , que podem ser associados aos modos de vibração da estrutura de espinélio do Fe_3O_4 (O_h^7), que é sobreposta por aqueles da magnetita, em estreita concordância com os padrões de DRX.

Estudos anteriores mostram que a magnetita possui modos em 193, 306, 538 e 668 cm^{-1} (CASTRO et al., 2012, 2013). Similarmente, essas observações são consistentes com o espectro obtido para amostra FeCP600, uma vez que os modos pertencentes a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 tem pouca visibilidade. Isso enfatiza o fato de o espectro desse sólido indicar a presença de traços de espécies de carbono, independente dos modos, em 1347 e 1542 cm^{-1} , que são consistentes com a presença dos carbeto tais como a cementita $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ (MOUSSA et al., 2014; TU et al., 2015).

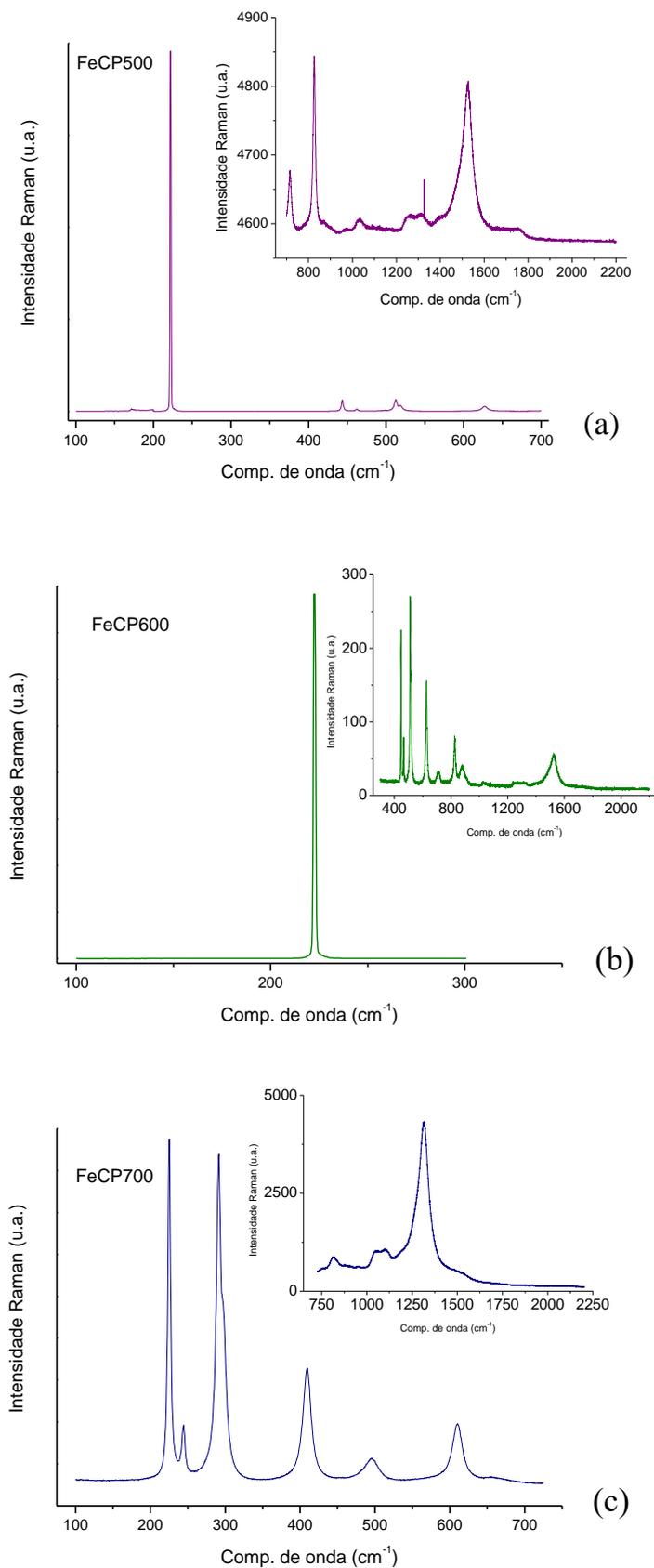


Figura 9 – Espectros Raman das amostras obtidas em diferentes (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700. Os gráficos incluem os espectros em regiões de alta frequência.

Bandas largas são exibidas quando se aumenta a temperatura de calcinação acima de 600 °C, como no espectro da amostra FeCP700 (Figura 9c). A temperatura de calcinação parece exercer certo impacto no desaparecimento da magnetita pela sua reação com o carbono quando a temperatura está acima de 600 °C. Assim, a hematita e a maguemita são predominantemente formadas, e a transformação de fase do ferro e do carbono polimérico pode ter ocorrido para produzir os carbetos. Adicionalmente, em alta frequência, os modos são bastante amplos e não há como determinar a exata distinção das fases entre θ -Fe₃C e χ -Fe₅C₂.

A transformação térmica do carbono e do ferro presentes no sólido sob aquecimento e fluxo de nitrogênio pode ter produzido carbetos nanocristalinos em algumas regiões da superfície (MOUSSA et al., 2014; TU et al., 2015). Entretanto, a determinação exata dessas fases não é possível a partir dessa técnica, visto que estão na região das bandas D e G do carbono, bem como das espécies de ferro.

5.2 Propriedades morfológicas e estruturais

5.2.1 SEM-EDS e TEM das amostras de Fe impregnadas em carbono polimérico

As características morfológicas das amostras obtidas por impregnação úmida de Fe em carbono polimérico foram estudadas através de SEM-EDS e TEM. A Figura 10a mostra a imagem de SEM da amostra FeCP500, que é constituída de placas empilhadas e distribuídas homoganeamente.

Comparando com a imagem da amostra FeCP600, espera-se que as partículas obtidas a 600°C estejam preferencialmente aglomeradas, conforme sugere a imagem em baixa magnificação (Figura 10b). Por outro lado, as partículas têm tamanho variável e não estão bem dispersas na superfície do suporte (presumivelmente o carbono mesoporoso) como se observa na Figura 10b.

Adicionalmente, placas maiores estão presentes na amostra FeCP700 e podem ser atribuídas à elevada temperatura de calcinação do sólido, resultando em tamanhos de partícula maiores (Figura 10c). Pode-se observar também a presença de poros menores (da ordem de 100 nm), na imagem de alta magnificação, como resultado da evolução do gás durante o processo de aquecimento. Tal fato também foi sugerido em outros trabalhos (FERREIRA; MENDES FILHO; OLIVEIRA, 2015; FRYKSTRAND et al., 2014).

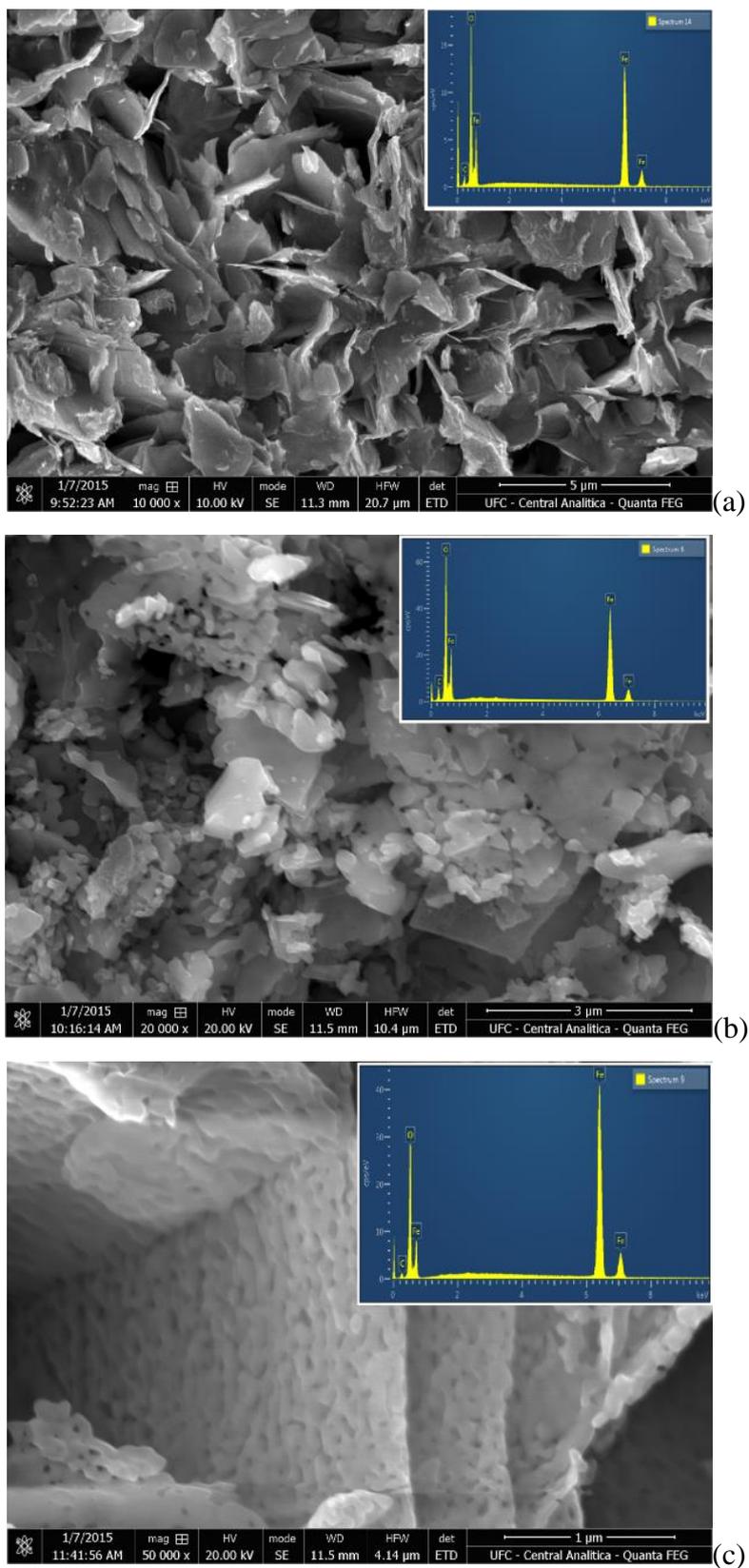


Figura 10 – Imagens de SEM dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700. Os espectros de EDS estão incluídos nas respectivas amostras.

A composição elementar dos sólidos pode também ser obtida através das imagens SEM-EDS, e a composição extraída das análises são mostradas na **Erro! Fonte d e referência não encontrada.** Independente do catalisador, Fe, C e O são encontrados na superfície dos sólidos. Duas regiões distintas de diferentes espécies de ferro podem ser observadas, em alta e baixa energia (gráficos incluídos na Figura 10), indicando a presença de ferro em diferentes estados de oxidação. A análise elementar mostra que a quantidade de Fe presente na superfície é maior que a esperada na composição total do sólido (15%), fato consistente com a quantidade calculada de metal por ICP-OES.

Tabela 1 – Composição elementar dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso por EDS.

Elemento	% massa		
	FeCP500	FeCP600	FeCP700
C	1,47	1,67	6,19
O	8,47	13,89	14,12
Fe	89,56	85,37	79,69

As micrografias oriundas das imagens de TEM da amostra FeCP500 (Figura 11a) mostram um núcleo denso contendo partículas encapsuladas na matriz cinza, pela formação de *clusters*.

Observa-se que o sólido FeCP500 possui relativo ordenamento de nanopartículas esféricas (Figura 11b), as quais se encontram em forma esférica não regular, atribuídas à fase α -Fe₂O₃ com $d = 0.25$ nm (110). Dessa maneira, o tamanho de partículas varia entre 10 e 20 nm e sua largura está na ordem de vários nanômetros. Nota-se também que algumas partículas de maguemita com distâncias interplanares d de 0.20 nm (Figura 11c) coexistem com as espécies de carbono; sendo um resultado consistente com o obtido por DRX. A aglomeração dos cristais de hematita e maguemita também é observada em algumas regiões do sólido, indicando que essas partículas podem estar presentes na superfície do suporte de carbono polimérico. Isso foi confirmado posteriormente através da análise de XPS.

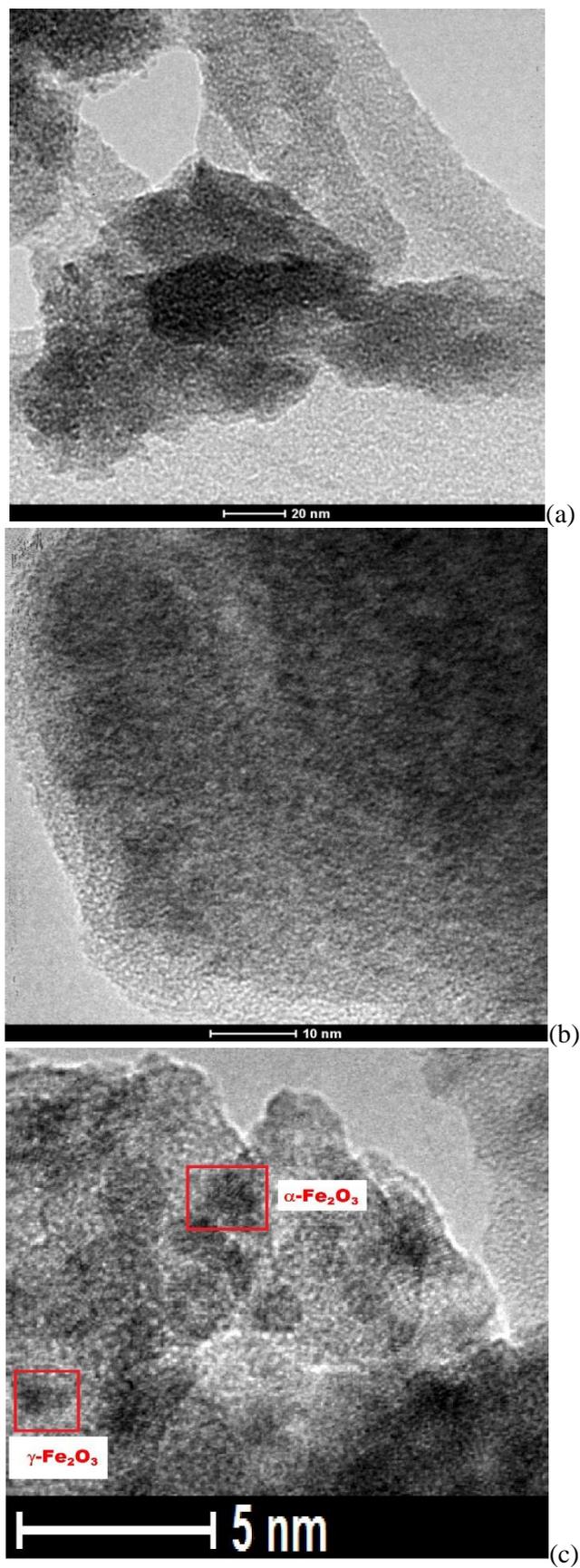
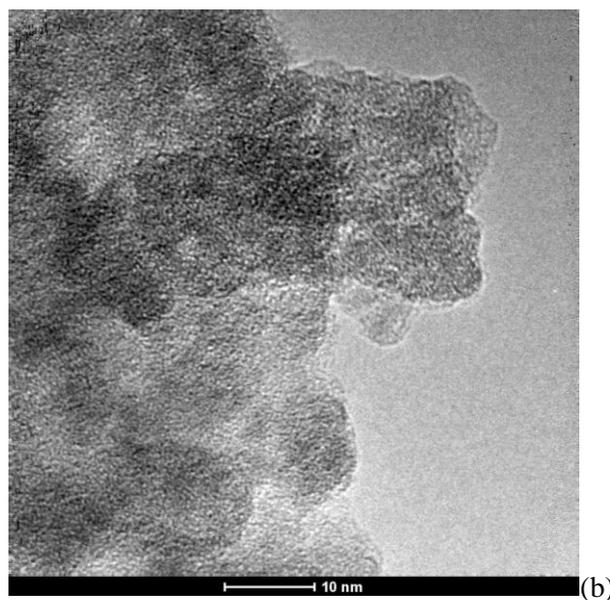
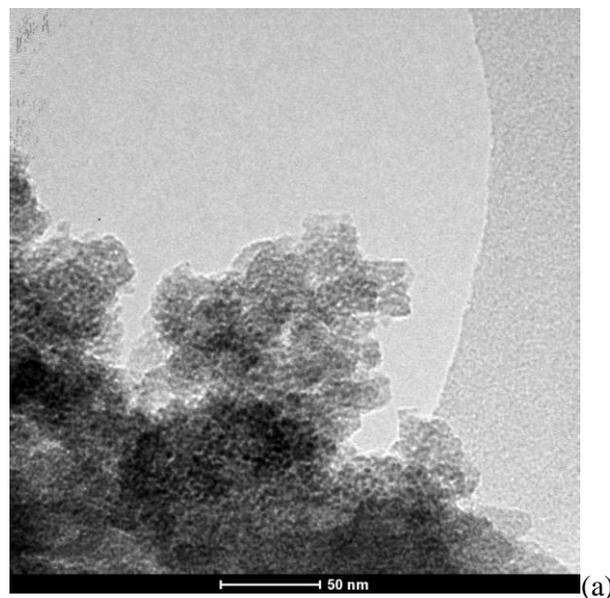


Figura 11 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP500 em diferentes magnificações (a) 20 nm (b) 10 nm e (c) 5 nm.

Sobre a amostra FeCP600, são observados cristais de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 que se concentram na superfície externa do sólido com distribuição heterogênea (Figura 12). Nota-se também o relativo ordenamento da matriz de partículas pseudoesféricas (Figura 12a e Figura 12b). Essas partículas exibem um aumento na densidade de cristais e também no tamanho (aproximadamente 10-60 nm), tendo um tamanho médio de 31 nm, valor elevado quando comparado àquele obtido para 500 °C. Esse é o resultado da pirólise do sólido em elevadas temperaturas, o que pode propiciar o crescimento das partículas. Há evidências da separação de fases e partículas incorporadas na matriz carbonácea (Figura 12c).



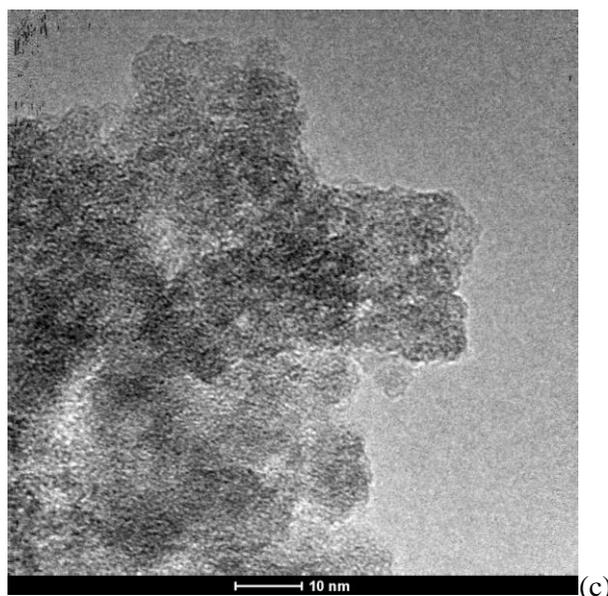


Figura 12 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP600 em diferentes magnificações (a) 50 nm (b) 10 nm e (c) 10 nm.

As micrografias da amostra FeCP700 são mostradas na Figura 13. As partículas estão mais aglomeradas, quando comparadas aos outros sólidos, em função da temperatura relativamente alta de calcinação (Figura 13a). De modo similar ao material FeCP600, observa-se o espaçamento característico do plano (311) consistente com aquele do γ -Fe₂O₃ com forma não definida dos cristais. Alguns cristais observados podem também ser identificados como magnetita. Em altas magnificações, uma região acinzentada surge como uma grande quantidade de elipses sobrepostas sobre uma abundante espécie escura e mais densa (nanopartículas de ferro), assumindo a matriz como sendo de carbono (Figura 13b e Figura 13c). Essa é uma evidência indireta da formação de θ -Fe₃C e χ -Fe₅C₂.

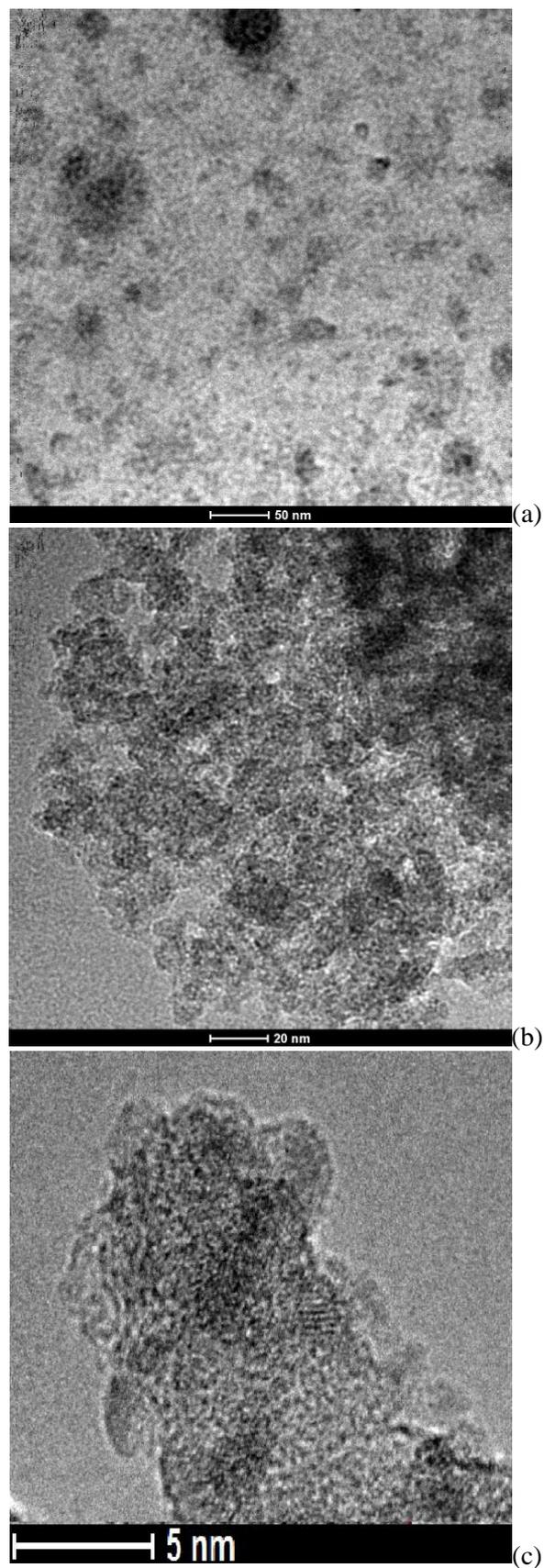


Figura 13 – Imagens de TEM dos catalisadores de Fe impregnado na matriz de carbono polimérico e calcinados em diferentes temperaturas. Amostra FeCP700 em diferentes magnificações: (a) 50 nm (b) 20 nm e (c) 5 nm.

A análise da transformada de Fourier confirma a presença de θ -Fe₃C como nanopartícula escura, cujas reflexões são indexadas como espaçamento d de 0,45, 0,40 e 0,30 nm, correspondentes aos planos (001), (110) e (111), respectivamente.

Desta forma, os carbeto formados são oriundos da fase gasosa ou pela transformação das partículas de ferro nas reações que interagem com o CO, durante a calcinação, o que é considerado um processo competitivo à formação das fases de óxido de ferro (KOU PRINE et al., 2006). Outro fator a ser considerado é que atmosfera de nitrogênio pode provocar a redução parcial das espécies de ferro e a nucleação dos depósitos de carbono nas partículas que contém ferro; essas entidades químicas em contato com o CO, em elevadas temperaturas, favorecem a formação dos óxidos e dos carbeto supracitados.

Esses resultados estão em conformidade com as várias fases de ferro encontradas nas técnicas de DRX e Raman, ou seja, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃, θ -Fe₃C e χ -Fe₅C₂. É importante ressaltar que, com o aumento da temperatura, a quantidade de carbono presente na superfície foi acrescida. Isso serve como indicativo da formação de carbeto de ferro, como exposto anteriormente.

A formação de carbeto Fe_xC (θ -Fe₃C, χ -Fe₅C₂ e Fe₂C) é endotérmica (a entalpia de formação do carbeto θ -Fe₃C é de $\Delta H = 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$), enquanto a formação dos óxidos, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, é exotérmica, com valores de entalpia de -820 e -1120 kJ.mol⁻¹, respectivamente (KOU PRINE et al., 2006; OYAMA, 1996). Assim, espera-se que os carbeto possam ser mais facilmente produzidos a 700°C, sob fluxo de nitrogênio, a depender do precursor de carbono utilizado, pelo favorecimento da reação endotérmica com a temperatura.

5.3 Propriedades texturais e composição superficial

5.3.1 Propriedades texturais obtidas por fisorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio e suas correspondentes distribuições de tamanho de poros são mostradas na

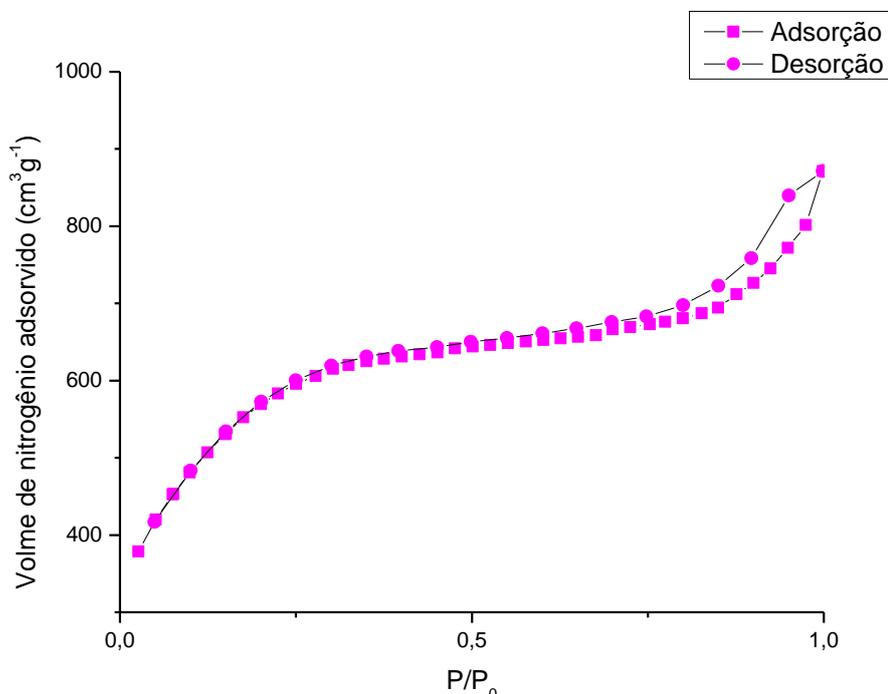


Figura 14 e Figura 15. As propriedades texturais dos sólidos, advindas das isotermas, dos sólidos preparados através de impregnação de Fe em carbono mesoporoso são descritas na Tabela 2.

Todas as curvas correspondem ao padrão do tipo II, segundo a IUPAC (SING et al., 1985). Essas curvas evidenciam uma forte interação sólido com o nitrogênio, em pressões relativas próximas a 1 (Figura 15a, Figura 15b e Figura 15c), o que pode ser relacionado a condensação capilar do nitrogênio, nos espaços vazios dos sólidos. Tal fato foi consistente com o observado para o suporte CP puro (Figura 14) (CRUZ et al., 2015), em que foi sugerido um ciclo de histerese do tipo H₃ como aquele apresentado pelas amostras FeCP500 e FeCP600. Isto sugere a presença de cavidades mesoporosas nessas amostras. A distribuição de poros é bastante variada, com um máximo de aproximadamente 2,2 nm, como no caso do FeCP500 (Figura 15a).

A análise dos dados texturais obtidos mostra que as amostras são mesoporosas, embora algumas características de microporos possa ser observada através das curvas na Figura 15. Por outro lado, a amostra FeCP700 possui ciclo de histerese do

tipo H₄, sendo esperado que a estrutura de poros contenha microporos, devido à evolução do gás durante a calcinação do material e ao possível colapso dos mesoporos. Essa observação corrobora com as análises de DRX, SEM-EDS e TEM, as quais sugeriram que os efeitos de sinterização levaram ao aumento do tamanho de partícula.

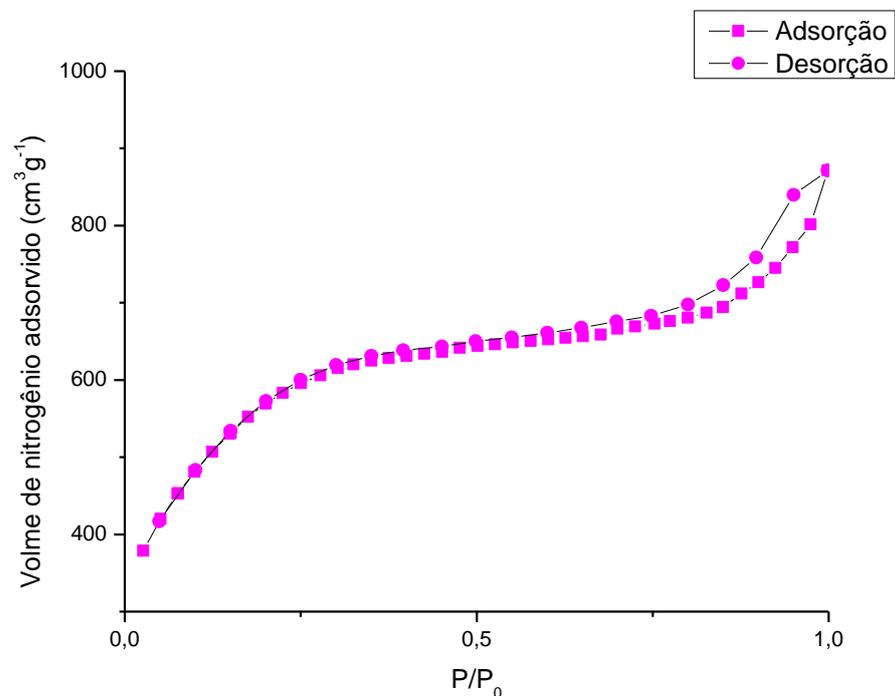
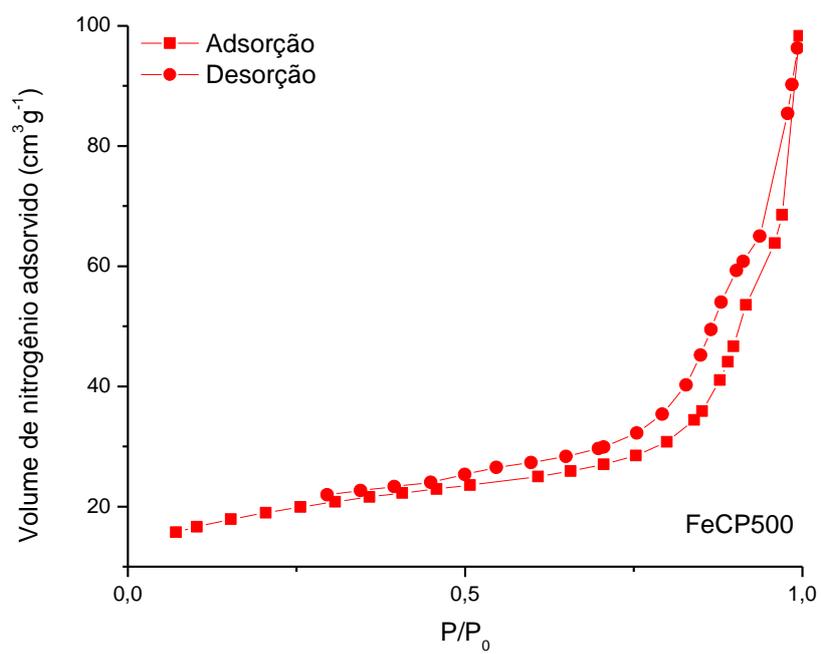
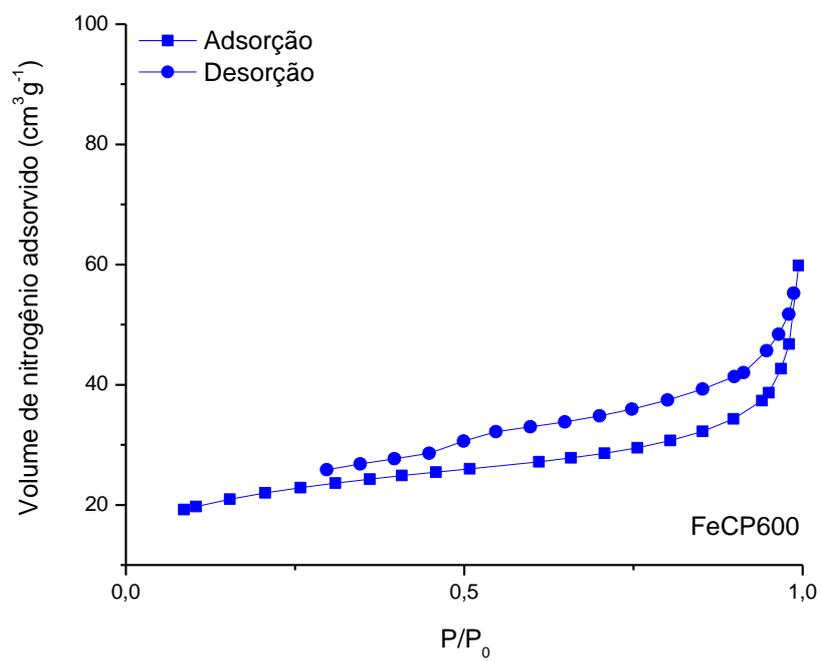


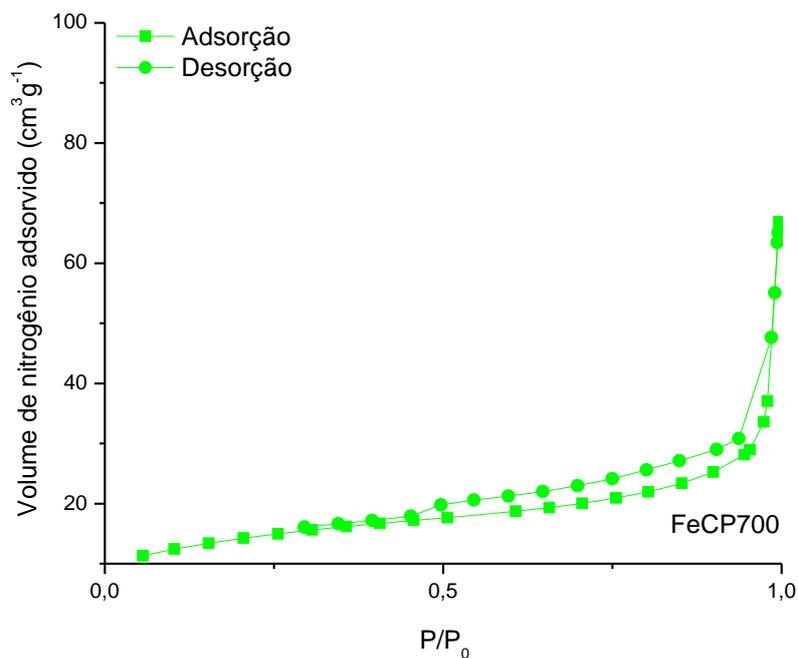
Figura 14 – Isotermas de adsorção-desorção de nitrogênio para o suporte de carbono ativado.



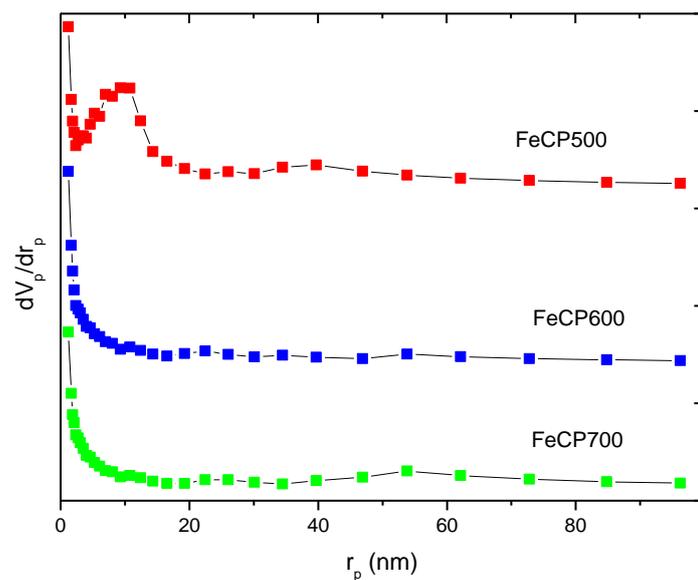
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 15 – Isothermas de adsorção-desorção de nitrogênio para as amostras (a) FeCP500, (b) FeCP600 e (c) FeCP700; (d) distribuição do tamanho de poros dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso.

As propriedades texturais, incluindo área superficial por BET, tamanho e volume de poros foram extraídos dos dados das isothermas (Tabela 2).

Tabela 2 – Propriedades texturais dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso polimérico. Área superficial determinada pelo método BET (S_g); tamanho de poros pelo método BJH (D_p); volume de poros calculado em $P/P_0 = 0,99$ (V_p) e volume de microporos obtido por t-plot (V_{micro}).

Amostra	S_g ($m^2 g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 g^{-1}$)
CP	2070	2,6	1,28	1,04
FeCP500	60	2,2	0,14	0,01
FeCP600	54	2,0	0,09	0,04
FeCP700	41	2,2	0,08	0,02

A grande diminuição da área superficial após a impregnação do ferro justifica as características microporosas dos catalisadores. As partículas do metal ocupam grande parte dos mesoporos diminuindo a área superficial total dos sólidos. Entretanto o tamanho médio de poros se mantém, conservando a propriedade mesoporosa dos materiais.

A área superficial da amostra FeCP500 é de $60 m^2.g^{-1}$. Este parâmetro diminui com o aumento da temperatura de calcinação, atingindo um mínimo de $41 m^2.g^{-1}$ para o sólido calcinado a $700^\circ C$ (amostra FeCP500). Tal fato se dá pela sinterização e colapso dos poros, devido à eliminação de água e gases durante o processo de aquecimento. Similarmente, o volume de poros decai, consideravelmente, como resultado da sinterização das partículas de ferro; isso reflete no baixo volume de poros, os quais podem estar ocluídos pelas espécies de óxido de ferro (BUKUR et al., 1995). O volume de poros calculado pelo método *t-plot* evidencia a microporosidade avaliada para o sólido FeCP700.

5.3.2 Composição superficial por XPS

Os estados químicos das espécies presentes nos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso são investigados pela análise de XPS. Os espectros de nível nuclear Fe $2p$ são mostrados na Figura 16, e os resultados sumarizados na Tabela 3.

A amostra FeCP500 possui as energias de ligação próximas a 711,0 e 742,2 eV, típicas do duplete Fe $2p_{3/2}$ e Fe $2p_{1/2}$, respectivamente (Figura 16). Isso mostra que, nas camadas superficiais, a composição de fases é composta por $\alpha-Fe_2O_3$ (BALTRUS et al., 1989), concordando com os resultados de DRX e Raman. Tal fato também é confirmado pela presença no espectro de um pico satélite em 718,8 eV típico

da fase, bem como o surgimento do sinal Fe 3p, com um máximo em 55,2 eV, cujo valor é próximo ao descrito na literatura (55,4 eV).

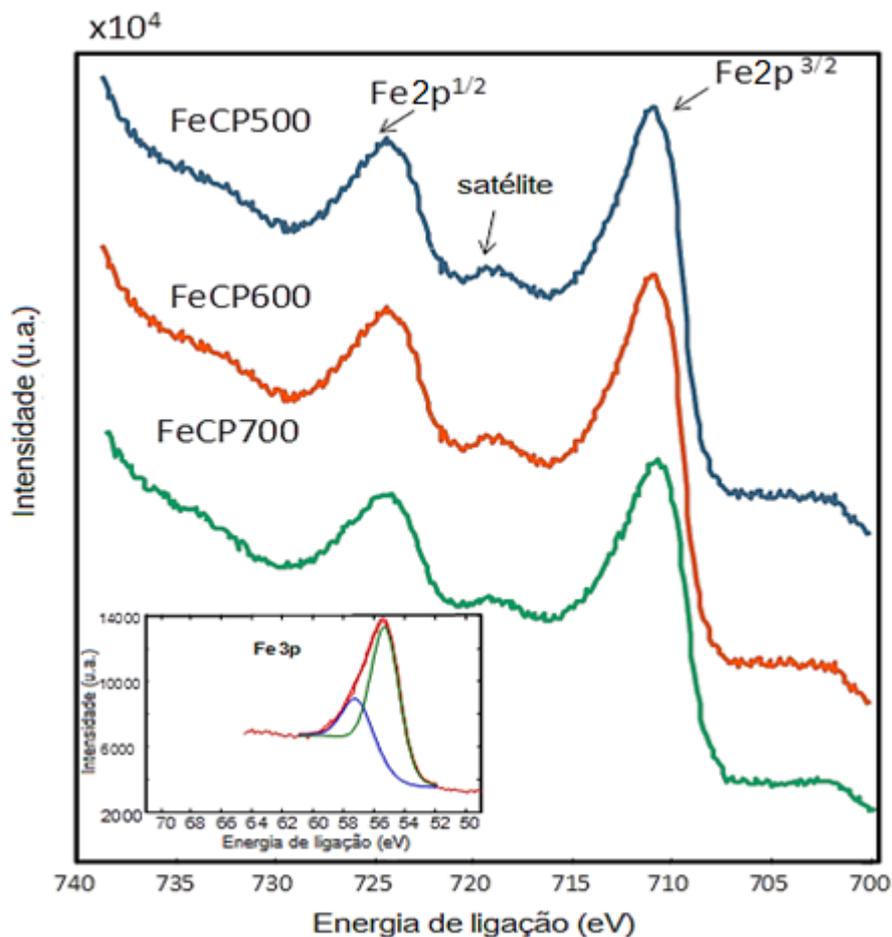


Figura 16 – Espectro Fe 2p obtido por XPS dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso.

Como mostrado na Tabela 3 todos os catalisadores possuem os elementos Fe, C e O. O espectro C 1s pode ser decomposto em três contribuições com valores de energia de ligação de 284,8; 286,2 e 288,3 eV, as quais são atribuídas às ligações do tipo C=C, C-O e C=O, respectivamente, presentes no suporte de carbono (BEZERRA et al., 2015). O espectro O 1s evidencia contribuições em 529,7 e 531,6 eV relativas às ligações Fe-O e C-O, respectivamente (CRUZ et al., 2015). Assim, a concentração atômica percentual dos elementos é dada por 23% de C, 56,2% de O, 19,9% de Fe e 0,94% de outras espécies para a amostra FeCP500, significando que o alto percentual de O se dá pela superfície altamente oxidada do sólido.

Tabela 3 – Composição superficial obtida por XPS dos sólidos de Fe impregnado em carbono polimérico.

Amostra	Energia de ligação (eV)			
	Fe $2p_{3/2}$	Fe $2p_{1/2}$	C $1s$	O $1s$
FeCP500	711,0	724,2	284,2	529,7
			286,2	531,6
			288,3	
FeCP600	710,7	724,2	284,6	529,9
			286,0	531,7
			288,7	
FeCP700	710,5	723,8	284,8	529,7
			286,4	531,6
			288,7	

(*) A precisão dos valores de EL é de aproximadamente ± 0.1 eV.

No caso da amostra FeCP600, a mesma variedade de energias de ligação é encontrada com o principal pico Fe $2p_{3/2}$ ainda mais largo que aquele do sólido FeCP500. Essa mudança para uma menor energia de ligação, assim como um pico satélite, em 718,7 eV (Tabela 3) indicam a presença de Fe³⁺ e Fe²⁺ na superfície, o que corresponde à formação de Fe₃O₄ (γ -Fe₂O₃) além de α -Fe₂O₃. As espécies de carbono surgem em 284,6 eV e decorrem principalmente das espécies carbonáceas do suporte, como discutido anteriormente (DWYER; HARDENBERGH, 1984). Há também os picos presentes em 282,6 e 288,7 eV, os quais são atribuídos às ligações C-O e C=O com o ferro (DWYER; HARDENBERGH, 1984). A concentração atômica para o sólido FeCP600 é de 40,2% de C, 45,1% de O, 13,6% de Fe e 1,1% de outros elementos, o que indica que há mais carbono e ferro na superfície que, por sua vez, está menos oxidada.

Os valores de energia de ligação para a espécie Fe-O na amostra FeCP700 são similares aos encontrados para as outras amostras, com a presença adicional do pico satélite em, aproximadamente, 718,8 eV. Além disso, um pico estreito é observado em 706,7 eV, correspondendo à presença de carbetos de ferro na superfície na forma de magnetita. Isso evidencia que hematita, maguemita, magnetita e entidades carbonáceas ligadas ao ferro estão presentes na superfície do sólido.

A concentração atômica dos elementos para a amostra de FeCP700 é de 34,5% de C, 49,8% de O, 13,4% de Fe e 2,2% de outros elementos, sugerindo um alto teor de espécies de carbono na superfície.

5.3.3 Redução dos sólidos por TPR

Os experimentos de TPR foram realizados a fim de se avaliar o comportamento dos sólidos quando submetidos à atmosfera redutora.

O comportamento de redução dos sólidos obtidos por impregnação de Fe em carbono mesoporoso foi estudado através de redução a temperatura programada, utilizando hidrogênio (Tabela 4). As espécies de óxido de ferro, na presença de hidrogênio, iniciam sua redução com a etapa $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4$ do mecanismo, seguido pelo processo $2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{FeO}$ e finalmente reduzida a ferro metálico em $6\text{FeO} \rightarrow 6\text{Fe}$.

O primeiro estágio da redução é considerado como a formação da magnetita a partir da hematita (maguemitita) (FERREIRA; 2015; YU, 2015) e ocorre em aproximadamente na faixa de 220 a 400°C, sendo 10.5% do consumo de hidrogênio para a amostra FeCP500. A segunda etapa da redução é descrita como a redução da magnetita a um estado intermediário, a wustita (FeO) (CASTRO et al., 2012, 2013) e ocorre na faixa de 572 a 610°C. A terceira etapa entre 610-721 °C corresponde à formação de ferro metálico. Assume-se que as duas últimas etapas se mostram em um pico largo, com um elevado consumo de hidrogênio.

Tabela 4 – Redução a temperatura programada (TPR) e consumo de hidrogênio das amostras de catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico.

Amostra	Temperatura (°C)		
	Primeiro pico	Segundo pico	Terceiro pico
FeCP500	220-400 (10,5)	572-610(69,5)	610-721(20,0)
FeCP600	200-380 (9,7)	425-560(90,4)	-
FeCP700	212-410 (25,3)	410-824 (74,7)	-

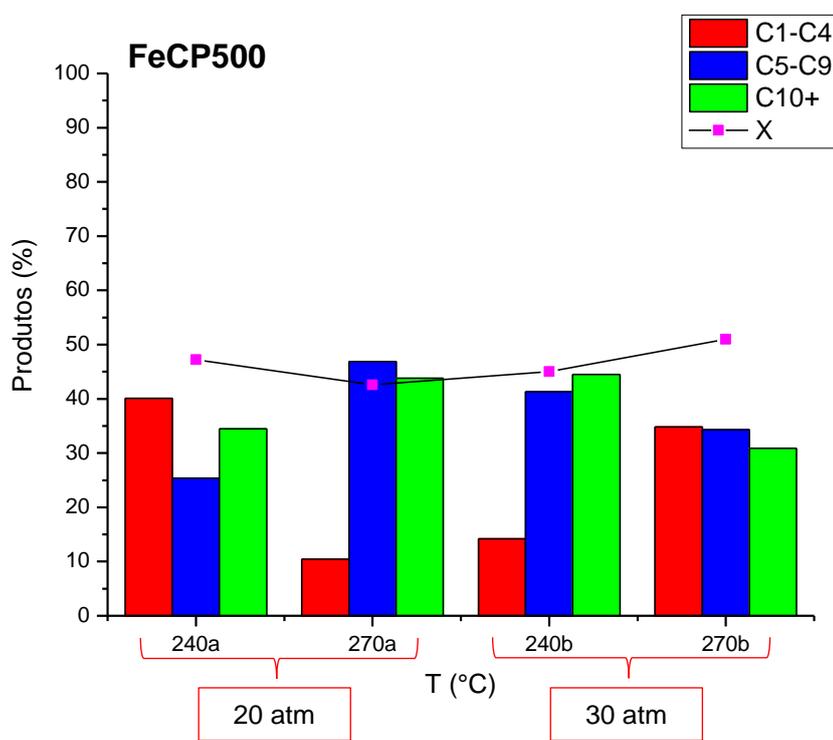
* O número entre parênteses é o consumo de hidrogênio para o intervalo de temperatura estudado.

Com a elevação da temperatura de pirólise, a redução da amostra FeCP600 sofre uma mudança em direção a temperaturas mais baixas, e apenas duas etapas de redução são observadas. Isso pode ocorrer devido à formação de pequenos agregados de partículas com distribuição não uniforme de óxidos de ferro sobre o suporte, de acordo com DRX e TEM. Para a amostra FeCP700, o perfil de adsorção de H₂ mostra duas regiões de temperatura de redução com o sólido aquecido a 700°C apresentando partículas finas (carbetos), com baixo consumo de hidrogênio. De acordo com a literatura, tal fato

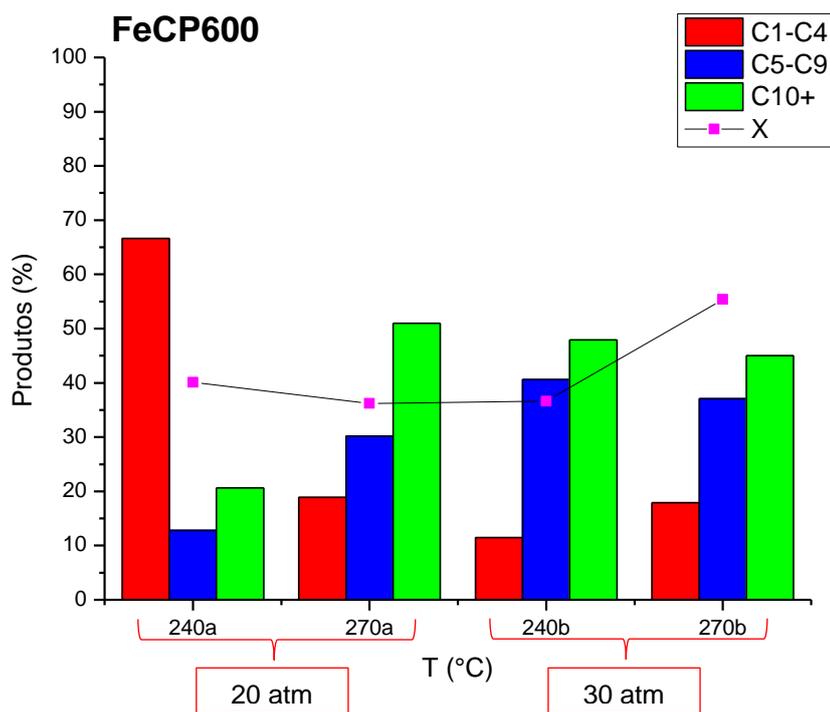
pode ser atribuído à migração, aglomeração e crescimento das partículas de ferro metálico, levando ao decaimento da dispersão do ferro (IBRAHIM et al., 2015).

5.4 Avaliação do comportamento catalítico dos sólidos na SFT

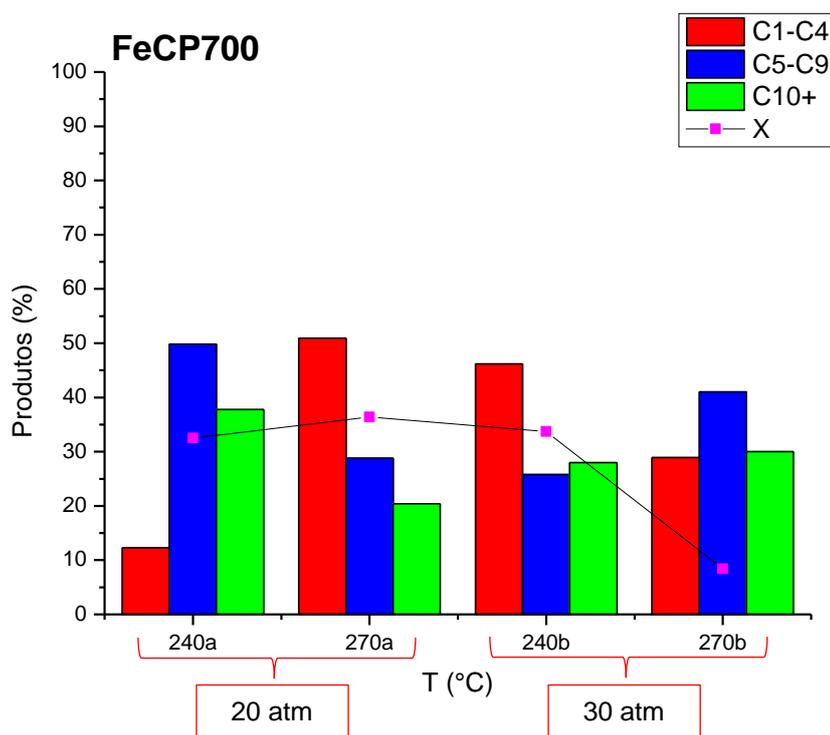
O desempenho catalítico dos sólidos foi avaliado na Síntese de Fischer-Tropsch durante 6h de reação com uma razão $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ em temperaturas e pressões variáveis. A Figura 17 mostra a distribuição de produtos e os dados de conversão obtidos na avaliação catalítica dos sólidos na SFT. Observa-se a partir desses dados que os comportamentos dos catalisadores de ferro suportados em carbono a base de poliestireno diferem entre si, indicando que possuem diferentes propriedades. Os resultados obtidos das reações encontram-se detalhados e disponíveis no Apêndice A.



(a)



(b)



(c)

Figura 17 – Distribuição de produtos e conversão após 6h de reação utilizando os catalisadores de Fe impregnados em C: (a) FeCP500; (b) FeCP600 e (c) FeCP700.

A conversão do gás de síntese sobre o catalisador FeCP500 varia entre 40-50%, sendo dependente da temperatura e da pressão. A influência da temperatura no comportamento catalítico sugere que a elevação desse parâmetro conduz a maior

conversão de gás de síntese para pressão fixa de 30 atm. Uma tendência similar é esperada, considerando que a reação é endotérmica e alcança 51% de conversão a 270 °C. A produtividade para esse catalisador na condição citada acima chega até 40 mg_{hidrocarboneto.g_{cat}⁻¹.h⁻¹}. A transformação *in situ* de α -Fe₂O₃ em Fe₃O₄ torna esta última fase ativa para conversão do gás de síntese. A magnetita fornece oxigênio advindo da sua superfície ativa através do enfraquecimento da adsorção de CO, isso implica na formação dos produtos da SFT e água ou produtos advindos do dióxido de carbono a partir da reação reversa de *shift* (MOGOROSI et al., 2012; RAO et al., 1995). A literatura afirma que a elevada pressão parcial gerada pela água formada durante a reação de SFT, aproximadamente 10 atm a 280 °C, exerce importante papel na reoxidação do ferro metálico também formado durante a reação (BUKUR et al., 1995). Além disso, os subprodutos da reação são esperados, uma vez que a fase Fe₃O₄ é ativa para reação reversa de *shift* (RWGS) em elevadas concentrações de CO₂ (BEZERRA et al., 2015).

A conversão de gás de síntese sobre o catalisador FeCP500 também é influenciada pela pressão. Quando variada de 20 para 30 atm, a conversão não aumenta linearmente, como ocorre na temperatura de 240 °C, na qual a elevação da pressão fornece um aumento de conversão de 45-47%. Isso pode ser atribuído à elevada pressão parcial da água nos poros do catalisador, resultando na formação de uma estrutura de núcleo óxido-carbeto (DE SMIT et al., 2010a). Esse intermediário é parte significativa das fases de ferro transformadas em depósitos carbonáceos amorfos, incluindo as fases de carbeto ativas durante SFT em alta pressão, e limita o desempenho catalítico dos sólidos.

Ainda de acordo com estes resultados, as elevadas temperaturas favorecem a conversão de gás de síntese sobre o catalisador FeCP600, enquanto elevadas pressões parecem manter um comportamento estável em termos de conversão. Essa tendência não é similar à observada para o sólido FeCP500.

A partir desses resultados assume-se que a redução parcial *in situ* e a exposição das fases α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ (DRX e Raman) ao gás de síntese permitem a presença de um certo grau de espécies de ferro metálico na superfície do sólido (TPR). Essas espécies podem estar dispersas no carbono mesoporoso, possuindo funcionalidade de oxigênio (XPS), o que favorece a interação superficial Fe-C, permitindo a formação de carbetos (CRUZ et al., 2015).

Vale ressaltar que os carbetos de ferro, tais como ϵ -Fe₂C/ ϵ -Fe_{2.2}C, Fe₇C₃, χ -Fe₅C₂ e θ -Fe₃C, bem como α -Fe e Fe₃O₄ são fases ativas na reação de SFT em alta

temperatura e pressão (DE SMIT et al., 2010a; MOGOROSI et al., 2012; PIROLA et al., 2009). Com base nisso, a conversão do gás de síntese para os catalisadores FeCP500 e FeCP600 pode ser explicada pela exposição da fase Fe_3O_4 ao gás de síntese para obter as espécies de carbetos cataliticamente ativas na superfície.

Por outro lado, o sólido FeCP700 não reflete o comportamento dos outros catalisadores, uma vez que a conversão de gases é de apenas 8% a 270°C e 30 atm, com produtividade de $6.3 \text{ mg}_{\text{hidrocarb.}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Isso pode significar que, a elevadas temperaturas de reação, as fases $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ e $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ são responsáveis pela atividade da SFT, como avaliado por outros estudos (DE SMIT et al., 2010a; ZHAO et al., 2012). Entretanto, o pré-tratamento do sólido com gás de síntese em elevada pressão pode inibir a carburização e a re-oxidação das nanopartículas de Fe_3O_4 , sendo os carbetos também suscetíveis. Isso explica a baixo desempenho do catalisador FeCP700 em altas temperaturas.

Além disso, relata-se que a elevada pressão parcial de H_2 causa instabilidade termodinâmica à fase $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ em alta pressão (PIROLA et al., 2009). De acordo com os resultados obtidos, a diminuição da pressão melhora a atividade catalítica para o catalisador FeCP700 devido à menor quantidade de gás de síntese durante a reação.

A distribuição de produtos obtida, na qual se observa que o espectro de hidrocarbonetos, foi categorizado em três regiões. A primeira inclui os hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como $\text{C}_1\text{-C}_4$ e olefinas C_2 ; a segunda região compreende hidrocarbonetos de peso molecular elevado, como $\text{C}_5\text{-C}_9$, e a terceira abrange hidrocarbonetos com mais de dez carbonos na cadeia, C_{10+} .

Os resultados obtidos para o catalisador FeCP500 mostram que a produção de $\text{C}_5\text{-C}_9$ e C_{10+} é favorecida em baixas temperaturas, especialmente a 240 °C e 30 atm, enquanto elevadas temperaturas levam à formação de olefinas mais leves. Por exemplo, a produção de $\text{C}_1\text{-C}_4$ alcança valores de 34,8% a 270°C e 30atm. Em contraste, nenhuma correlação foi encontrada quanto aos efeitos de pressão.

O catalisador FeCP600 tem uma performance similar em termos de distribuição de produtos, apresentando 57,9% de C_{10+} em baixa temperatura (240 °C) e alta pressão (30 atm). No catalisador FeCP700, o efeito do aumento da temperatura para a produção de $\text{C}_5\text{-C}_9$ e C_{10+} é maior que para $\text{C}_1\text{-C}_4$. Não se pode desconsiderar o fato de que os hidrocarbonetos pesados não reativos formados em temperaturas moderadas nos poros do suporte possivelmente destroem a integridade da estrutura sólida, diminuindo o

seu desempenho em relação às olefinas. A influência da pressão no desempenho do FeCP700 é de difícil interpretação através dos presentes resultados pela análise das baixas propriedades texturais do sólido.

Enquanto o FeCP500 desempenha um papel fundamental, produzindo C₅-C₉ e C₁₀₊, o FeCP700 induz à formação de olefinas leves e gases em certas condições de reação (e.g. 270°C e 20atm) pela presença de carbetos ativos nos sítios catalíticos. Os catalisadores estudados têm valores de conversão de gás de síntese e distribuição de produtos comparável àqueles obtidos para os catalisadores de Fe suportados em SiO₂ (DE SMIT et al., 2009), com a vantagem de sofrer menos desativação durante a SFT (resultado mostrado posteriormente pela caracterização dos catalisadores usados).

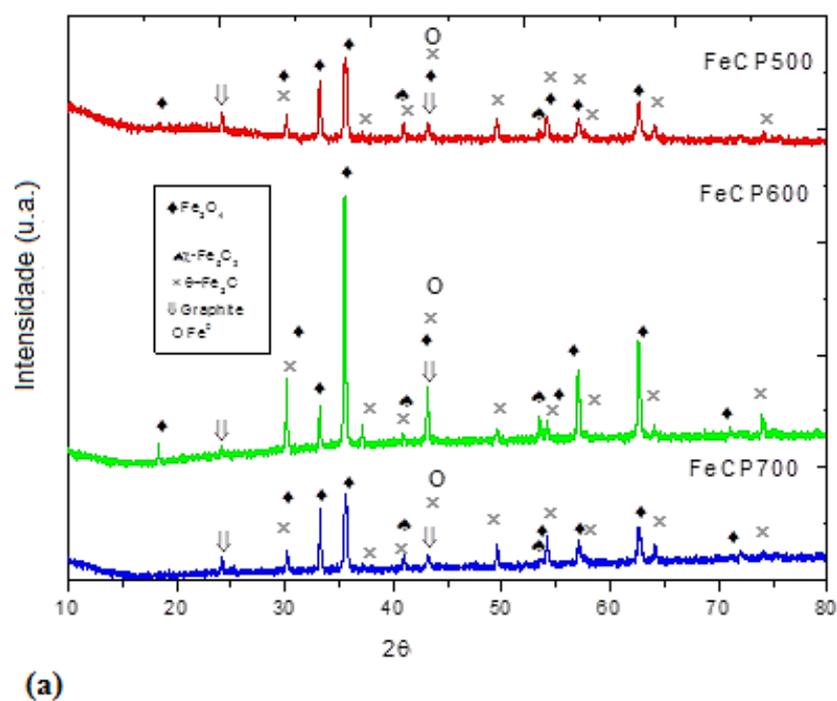
5.5 Caracterização dos catalisadores usados

As caracterizações dos catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico mesoporoso usados em SFT foram realizadas, a fim de se investigar as causas de desativação desses sólidos.

Os padrões de difração de raios-X dos catalisadores usados são mostrados na Figura 18a. Os picos principais do difratograma do catalisador FeCP500 são identificados como sendo Fe₃O₄ com grande tamanho de cristal causado pelos efeitos de sinterização, que envolvem a formação de aglomerados do óxido e/ou partículas de Fe do *bulk*. A análise também mostra picos em $2\theta = 24,7$ (002) e $43,0^\circ$ (101), que são geralmente associados a espécies de carbono grafítico ordenado.

É importante notar que a produção de uma notável quantidade de carbono advém da decomposição de hidrocarbonetos pela reação de Boudouard (Reação III, item 2.4.2.) e outras reações paralelas (DE SMIT; WECKHUYSEN, 2008). Os picos pouco intensos relacionados aos carbetos como θ -Fe₃C são identificados após a exposição ao hidrogênio e ao gás de síntese. Adicionalmente, uma pequena reflexão em $2\theta = 54,5^\circ$ está mais provavelmente relacionada à χ -Fe₅C₂ que à cementita ou carbono grafítico, que comumente exibe um perfil mais amplo. Isso pode ser relacionado à transformação de fase *in situ* envolvendo vapor de água formado durante a SFT, que é responsável pela re-oxidação das espécies cristalinas de ferro (BUKUR et al., 1995). Vale ressaltar também a existência da contribuição do ferro metálico em $2\theta = 44^\circ$, porém a superposição dos principais picos de difração das fases carbeto e magnetita impedem a completa identificação do pico.

As amostras FePC600 e FeCP700 possuem predominância da fase de magnetita detectada em conjunto com picos mais fracos relacionados aos carbeto de ferro. Como a magnetita e a maguemita possuem parâmetros de rede similares, não é possível distinguir os seus picos característicos, entretanto a identificação dos carbonetos é dificultada pela baixa intensidade. Os resultados obtidos indicam que a velocidade de carbonização do Fe e/ou dos óxidos é maior que a redução dos óxidos a ferro metálico (BUKUR et al., 1995; HAMILTON et al., 2014) e assim, a formação de Fe^0 é improvável sobre os catalisadores FeCP600 e FeCP700.



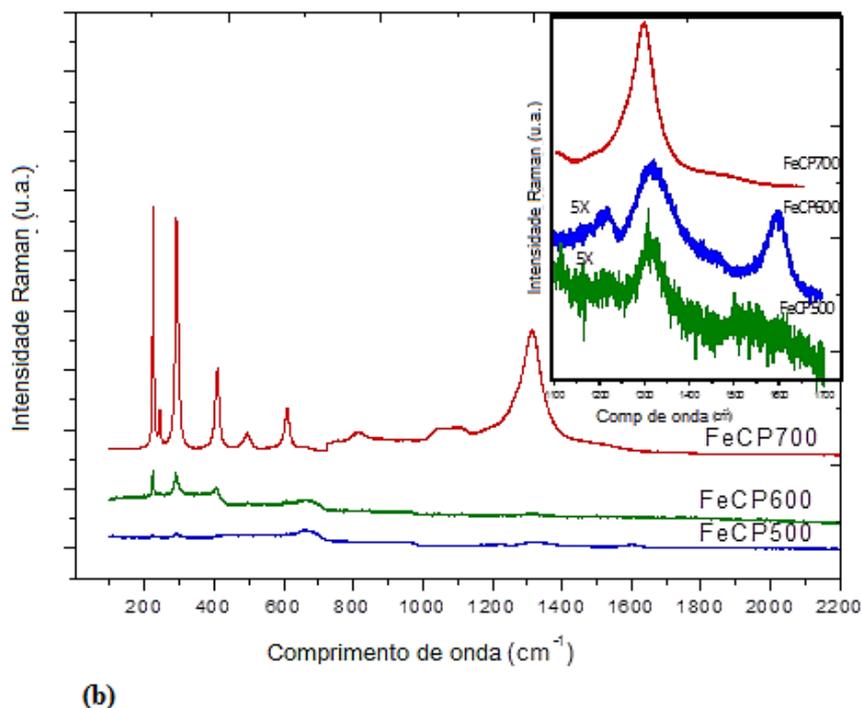


Figura 18 – (a) Difractogramas de DRX e (b) Espectros Raman dos catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico mesoporosos usados em SFT.

Os espectros Raman das amostras usadas são mostrados na Figura 18b. Bandas largas aparecem em baixos comprimentos de onda para as amostras FeCP500 e FeCP600, o que evidencia o típico espectro da magnetita nas regiões de 200-420 cm^{-1} (E_g), 420-580 cm^{-1} (T_{2g}) e 600-850 cm^{-1} (A_{1g}) (CASTRO et al., 2012, 2013; WEI et al., 2011). Deve-se notar que a banda larga em aproximadamente 660-730 cm^{-1} pode ser associado à maguemita (WEI et al., 2011). No caso do catalisador FeCP700, os modos considerados como sendo da magnetita são intensos, e o aparecimento de um pico a cerca de 650 cm^{-1} bem como os modos em aproximadamente 1100, 1300-1400 cm^{-1} indicam a presença de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Adicionalmente, o espectro Raman do FeCP500 e FeCP600 não apresenta boa resolução em altos comprimentos de onda (Figura 18b). Largos modos vibracionais surgem em aproximadamente 1334 e 1583 cm^{-1} , respectivamente relacionados às bandas D, decorrente da desordem estrutural nos sítios defeituosos (DE SOUSA et al., 2012), e G, associada à vibração sp^2 das espécies de carbono. A razão das intensidades D:G de 0,75, o que está relacionado a qualidade das estruturas gráficas, devido ao fato de aproximar-se de zero para o grafite pirolítico altamente ordenado (DE SOUSA et al., 2012a; MOUSSA et al., 2014). A banda D' em aproximadamente 1613 cm^{-1} indica um

aumento na densidade de defeitos dos carbonos. Assim, a presença desses modos demonstra que as fases carbonáceas coexistem com a fase Fe_3O_4 .

Especialmente para a amostra FePC700, os modos de Raman associados com a vibração simétrica Fe-C-Fe e modos de baixa energia Fe-Fe podem relacionar-se aos carbetos de ferro que aparecem em frequências abaixo 300 cm^{-1} , como observado em outros estudos (NING et al., 2006). A banda D é mais intensa que nos outros sólidos, resultante da deposição de espécies carbonáceas desordenadas (amorfas) na superfície do sólido. Essas espécies advêm das diferentes misturas de fases no catalisador e confirmam a existência de espécies de carbono como carbetos e carbono grafítico e amorfo.

5.6 Conclusão

No presente capítulo avaliou-se as características estruturais e propriedades morfológicas e texturais dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas de forma a correlacioná-las com o respectivo desempenho catalítico.

Os resultados obtidos apontam que a contribuição dos carbetos preexistentes não é benéfica para a seletividade da SFT a olefinas leves, sendo que, embora os carbetos possam ser reoxidados *in situ*, eles não apresentam um bom desempenho na reação. Esse resultado mostra que a temperatura de calcinação dos sólidos pode ter uma significativa contribuição na formação estrutural e textural do catalisador, do mesmo modo que na fase ativa.

Os sólidos usados no estudo apresentaram melhores resultados com relação à produção dos precursores de olefinas, álcoois e diesel que um catalisador suportado contendo a mesma quantidade de ferro descrito na literatura, que obteve seletividade de 52% para C_{7+} (PIROLA et al., 2009). Os catalisadores contendo os carbetos de ferro e magnetita possuem um bom desempenho catalítico, em termos de conversão de gás de síntese e seletividade de produtos, quando comparado aos catalisadores convencionais.

Os dados de caracterização dos catalisadores usados, em conjunto com o fato de olefinas, parafinas e hidrocarbonetos pesados serem produzidos, sobre as amostras FeCP600 e FeCP700, apontam para a papel predominante exercido pelas condições de calcinação na determinação das fases formadas nos catalisadores.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO – SÉRIE II (AMOSTRAS OBTIDAS POR DISTINTOS MÉTODOS DE PREPARAÇÃO)

6.1 Características estruturais

6.1.1 Difração de raio-X (DRX)

Os padrões de difração de raios-X dos sólidos preparados por distintos métodos são apresentados na Figura 19.

Os padrões de difração das amostras FeC CP (co-precipitação) e FeC IM (umidade incipiente) estão de acordo com aqueles sugeridos através das fichas cristalográficas JCPDS 33-0664. Os picos mais intensos aparecem em 24,2; 34,6; 36,1; 42,5; 48,3; 55,6; 62,3 e 64,1°, correspondentes, respectivamente, aos planos (012), (104), (113), (024), (116), (214) e (330) da hematita α -Fe₂O₃. Outras linhas de difração atribuídas à magnetita γ -Fe₂O₃ são sobrepostas por aquelas atribuídas à hematita em valores de 2 θ próximos a 36,3 (311), 42,8 (400), 54,5 (422), 57,6 (511) e 63,3° (440) que coincidem com JCPDS 39-1346 (CARVALHO et al., 2015).

Destaca-se que a decomposição dos compostos orgânicos oriundos da síntese, sobretudo o ácido cítrico, proporcionou a formação da fase magnetita. Em outras palavras, a decomposição do ácido gera o monóxido de carbono, e este reduz parcialmente as espécies de Fe³⁺ a uma mistura de Fe²⁺ e Fe³⁺, de acordo com a estrutura da magnetita (Fe₃O₄). Além disso, a fase magnetita aparece concomitantemente com a fase de hematita.

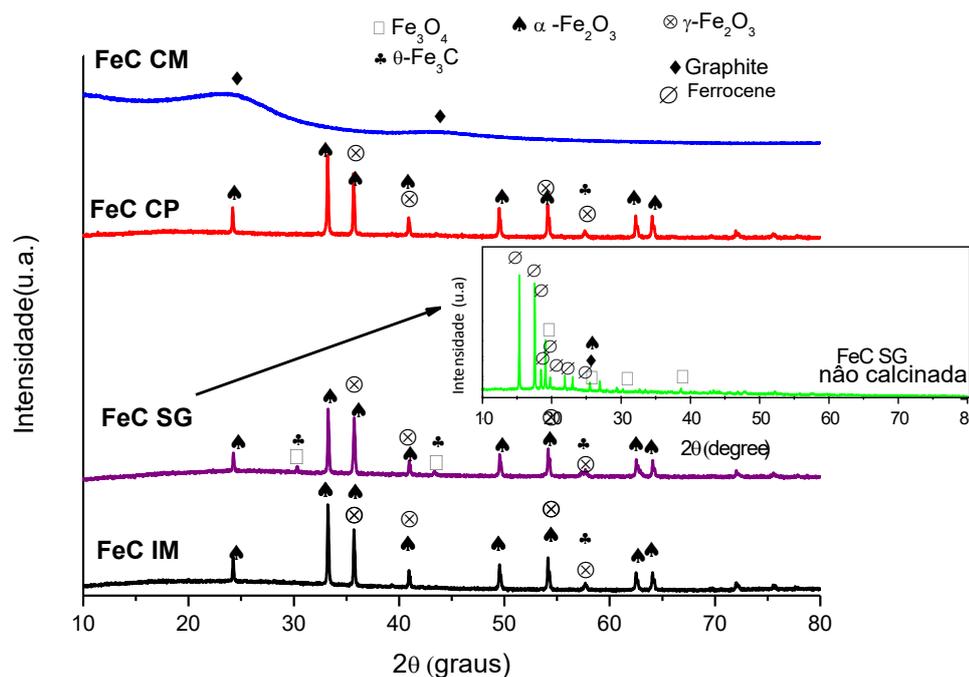


Figura 19 – Difratoogramas das amostras obtidas por distintas rotas sintéticas: FeC CM (modificação química do ferroceno); FeC CP (co-precipitação); FeC SG (sol-gel) e FeC IM (impregnação úmida).

Adicionalmente, o tamanho das partículas dos sólidos, calculados a partir da equação de Scherrer, usando a reflexão $2\theta = 34,6^\circ$ (110) da fase da hematita é 38 nm para FeC CP e 19 nm para FeC IM. No caso da fase da magnetita, o tamanho das partículas é estimado em aproximadamente 22 nm para ambas as amostras, quando considerada a reflexão $2\theta = 36,3^\circ$ (311). Além disso, não se observou influência no método de preparação das amostras sobre a cristalização após a calcinação em ar estático.

A precipitação da solução de nitrato de ferro nona hidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) em ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) promoveu a formação de um complexo solúvel ($[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_3$). A adição deste último ao copolímero P123 (previamente despolimerizado na presença de ácido clorídrico) envolve a reação do copolímero em torno do complexo com o objetivo de obter uma morfologia específica após a calcinação. Considerando esses resultados, o método de co-precipitação assistida *one-pot* de copolímero P123 sugere a formação de compostos de Fe- carbono, com fase de óxido de ferro bem cristalizadas.

No caso do FeC IM, a forte interação entre os grupos funcionais carbonílicos do suporte polimérico que possuem ligações sp^2 com nanopartículas de ferro conduz a formação de hematita como produto, em concordância com outros trabalhos

(CARVALHO et al., 2015; CRUZ et al., 2017). Uma vez que o carbono pode ser formado durante a calcinação da amostra em ar estático, esta pode ser parcialmente oxidada a magnetita.

Adicionalmente, os padrões de DRX do FeC CP e FeC IM apresentam uma fase de θ -FeC, devido a decomposição térmica do ferroceno ou orgânicos depois do aquecimento a 700 °C. Diversos trabalhos têm demonstrado que nanopartículas de carbono dispersas entre partículas de ferro podem formar uma película de carbono que previne que as partículas de ferro entrem em contato umas com as outras, evitando a formação de grandes partículas (BENGOA et al., 2007; CRUZ et al., 2017; MA et al., 2014). Tal fenômeno conduz a formação de partículas relativamente volumosas na amostra FeC CP, como será ilustrado posteriormente através dos resultados de TEM. Além disso, a existência de carbono amorfo a partir das sínteses CP e IM não pode ser descartada.

O padrão de DRX da amostra obtida por modificação química, FeC CM exhibe um padrão com picos largos, os quais são característicos de uma fase de carbono grafítico, com baixa cristalinidade em $2\theta = 25,5$ (002) e $42,3^\circ$ (100). Embora os picos sejam mais assimétricos e largos que o comumente encontrado para grafite bem cristalizado, a presença desta última como principal constituinte é provável. É importante ressaltar que a calcinação do ácido para-aminobenzóico, iso-octil fenoxi poli-etoxi etanol, furfural e o precursor do ferro, o ferroceno, visa produzir nanocompostos com uma morfologia definida. A falta de cristalinidade das espécies de ferro via DRX indica um aspecto nanométrico das partículas, que será posteriormente evidenciado por TEM. Além disso, o difratograma sugere a presença de carbono amorfo e, portanto, dificulta a completa identificação das fases.

O difratograma do material sintetizado pelo método sol-gel, FeC SG, sem calcinar, sugere a predominante presença de ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) (Figura 19, incluída). Porém, a decomposição de ferroceno, em nitrogênio a 700°C forma compostos Fe-carbono e fases de ferro nanométrico. Os picos em valores de 2θ em $29,7$ e $65,7^\circ$ podem ser identificados de acordo com os planos (111) e (031), respectivamente do θ - Fe_3C (JCPDS 35-772). Além disso, as linhas de difração não permitem distinguir entre θ - Fe_3C , $\text{Fe}_{2,5}\text{C}$, Fe_2C e determinar a fase do carbeto de ferro formado. Não foram encontrados sinais de carbeto de ferro como Fe_7C_3 e Fe_5C_2 através do DRX, entretanto a

sua presença não deve ser completamente descartada. Em um trabalho anterior, pequenas partículas de óxidos e de carvão de ferro não são detectadas pelo padrão de DRX porque por possuírem dimensão menor que 2 nm (LU; ZHU; LIU, 2005); portanto, estão fora do limite de detecção da técnica. Ademais, essas partículas podem estar em tamanho nanométrico, agindo como uma matriz de núcleo para a formação de estruturas *core-shell*, como observado em outros trabalhos (LU; ZHU; LIU, 2005) e confirmado por TEM.

6.1.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras obtidas por distintos métodos de preparação são mostrados na Figura 20.

As amostras FeC CP e FeC IM possuem espectros similares, com modos em torno de 225 (A_{1g}), 247 (E_{1g}), 292 (E_{1g}), 411 (E_{1g}), 610 (E_{1g}) cm^{-1} na região de baixa frequência (Figura 20a), que são atribuídos à fase da hematita. Tal suposição é confirmada pelo aparecimento de bandas intensas em torno de 1318 cm^{-1} , região de alta frequência, como previamente observado no padrão de difração de raios-X. Essa fase possui uma simetria romboédrica pertencendo ao grupo espacial $R-3c$ relacionado à estrutura corundum (CARVALHO et al., 2015).

É importante notar que o espectro Raman pode exibir também uma banda em torno de 1418 cm^{-1} , sobreposta pela banda da hematita, associada à magnetita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), como para as amostras FeC CP e FeC IM. Adicionalmente, essa fase possui uma célula unitária cúbica com sítios de coordenação octaédricos e tetraédricos de Fe^{3+} (defeito da estrutura de espinélio) pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$ (CASTRO et al., 2013).

Uma vez que os carbonos grafitico e amorfo se revelam na região de alta frequência, estas bandas podem também ser sobrepostas pelas bandas tanto da hematita quanto da magnetita, visto que a fonte de carbono usada durante a síntese pode não ter sido totalmente removida por calcinação ou pirólise.

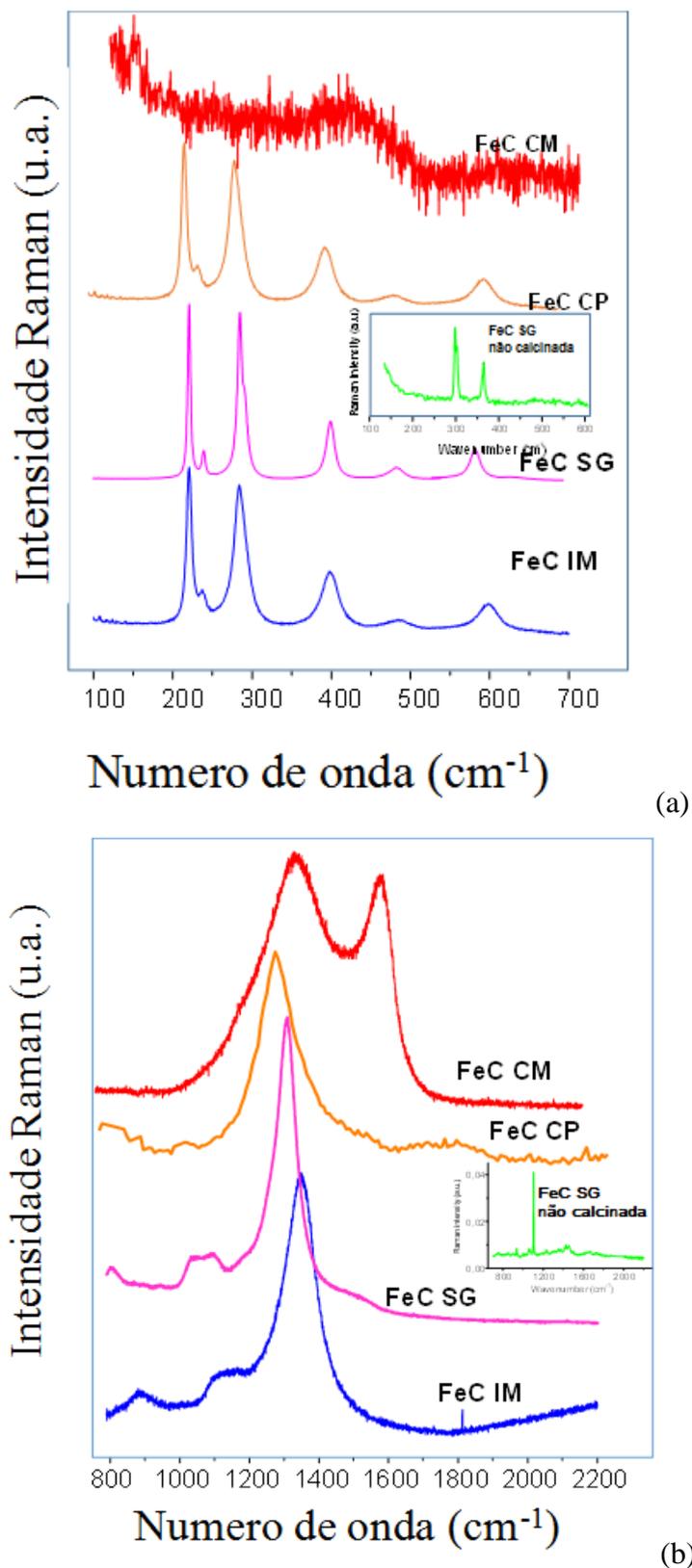


Figura 20 – Espectros Raman das amostras obtidas por distintos métodos de preparação: (a) em baixa e (b) alta frequências

O espectro Raman da amostra FeC SG não calcinada apresenta modos, em torno de 308, 392, 1058 e 1105 cm^{-1} , associados à presença de ferroceno, em concordância com o DRX. Esta molécula possui diferentes simetrias a depender da orientação relativa do anel do ciclopentadienil que pode existir em três conformeros diferentes (HAGER,2004; LU, 2004). A simetria de grupo pontual D_{5h} ou D_{5d} surgem quando os anéis do ciclopentadienil estão eclipsados ou emaranhados em relação ao plano *sh* de simetria. Ao contrário, quando o anel do ciclopentadienil sofre rotação em alguma configuração intermediária, o ferroceno possui grupo pontual D₅ (HAGER et al., 2004).

A amostra calcinada de FeC SG apresenta o mesmo aspecto das amostras FeC CP e FeC IM, indicando a presença de hematita e magnetita assim como carbeta de ferro. O espectro Raman da amostra calcinada exhibe bandas em torno de 1119 e 1313 cm^{-1} que são típicos de vibrações da hematita e magnetita. A formação de fase de carbeta de ferro finamente dispersa na amostra calcinada poder ser também sugerida com base nos dados de DRX.

O espectro Raman do FeC CM apresenta picos estreitos em torno de 200, 400 e 600 cm^{-1} , que são característicos das espécies de óxido de ferro. Particularmente, dois principais modos associados aos materiais de carbono são vistos em 1333 cm^{-1} (banda D) e 1588 cm^{-1} (banda G), em alta frequência. Os resultados encontrados sugerem também que a banda G poderia ser associada a uma vibração do tipo *stretching* com um modo E_{2g} em um plano basal do grafite. A banda D é formada devido às características de desordem induzida associada ao efeito de partículas de tamanho limitado, distorção da rede ou sinais de carbono amorfo, enquanto a banda G é proveniente de fônons E_{2g} de átomos de carbono sp² em carbono relativamente ordenado (CASTRO et al., 2013; CRUZ et al., 2015). Isso confirma a existência de grafite, conforme indicado através dos resultados de DRX. Adicionalmente, o carbono grafítico aparece com uma distância interplanar de 0,300 nm (JPCDS 33-0664).

A relativa alta intensidade da banda D indica a dimensão cristalina da amostra FeC CM, que é estimada pela razão da intensidade da banda D para a banda G (I_D/I_G) em 0,91. Em outras palavras, a amostra tem uma maior característica desordenada devido à presença de carbono amorfo.

Devido ao método de modificação química (CM) de espécies de ferro utilizar ferroceno dissolvido em hidrocarbonetos solúveis, a pirólise do mesmo transforma o composto orgânico de ferro suportado em seus correspondentes grafite e óxido de ferro

nanométrico. Por outro lado, o ferro incorporado na matriz carbonácea é eficientemente oxidado para produzir fases de hematita e magnetita.

No geral, os resultados de DRX, e Raman possuem boa concordância inferindo que, dependendo do método de preparação, os precursores de ferro e carbono são geralmente convertidos em seus correspondentes compostos carbonáceos e óxidos de ferro.

6.2 Propriedades morfológicas e estruturais

6.2.1 SEM-EDS e TEM

As micrografias dos sólidos obtidos por distintos métodos de preparação são apresentadas na Figura 21.

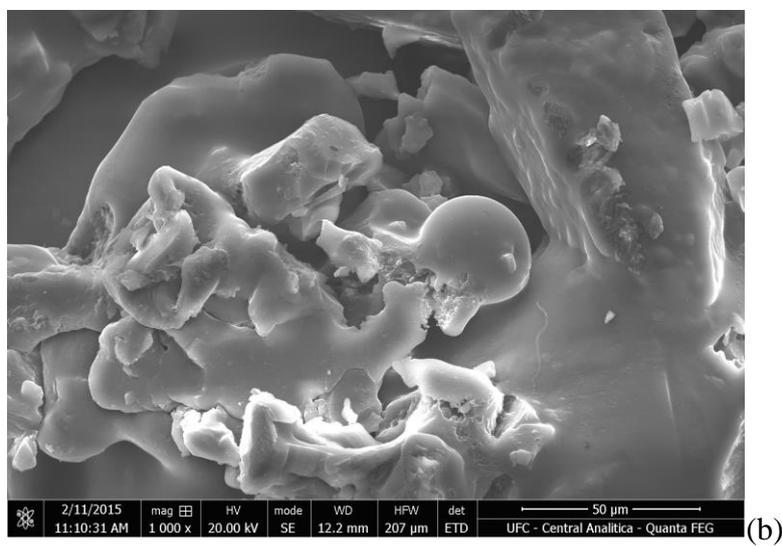
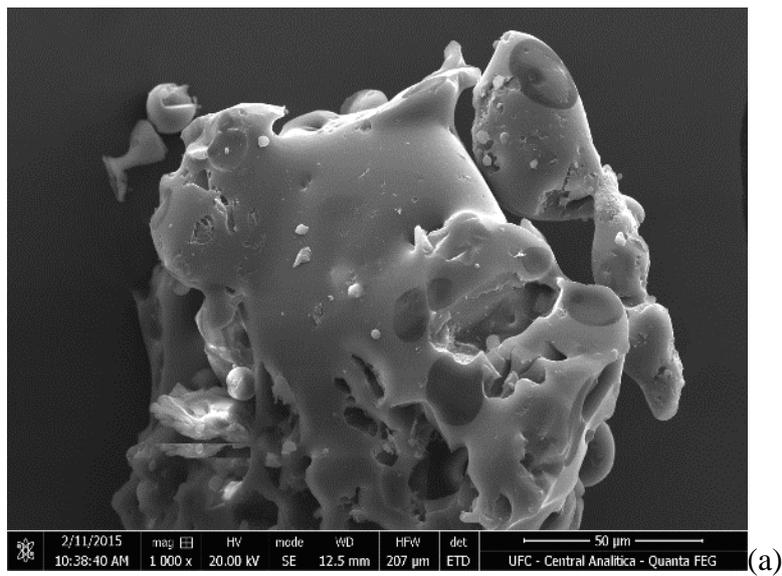
A amostra preparada pelo método sol-gel (FeC SG) apresenta uma morfologia em forma esférica distorcida e distribuição de tamanho não uniforme. Nota-se que sua superfície é irregular e formada por pequenas partículas em seu núcleo.

A imagem da amostra FeC CM, preparada por modificação química dos íons Fe, sugere partículas densas com uma superfície áspera de forma e tamanho não definidos (Figura 21b).

A micrografia do sólido preparado por co-precipitação assistida de copolímero (FeC CP) mostra que a co-precipitação do Fe, realizada em meio ácido e na presença de ácido cítrico e surfactante, forma partículas em forma semelhante a agregados densos angulares com superfície irregular, conforme observado na micrografia da Figura 21c.

A amostra obtida por impregnação, FeC IM possui uma morfologia similar àquela das partículas obtidas por pirólise em carbono polimérico (ver 5.2.1). Em outras palavras, placas com diferentes tamanhos após a calcinação em ar estático a 700 °C foram formadas (Figura 21d). Nota-se também a presença de espaços vazios nas placas, decorrentes da formação de poros, durante a calcinação.

Portanto, a decomposição térmica tanto do precursor ferroceno quanto do nitrato de ferro em nitrogênio produz fases de óxido de ferro, com distintas morfologias, a depender da atmosfera de calcinação ou pirólise utilizadas.



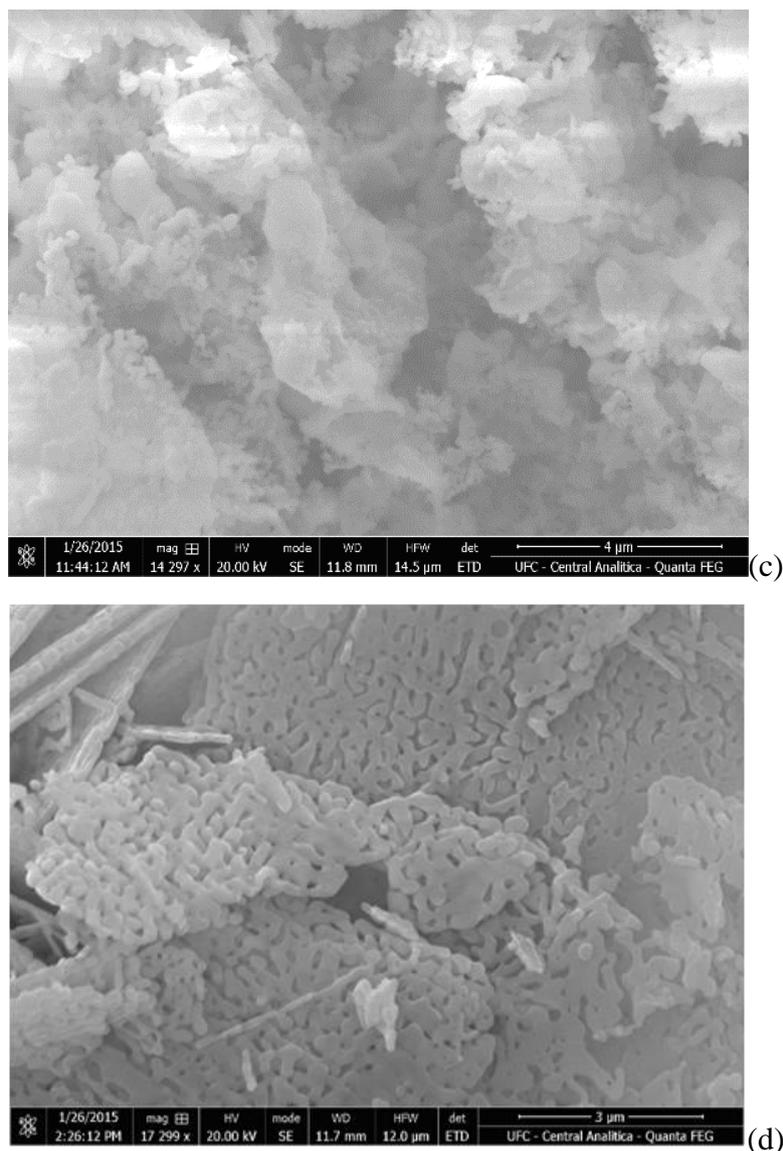


Figura 21 – Imagens de SEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação: (a) FeC SG, (b) FeC CM, (c) FeC CP e (d) FeC IM.

A composição superficial obtida através das medidas de EDS é mostrada na Tabela 5. Os sinais de Fe, C e O, oriundos dos espectros de EDS, mostram a distribuição desses elementos nas superfícies dos sólidos.

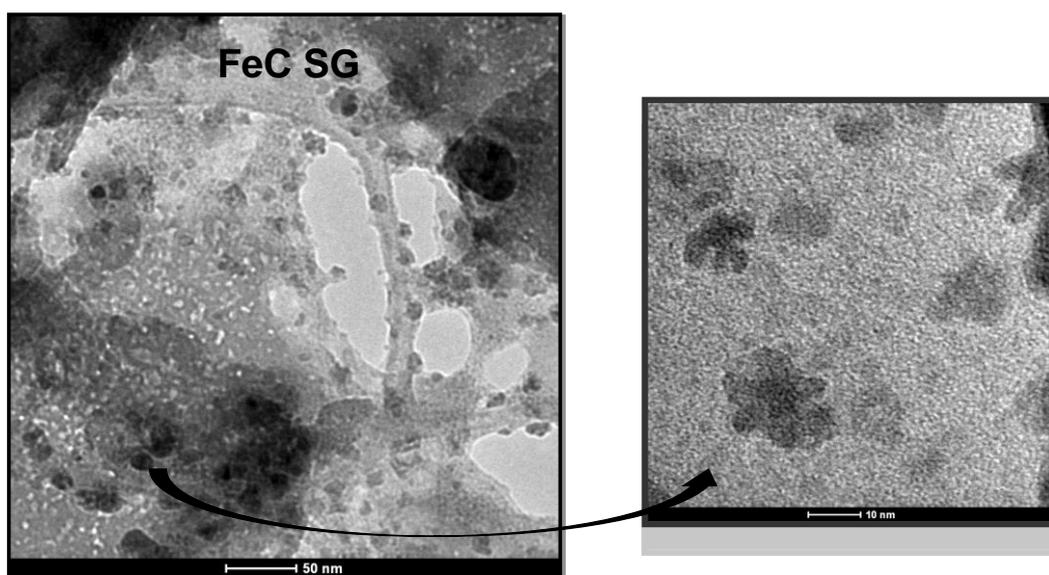
O elemento Fe encontra-se, majoritariamente, distribuído nas superfícies das amostras FeC CP e FeC IM. No caso de FeC SG e FeC CM, nota-se que o carbono é o principal componente da superfície, provavelmente devido ao seu alto teor no material de partida dessas amostras derivadas do ferroceno. Além disso, os espectros de EDS sugerem a presença de Fe, C, N e O, de maneira análoga aos materiais contendo carbono poroso e Fe dopados com nitrogênio, onde esse último elemento exerce o papel de estabilizador

das fases observadas por DRX e Raman (TANG,2017). Entretanto, a fase Fe-N-C não foi observada por DRX devido ao seu baixo teor e/ou tamanho nanométrico.

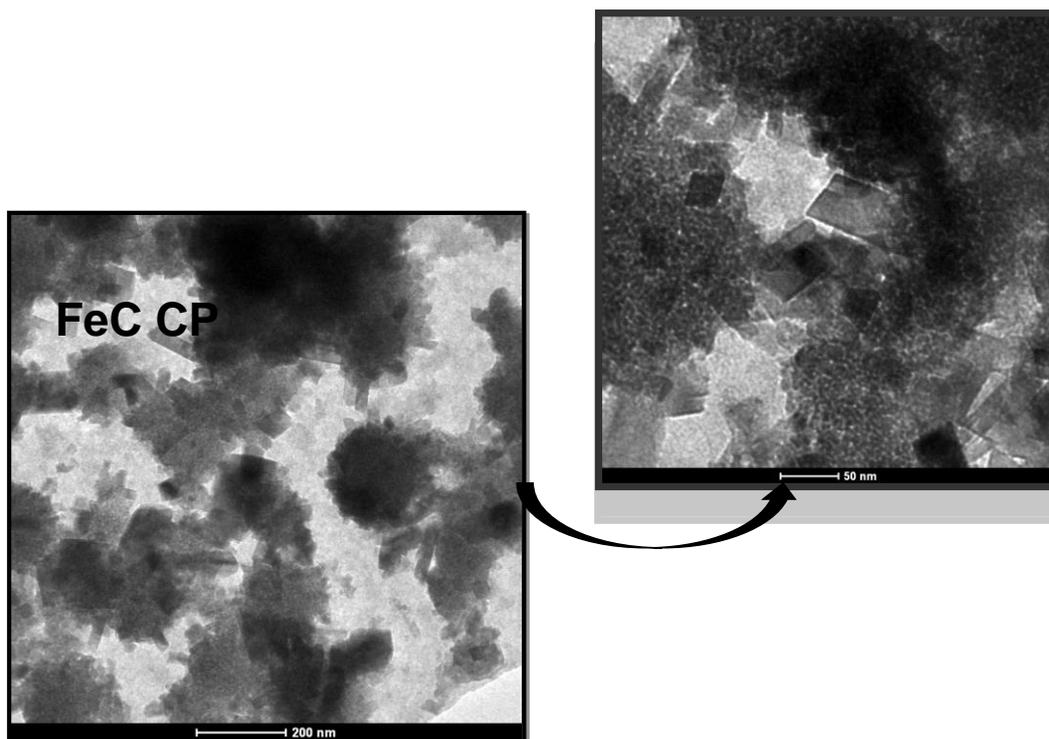
Tabela 5 – Composição superficial obtida através das medidas de EDS das amostras sintetizadas por métodos distintos.

Elemento	Pergentagem mássica			
	FeC CP	FeC SG	FeC CM	FeC IM
C	15,4	54,4	90,0	14,3
O	25,8	7,9	8,8	24,4
N	-	1,3	0,8	-
Fe	58,8	23,5	0,4	51,4

A existência das espécies de Fe na amostra FeC SG é corroborada através das medidas de TEM (Figura 22a). As nanopartículas de α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ possuem tamanho entre 1 e 12 nm e estão decorando a matriz de carbono (Figura 22a, à esquerda). Os resultados prévios de DRX e Raman sugeriram as nanopartículas de Fe, oriundos das fases mencionadas. Adicionalmente, essas partículas são formadas através das reações químicas durante os processos sol-gel tais como, oxidação, condensação, nucleação, dentre outras reações, quando o precursor de Fe foi adicionado ao meio contendo os reagentes alcóxidos. Ao final do processo, as partículas nucleadas crescem tornando-se nanopartículas ou nanoestruturas (CASTRO et al., 2012).



(a)



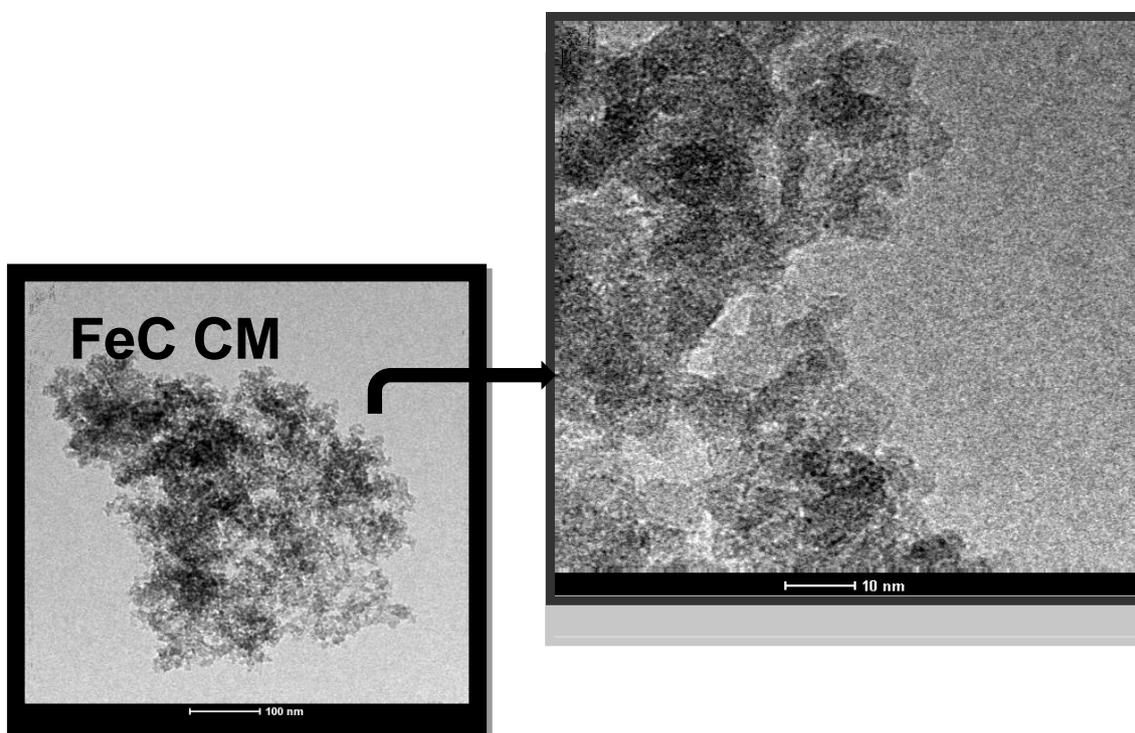
(b)

Figura 22 – Imagens de TEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação FeC SG e FeC CP. À esquerda tem-se a imagem em baixa magnificação enquanto que à direita se tem aquela em alta magnificação.

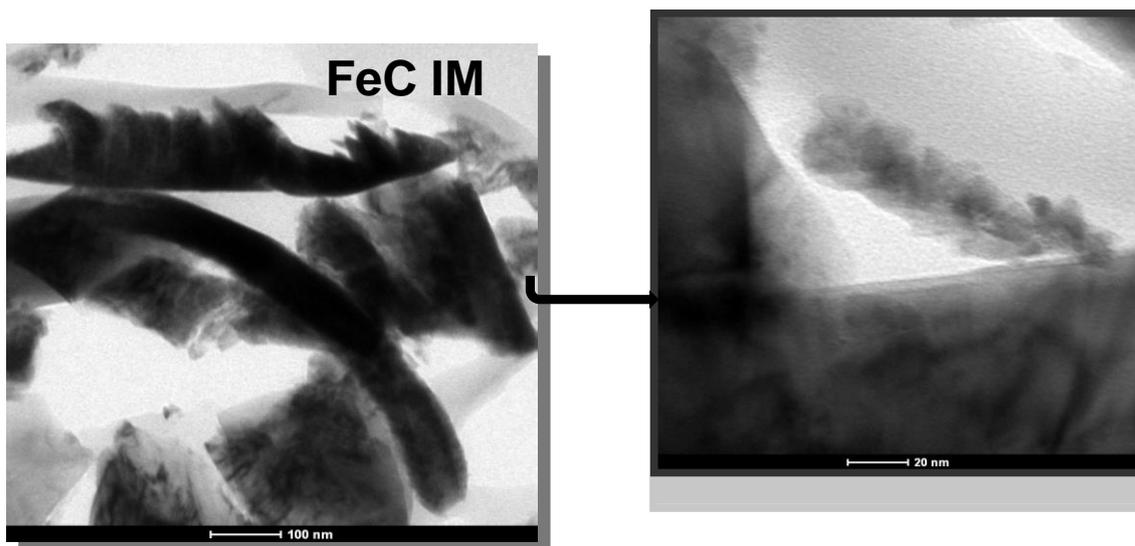
A presença de partículas em formato de quadrados concêntricos é predominante sobre a amostra FeC CP (Figura 22b, à direita). Portanto, a formação dessas partículas, majoritariamente agregadas em grandes clusters (Figura 22b, à esquerda) deve ser causada pelo método de co-precipitação assistida do polímero com as espécies de óxido de ferro, em concordância com os resultados de DRX e Raman. Nesse sentido, o método CP gera a formação de θ -Fe₃C e γ -Fe₂O₃, quando o sólido é calcinado. Isto é devido às espécies oriundas das reações de oxidação com o copolímero formando partículas agregadas, em acordo com outros estudos (MA et al., 2014).

Por outro lado, a imagem de TEM da amostra FeC CM (Figura 23a, à direita) é constituída de pequenas partículas esféricas, com forma bastante definida e tamanho da ordem de nanômetros. A imagem ainda indica que, juntamente com as nanopartículas citadas anteriormente, tem-se as espécies θ -Fe₃C e γ -Fe₂O₃, de modo que a matriz de carbono amorfo envolve tais espécies, conforme sugerido pela imagem em alta magnificação (Figura 23a, à esquerda).

As imagens de FeC IM são mostradas na Figura 23b. Nota-se que a impregnação de Fe em carbono polimérico mesoporoso seguida de calcinação em ar estático produz partículas de forma não definida e de tamanho não uniforme (de 2 a 34 nm). A morfologia é formada por placas longas, de dimensão indefinida; sobrepostas umas às outras, constituindo uma morfologia não-peculiar às espécies de ferro, conforme pode ser identificada na imagem de alta magnificação, à esquerda. Em um processo de impregnação clássica, os núcleos dos precursores das espécies α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ devem formar as espécies *oxo* em solução, que interagem com os grupamentos hidroxila e carboxila presentes no carbono mesoporoso, de modo a estabilizar estas fases após a calcinação do sólido.



(a)



(b)

Figura 23 – Imagens de TEM das amostras obtidas por distintos métodos de preparação FeC CM e FeC IM. A esquerda tem-se a imagem em baixa magnificação enquanto que a esquerda se tem aquelas em alta magnificação.

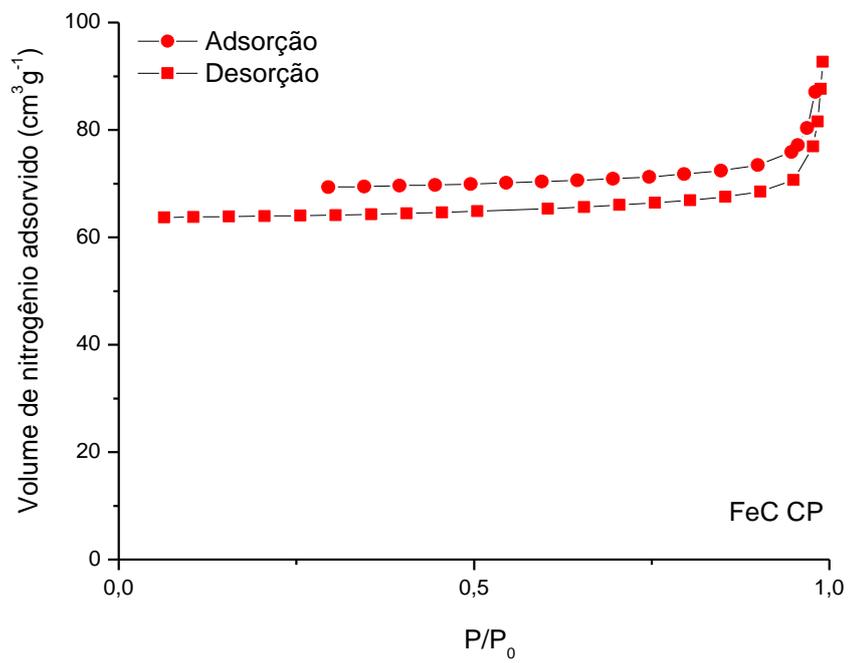
De um modo geral, as caracterizações estruturais através de DRX e espectroscopia Raman, bem como as propriedades morfológicas observadas por SEM-EDS e TEM sugerem que a formação de espécies de Fe, tais como carbetos e óxidos nanoestruturados, dependem da rota sintética escolhida. Destacam-se os métodos SG e CP são capazes de gerar óxidos e carbetos simultaneamente, com morfologias próprias desses métodos. Enquanto a geração de carbono amorfo e fases contendo óxido de ferro são encontradas via síntese através do método CM e IM.

6.3 Propriedades texturais e composição superficial

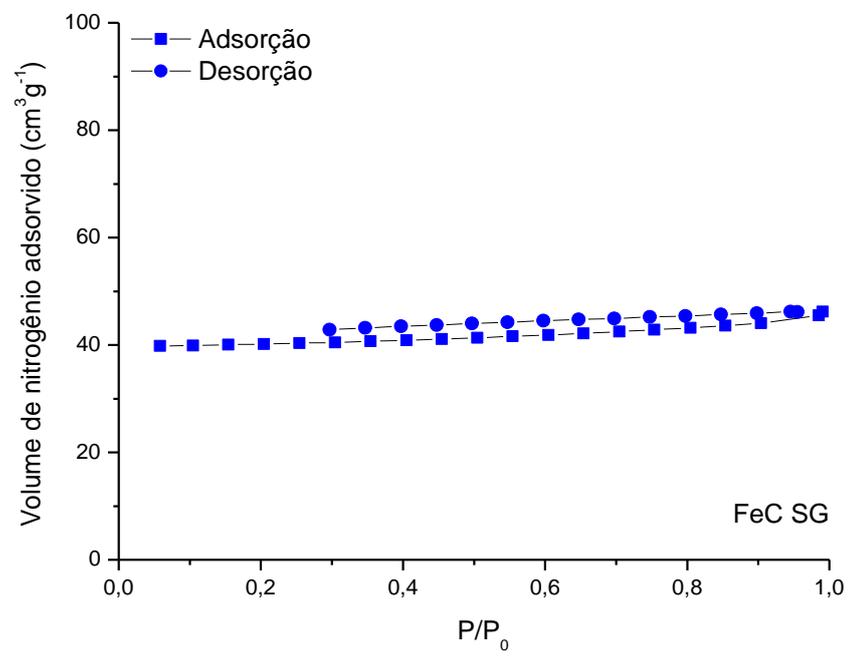
6.3.1 Propriedades texturais obtidas por fisorção de N_2

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas a partir das isotermas mostradas na Figura 24.

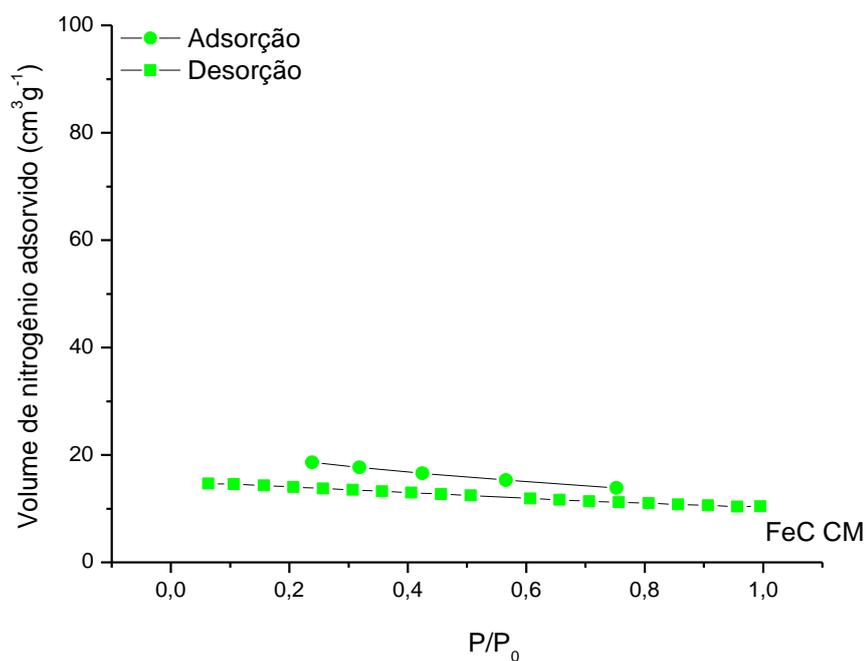
A calcinação em atmosfera de N_2 não provoca a diminuição do teor de carbono na superfície das amostras FeC SG e CM. Devido a esse elevado teor, a dessorção do N_2 do interior dos poros é afetada. Parte do gás fica retida nos poros, o que se reflete no não fechamento do ciclo de histerese dessas amostras, como pode ser observado nas Figura 24b e Figura 24c. Ainda assim os dados texturais puderam ser avaliados e são apresentados na Tabela 6.



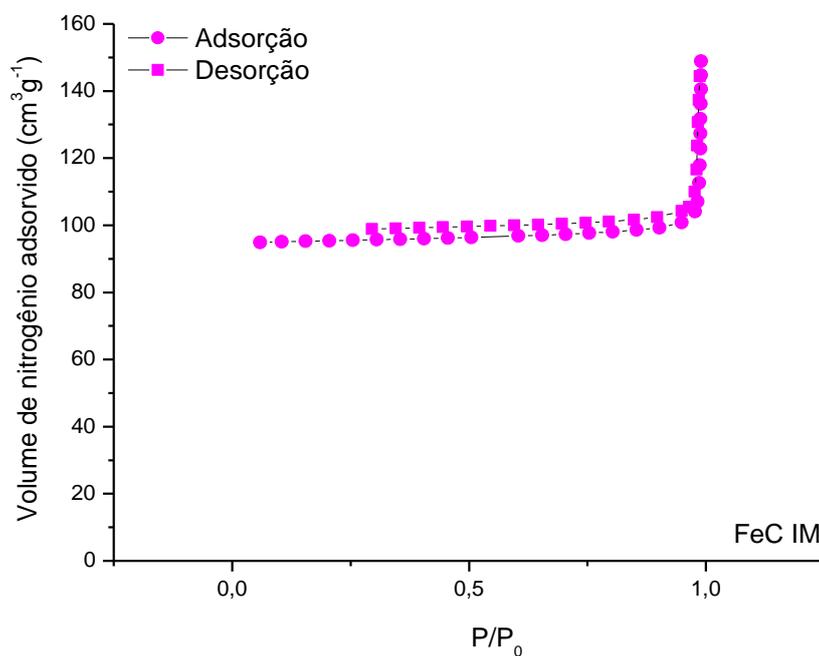
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 24 – Isothermas de adsorção-desorção de nitrogênio dos sólidos obtidos por diferentes métodos de síntese: (a) FeC CP; (b) FeC SG; (c) FeC CM e (d) FeC IM.

A química do método sol-gel baseia-se nos mecanismos de hidrólise e condensação de precursores contendo um dado metal de interesse, resultando em uma rede de óxidos do tipo M-O-M, na forma de gel. Este processo permite a obtenção de

materiais que podem ser moldados por tratamento térmico, afim de obter funcionalidades desejadas, maiores áreas superficiais e porosidade ao produto final (CASTRO et al., 2013; LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988; MARCILLY, 2006). Isto justificaria as propriedades texturais relativamente elevadas para a amostra FeC SG, quando comparada aos materiais obtidos por outros métodos de preparação. Verifica-se também, que o tamanho dos poros, encontra-se na faixa dos mesoporos com cerca de 3,3 nm, conforme se espera para amostras obtidas por esse método (CASTRO et al., 2013; LIVAGE; HENRY; SANCHEZ, 1988).

Tabela 6 – Propriedades texturais e análise química por ICP-OES dos sólidos obtidas por distintos métodos de preparação. Área superficial determinada pelo método BET (S_g); tamanho de poros pelo método BJH (D_p); volume de poros calculado em $P/P_0 = 0,99$ (V_p) e volume de microporos obtido por t-plot ($V_{t\text{-plot}}$).

Amostra	S_g ($m^2 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$V_{t\text{-plot}}$ ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Fe (%)
FeC CM	41	2,8	0,07	0,03	4,4
FeC IM	47	9,1	0,08	0,01	9,2
FeC SG	59	3,3	0,10	0,02	5,3
FeC CP	23	1,9	0,04	0,04	10,0

Destaca-se também que áreas superficiais e volumes de poros da amostra FeC IM são de $47 m^2 \cdot g^{-1}$ e $0,08 cm^3 \cdot g^{-1}$, respectivamente. Porém, o tamanho médio dos poros aumentou 3 vezes comparado com a amostra FeC SG. Esse fato é consistente com aquele observado por Cruz *et al.* (CRUZ et al., 2015), segundo a qual o uso de suporte polimérico mesoporoso resulta em catalisadores contendo Fe-C, com propriedades texturais relativamente baixas devido ao alto teor de ferro na superfície dos sólidos. Isso concorda com o elevado teor de ferro, cerca de 9%, observado por análise química por ICP-OES. Considera-se também que as espécies de Fe (hematita e maguemita) tenham seus diâmetros definidos pela porosidade externa criada pelos espaços vazios entre as partículas, de acordo com os resultados prévios de SEM (Figura 21, seção 6.2.1).

A amostra FeC CM, preparada por modificação química do ferroceno apresenta mesoporos e o volume de microporos obtidos pelo método t-plot ($0,03 cm^3 \cdot g^{-1}$) que revela sua característica microporosa. Os parâmetros texturais dessa amostra tem ($S_g=41 m^2 \cdot g^{-1}$; $V_p=0,07 cm^3 \cdot g^{-1}$) situam-se dentro de uma faixa próximas aquelas de FeC IM. Quando se analisa as propriedades texturais de FeC CM nota-se uma diminuição

desses parâmetros causado provavelmente pela oxidação parcial de hidrocarbonetos volumosos que podem ter se depositado na superfície e também bloqueado os mesoporos em um certo grau de extensão. A observação anterior está em conformidade com as imagens de TEM (Figura 12, seção 6.2.1). Outro ponto a se destacar sobre a amostra é que as micrografias revelam uma grande quantidade de partículas de dimensão nanométrica, apesar de o excesso de carbono na superfície (posteriormente observado por XPS) bloquear os poros e diminuir os parâmetros texturais. Além disso, a distribuição estrita dos poros é de 2,8 nm, indicando que a estrutura mesoporosa foi mantida na amostra.

O sólido FeC CP possui os menores parâmetros texturais de modo que a área superficial e o volume de poros são $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, respectivamente. O diâmetro dos poros dos sólidos não variou significativamente, tendo como valor 1,9 nm o que evidencia a presença de poucos mesoporos. Isto indica que o sólido é denso e poroso, em acordo com as imagens da Figura 22, seção 6.2.1. Em decorrência deste fato, as partículas que estão próximas umas das outras unem-se para formar um denso agregado, de baixa porosidade. Observa-se também que a elevada quantidade de ferro, (cerca de 10%) no sólido deve ter provocado tais características e diminuído as propriedades texturais das amostras.

A composição química obtida por ICP-OES é ilustrada na Tabela 6 e demonstra os efeitos na textura desta série de sólidos. Os valores determinados por essa técnica referem-se aos percentuais do elemento presente em todo o bulk do catalisador, o que inclui a sua superfície. Por essa razão, esses valores diferem daqueles mostrados na Tabela 5, que está relacionada somente a percentuais presentes na superfície.

Os dados evidenciam uma variação significativa no teor de Fe dos sólidos, por exemplo, a amostra FeC CM possui o teor mais baixo de Fe (cerca de 4,4%) enquanto que FeC CP tem o mais alto teor do referido elemento (10%). Essas diferenças são atribuídas aos distintos métodos usados, aos processos de lavagem, calcinação e/ou pirólise.

Os resultados acima demonstram que a eficiência das rotas sintéticas SG e IM na preparação dos sólidos porosos. Nota-se também que a morfologia e estrutura desempenham papel relevante sobre a porosidade dos sólidos contendo Fe-C.

6.3.2 Composição superficial por XPS

As análises de XPS foram realizadas sobre os sólidos a fim de identificar o estado químico desses materiais. O espectro ampliado revela a existência de Fe 2p, Fe 3p, C 2p, O 1s e N 2p, enquanto as posições dos picos estão resumidas na Tabela 7.

Tabela 7 – Energias de ligação dos níveis energéticos, por XPS, para as amostras obtidas por distintos métodos de preparação. A precisão das medidas é de ± 0.1 eV.

Amostra	Razão Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Energia de ligação (eV)				
		Fe 2p _{3/2}	Fe 2p _{1/2}	C 1s	N 1s	O 1s
Fe CP	3,0	710,9	724,3	284,7	-	529,3
				286,5		531,3
				288,1		
Fe SG	2,4	710,5	724,0	284,6	399,2	530,8
				285,8		532,4
				287,5		
Fe CM	3,5	710,9	724,5	284,8	398,7 401,0	530,5
				286,5		530,8
				288,5		533,0
FeC IM	3,1	710,5	723,8	284,8	-	529,7
				286,4		531,6
				288,7		

O elemento Fe exibiu dois sinais, com o máximo em 710 eV e um ombro em torno de 724,5 eV correspondente a Fe 2p^{3/2} e Fe 2p^{1/2} no nível interno, respectivamente. Além disso, a baixa resolução do sinal do Fe 2p^{1/2} para a amostra FeC SG (

Figura 25a) evidencia claramente o sinal em 710 eV. É interessante notar que um pico satélite encontra-se sobre as amostras FeC CP e FeC IM, o que é característico do γ -Fe₂O₃, que coincide com o que foi observado por DRX.

Entretanto, a intensidade do pico satélite é reduzida e o principal pico 2p^{3/2} encontra-se deslocado para uma região de baixa energia de ligação, no caso das amostras FeC SG e FeC CM. De acordo com os resultados, a fase α -Fe₂O₃ possui todos os íons Fe³⁺ ocupando os sítios octaédricos, enquanto que para o γ -Fe₂O₃ todos os íons Fe³⁺ ocupam sítios octaédricos e tetraédricos. Trabalhos relatados na literatura sobre catalisadores contendo Fe demonstraram os mesmos efeitos citados anteriormente

(CARVALHO et al., 2015; FUJII et al., 1998). A distinção sobre qual fase é predominante na superfície do sólido através do XPS não é possível a partir dos resultados obtidos.

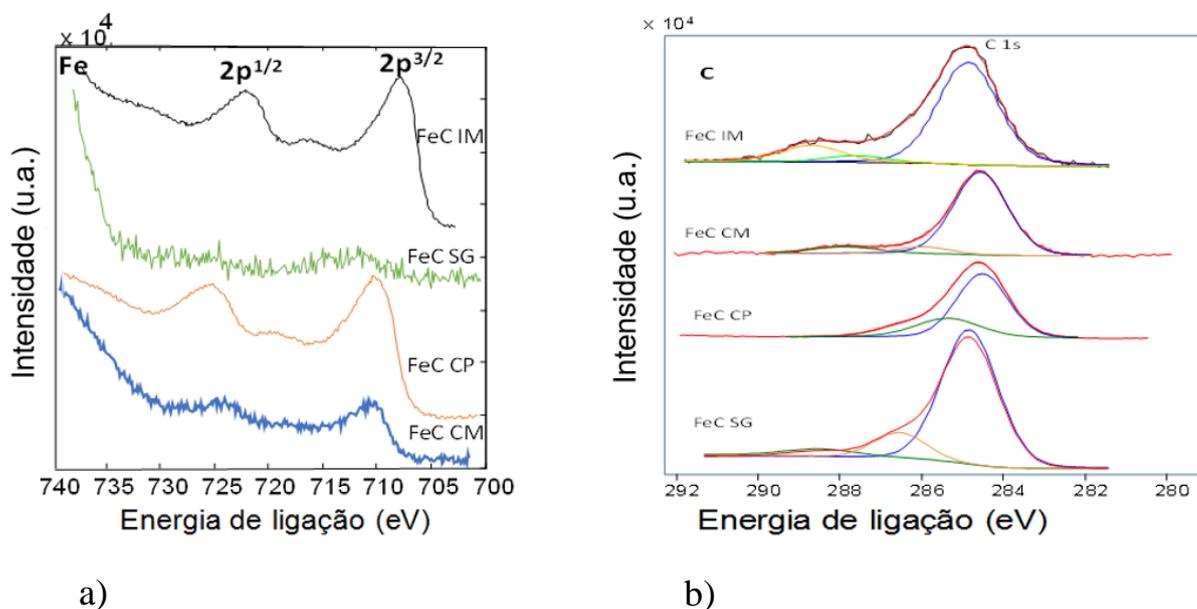


Figura 25 – (a) Espectro dos níveis energéticos do ferro e (b) C obtido através das medidas de XPS para os sólidos obtidos por distintos métodos de preparação.

Espera-se a presença de carbeto de ferro na forma $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ou Fe_2C_7 em regiões de energia de ligação em torno $283,8 \pm 0,2$ eV (ANTUNES et al., 2011; LIANG et al., 2013). Apesar de o espectro Raman das amostras FeC SG e FeC CM indicar a presença de fases de carbeto tais como $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ e Fe_2C_7 , estas bandas podem estar sobrepostas com a banda D do carbono, observada no Raman. Em outras palavras, a presença de uma grande quantidade de carbono sobre a superfície das amostras não permite a quantificação dessas espécies de carbeto por XPS. Nota-se que o sinal de carbono do carbeto de ferro é difícil de quantificar quando comparado a s outras espécies contendo ferro.

No caso da amostra FeC SG, o deslocamento do nível C $2p$ até para valores de baixa energia de ligação indica, supostamente, pouca interação dos carbeto com outras espécies de ferro observadas por DRX e Raman.

Os valores de energia de ligação do O $1s$ para a amostra FeC CM mostra contribuições em 530,8 e 533,0 eV que são superiores aos de FeC CP e FeC IM. Isso também é consistente com a formação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ANTUNES et al., 2011; LIANG et

al., 2013). Considerações similares podem ser feitas para o pico $O 1s$ da amostra preparada pelo método SG (FeC SG).

A composição atômica, obtida por XPS, para a amostra FeC CP é C:27,6%, O:58,8%, Fe:13,5%, sendo a quantidade de ferro elevada na superfície do sólido. Um comportamento similar, em termos de composição é observado na amostra FeC IM, de modo que a composição foi 18,3% de C, O:66,7%, Fe: 14,3%. Com relação às amostras obtidas pelo método CM, a composição é de C:89,8%, N:1,3%, O:8,4%, Fe:0,25% enquanto o método SG revela a composição de C:77,9%, O: 13,5%, N:1,0%, Fe:0,08%. Isso significa que o conteúdo de Fe na superfície é baixo quando a amostra é pouco oxidada. Vale ressaltar que os sinais de nitrogênio dos sinais $N 1s$ estão em torno de 400 eV. Isso evidencia que o nitrogênio está, provavelmente, na superfície das amostras FeC SG e FeC CM. Analisando os valores energia de ligação do $N 1s$, a formação de nitrogênio dopado com ferro na matriz de carbono dos sólidos promove a estabilidade dos sólidos, em conformidade com outros trabalhos (BRÜLLER et al., 2015).

A presença de espécies carbonáceas é esperada em compostos Fe-C, devido a tendência da interação entre o carbono funcionalizado e o ferro de formar carbetos de ferro estáveis e espécies de ferro dispersas em suportes. Diante desses fatores, os métodos SG e CM formam amostras peculiares, embora a quantidade de ferro na superfície seja sempre inferior ao esperado.

6.3.3 Redução dos sólidos por TPR

As curvas de TPR das obtidas por distintos métodos de preparação são mostradas na Figura 26.

De acordo com o gráfico, a amostra FeC IM possui dois picos lagos de redução tanto das fases hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para magnetita (Fe_3O_4). Em outras palavras, o pico em torno de 365°C é atribuído a redução das espécies Fe^{3+} de ambas as fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 , de acordo com os resultados de DRX, Raman e XPS. O segundo pico foi encontrado em uma faixa de 450 a 850 °C, sendo resolvido em dois outros picos pequenos, correspondendo a redução de Fe_3O_4 a FeO , com a sua posterior redução a Fe^0 (CARVALHO et al., 2015).

Salienta-se também que não há diferenças significativas, em termos de forma das curvas, entre as amostras FeC SG e FeC IM; isto indica que as espécies Fe^{3+} iniciam-se a reduzir em torno de 480 °C e forma-se um pico de redução na faixa de 680–900 °C.

Segundo CASTRO *et al.* (CASTRO *et al.*, 2013) catalisadores à base de Fe exibem nestas regiões a redução completa das espécies de Fe^{2+} em temperaturas altas. Outra possibilidade diz respeito à fraca interação das espécies de Fe com o suporte de carbono polimérico, contribuindo significativamente para a melhoria da redutibilidade das espécies de Fe como no caso da amostra FeC IM. Por outro lado, a redução das espécies de Fe com as fases de carbono ou mesmo carbeto de ferro nanométricos é muito mais forte na amostra FeC SG que a análoga FeC IM. Em adição, o tamanho de partícula da última amostra é muito maior que na amostra FeC SG, de acordo com as observações de TEM; e tal fato pode ter contribuído para o deslocamento dos picos de redução para valores de temperatura mais baixos.

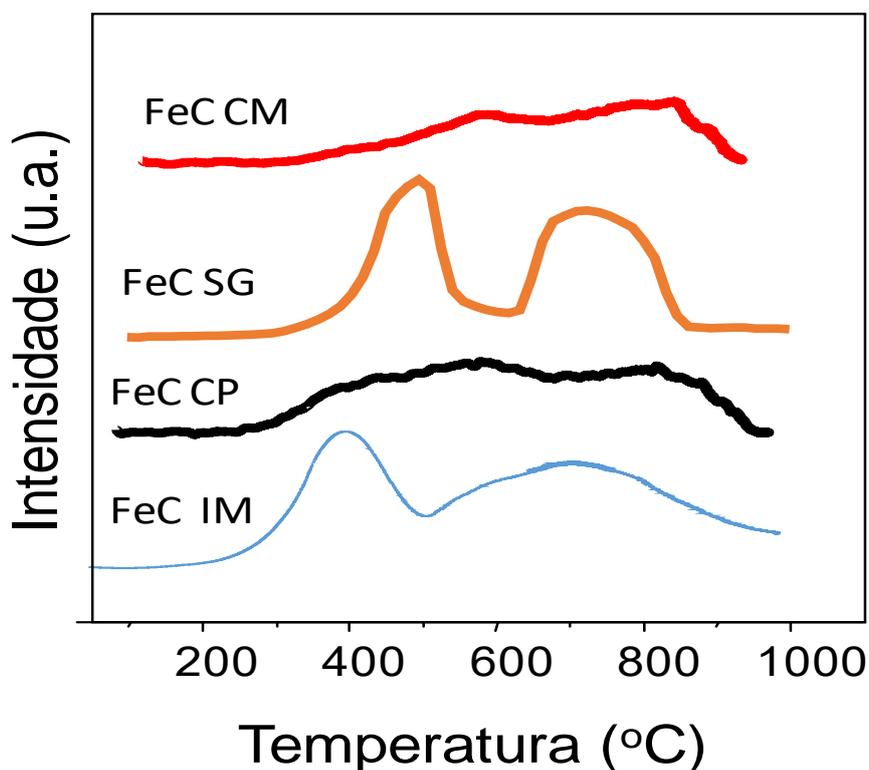


Figura 26 – Perfis de TPR das Amostras obtidas por distintos métodos de preparação.

As intensidades das curvas de TPR de FeC CM e FeC CP são mais baixas que nas amostras FeC IM e FeC SG, porém os estágios de redução das primeiras são similares. Especificamente no caso da amostra FeC CM, nota-se uma banda larga constituída de dois ombros, o primeiro na faixa de temperatura compreendida entre 500–620 °C, que é associado a redução de espécies Fe^{3+} para formar Fe_3O_4 ; e outro pico acima de 600 °C

que ilustra a redução de magnetita a Fe^0 . Adicionalmente, a redução dos carbetos pode ocorrer simultaneamente àquelas das espécies de ferro. Isto indica que o método CM promove a formação de nanopartículas de Fe^{3+} e Fe^{2+} (DRX, TEM e XPS), as quais interagem fortemente com as espécies de carbetos; conseqüentemente, os perfis de redução do sólido foram deslocados para temperaturas superiores àquelas das amostras SG e IM.

O sólido FeC CP mostra uma banda larga de redução, na qual podem ser observados dois estágios. O primeiro encontra-se entre 300 e 760°C e são associados a redução de Fe^{3+} que interagem com o suporte (CARVALHO et al., 2015). O segundo pico foi associado à redução das espécies de ferro nanocristalinas, apresentando uma redução em temperaturas mais elevadas. Este fato, combinado àquele de que método CM conduz a formação de espécies livres de Fe como na hematita e maguemita, sugere que os carbetos de ferro não são facilmente reduzidos a ferro metálico.

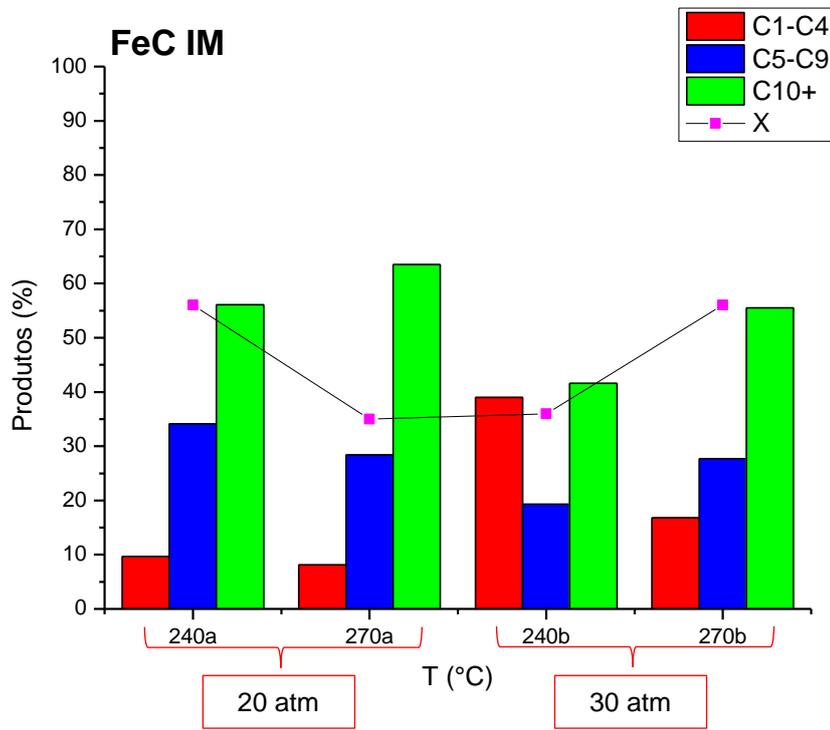
De maneira geral, a redução das amostras ocorre em temperaturas superiores a 200 °C. A redução das espécies de Fe livres de interação ocorre em temperaturas superiores a 400 °C enquanto que a redução completa das espécies nanométricas de Fe ou carbetos deste metal aos seus estados metálicos ocorre em temperaturas superiores a 700 °C. Assim, durante a reação de SFT à temperatura que varia entre 240 e 270 °C, pode-se haver a redução da fase de Fe à magnetita, entretanto as fases de carbeto presentes em alguns materiais não sofrerão mudanças por redução em consequência da temperatura.

6.4 Avaliação do comportamento catalítico dos sólidos na SFT

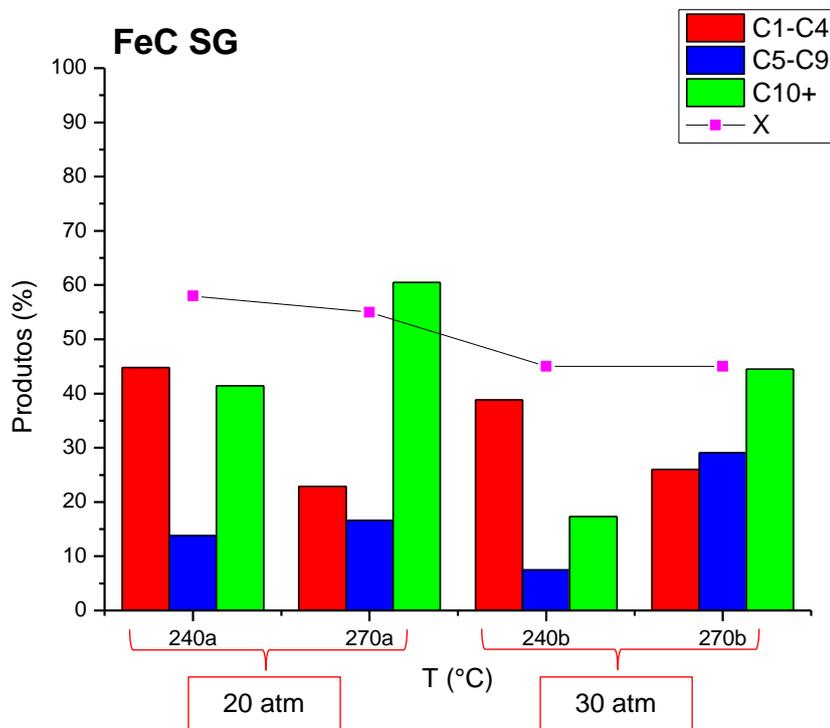
As propriedades catalíticas dos catalisadores FeC Im, FeC SG e FeC CM são mostradas na Figura 27. O catalisador FeC CP sofreu desativação completa após uma hora de reação, impedindo a avaliação catalítica.

O catalisador FeC SG apresentou uma conversão de 58%, próxima àquela do catalisador FeC IM (56%), sendo que ambos os sólidos apresentam desempenho superior àquela apresentado por FeC CM (7%) a 240 °C e 20 atm. Aumentando-se a temperatura da reação para 270°C e 20 atm, a conversão dos catalisadores FeC IM e FeC CM diminui para 41% enquanto que a conversão sobre FeC SG é mantida. Deve-se ressaltar que os valores de produtividade, apresentados na Tabela 9 do Apêndice A, seguem a mesma tendência que o efeito da temperatura. Por exemplo, a produtividade do catalisador FeC

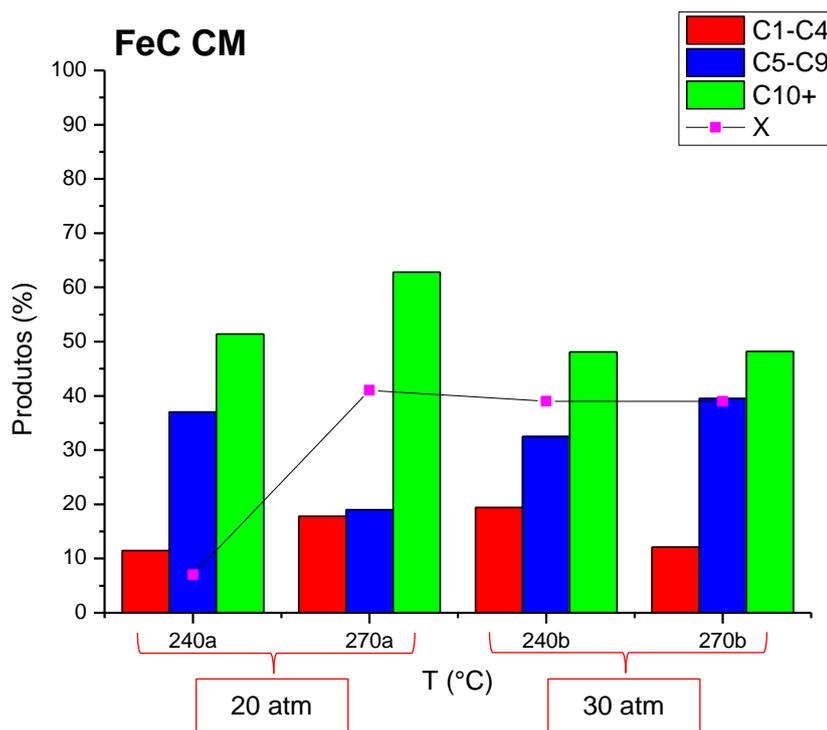
IM é $33 \text{ mg}_{\text{hidrocarboneto}} \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 240°C e 20 atm enquanto que a 270°C e 20 atm , este parâmetro aumenta para $44 \text{ mg}_{\text{hidrocarboneto}} \text{ gcat}^{-1} \text{ h}^{-1}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 27 – Distribuição de produtos e conversão após 6h de reação utilizando os catalisadores de Fe impregnados em C: (a) FeC IM; (b) FeC SG e (c) FeC CM.

As mudanças estruturais de α -Fe₂O₃ e γ -Fe₂O₃ durante a ativação do catalisador, discutidas através das caracterizações sugerem que os óxidos mencionados são transformados em Fe₃O₄, de acordo com os resultados de TPR. Como a magnetita pode ser fase ativa para a reação (CRUZ et al., 2015), todos os sólidos são ativos em 6h. Porém o catalisador FeC CP tem atividade restrita a 1h de reação, em comparação com os demais sólidos.

Comparando-se os métodos de preparação, nota-se que a preparação por modificação química (FeC CM) produz um catalisador com nanopartículas de Fe dispersas que podem sofrer coqueamento durante a reação. Tal fato é consistente com o baixo desempenho do material em baixas temperaturas de reação. Em contraposição, as fases maguemita e hematita produzidas através do método sol-gel (FeC SG) apontam a possibilidade de transformação das fases mencionadas em magnetita estável e carbetos de ferro, com melhores resultados catalíticos. Portanto, a reação de SFT pode ocorrer na presença de carbetos de ferro, de modo que os referidos carbetos são as espécies mais estáveis na presença de monóxido de carbono durante a ativação do catalisador (VAN BERGE; EVERSON, 1997; XU et al., 2014). Ressalta-se também que as espécies de Fe

impregnadas em carbono polimérico e calcinada em ar conduz a uma boa dispersão das partículas de Fe no suporte, sendo FeC IM um catalisador eficiente para a reação.

O efeito da temperatura sobre os catalisadores FeC IM e FeC SG tem tendência oposta ao esperado para sistemas em que há uma proporcionalidade entre ambos parâmetros. Os valores de pressão na faixa de 20–30 atm são relevantes para SFT devido à baixa taxa de desativação no intervalo mencionado. Também, essas elevadas pressões favorecem a atividade e seletividade aos hidrocarbonetos de cadeia longa (YAN et al., 2009).

No entanto, a dependência da pressão sobre a conversão para o catalisador FeC CM mostra uma relação direta entre ambos os parâmetros. Adicionalmente, a formação de carbetos de ferro no catalisador FeC CM é consistente com esses resultados, de modo que pressões tão altas quanto 30 atm induzem o contato dos reagentes CO e H₂ com as nanopartículas de carbetos de ferro e magnetita, promovendo a SFT.

A distribuição dos produtos formados sugere a formação de olefinas leves (C₁-C₄) parafinas (C₅-C₉) e hidrocarbonetos pesados (C₁₀⁺), como produtos principais da SFT. Nota-se também que a 270°C e 20 atm, os hidrocarbonetos C₁₀⁺ são os produtos dominantes sobre todos os sólidos estudados, com uma pequena quantidade de parafinas produzida. Por exemplo, a produção de C₁₀⁺ sobre FeC IM e FeC CM encontra-se na faixa de 47-63%; baixas temperaturas tais como 240°C e 20 atm de pressão favorecem a produção de olefinas leves.

O baixo desempenho catalítico do catalisador FeC CM em relação a FeC IM deve-se ao coqueamento e oxidação da magnetita. Por outro lado, FeC SG apresentou a melhor performance devido a produção de carbetos de ferro e magnetita estáveis, provenientes dos métodos de preparação empregados. Em especial, o catalisador FeC SG contém cerca de 1,3% de nitrogênio em sua composição, o que supostamente infere a formação de uma fase nanométrica robusta Fe-C-N, intensificando a resistência a desativação do sólido durante SFT. Outro ponto a destacar é que este catalisador a 270°C mostra elevada seletividade a hidrocarbonetos pesados e a pressão exerce menores efeitos na reação, dentro da faixa considerada. No caso do catalisador FeC IM o composto Fe-C-N pode não ter sido produzido pelo método, conduzindo a baixa performance desse sólido em SFT.

O catalisador FeC CP é desativado devido a ocorrência de *water-gas-shift reaction* (WGS) causada pela magnetita. Além disso, a reação de decomposição de hidrocarbonetos (reação de Boudouard) e outras reações paralelas podem ter ocorrido sobre este sólido levando à oclusão dos poros do material e possível desativação por coqueamento.

6.5 Conclusão

O capítulo precedente avaliou a influência de distintos métodos de síntese de catalisadores na obtenção da fase ativa de ferro e, por consequência, no comportamento catalítico dos mesmos.

O uso do ferroceno como precursor de ferro não apresentou grandes vantagens por evidenciar sua predisposição para desativação. No caso o catalisador Fe CP, esse processo se deu pela catálise de reações paralelas que levaram ao possível coqueamento do catalisador. Já para o material obtido pelo método de modificação química, FeC CM, apesar de apresentar bons resultados de seletividade, sofreu desativação após o reuso do catalisador. Isso também pode ter sido resultado de um processo lento de coqueamento ou de oxidação da fase ativa do metal, produzindo um óxido não ativo para SFT.

Os resultados obtidos para os catalisadores FeC IM e FeC SG mostram o papel fundamental do carvão de ferro na reação. Avaliando as taxas de conversão e a produtividade total de ambos, o catalisador obtido pelo método sol-gel manteve-se estável com relação a esses parâmetros, enquanto o outro material apresentou certo decaimento. Observa-se também a influência da presença do nitrogênio na superfície do sólido FeC SG, que pode ter atuado como estabilizador das ligações Fe-C, colaborando com a resistência à desativação.

7 CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Observou-se que os carbetos (θ -Fe₃C e χ -Fe₅C₂) são formados durante a calcinação do carbono mesoporoso polimérico contendo ferro em elevada temperatura. Esse sólido possui características estruturais, texturais e morfológicas interessantes por obter elevada conversão de gás de síntese. Entretanto, a reoxidação dos carbetos e outras espécies de ferro tem sido considerada ineficaz no processo da SFT.

Os efeitos da temperatura e pressão nos catalisadores à base de Fe na SFT foram investigados, sendo o efeito da temperatura decisivo sobre o desempenho catalítico. A distribuição de produtos incluindo C₁-C₄, olefinas C₂ e hidrocarbonetos de alto peso molecular como C₅-C₉ e C₁₀₊ foi avaliada. Comparado aos catalisadores convencionais de redução de hematita, os carbetos e magnetita exibiram melhor desempenho catalítico em termos de conversão de gás de síntese e seletividade do produto.

A estrutura, textura e morfologia dos catalisadores carbono contendo ferro tiveram um efeito benéfico nas suas propriedades catalíticas, dependendo do método de preparação aplicado. A rota de co-precipitação demonstrou que o precursor ferroceno pode resultar em uma fase de magnetita, entretanto, o sólido sofreu transformação de fase durante a síntese de Fischer-Tropsch e somente produtos de deslocamento de gás d'água foram observados.

O sólido obtido por modificação química do ferroceno apresentou uma boa dispersão da magnetita e nanopartículas de carbeto de ferro com sítios de Fe³⁺/Fe²⁺ expostos, porém, o sólido foi rapidamente desativado por formação de coque. A impregnação de Fe sobre carbono polimérico forneceu nanopartículas de magnetita altamente expostas sobre a superfície de carbono, porém, o catalisador sofreu desativação por formação de coque durante a SFT. O catalisador de Fe contendo carbono preparado pelo método sol-gel foi resistente a transformação de fase e coque durante SFT para produção de hidrocarbonetos pesados.

Os efeitos proporcionados pelo método sol-gel permitiram que as fases magnetita, carbono dopado com ferro e nitrogênio e nanopartículas de carbeto de ferro fossem resistentes a desativação. Além do mais, o sólido FeC SG converteu até 58 % de gás de síntese em hidrocarbonetos C₁₀⁺, com uma produtividade de até 34 % em condições relativamente brandas.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas na continuação deste trabalho, um aspecto importante consiste na caracterização completa de todos os sólidos usados após reação, a fim de determinar os compostos presentes na sua superfície e determinar a fase ativa de cada material.

O uso de promotores e novas formulações, a fim de investigar os efeitos associados ao teor de Fe sobre as propriedades estruturais dos sólidos é outro interessante aspecto a ser investigado a partir da síntese de novos catalisadores de Fe-C.

Finalmente, o estudo sistemático das condições reacionais quanto à composição, temperatura e quantidade de catalisador usados na reação deve ser realizado a fim de melhorar o desempenho dos catalisadores mais ativos.

9 PUBLICAÇÕES

9.1 Artigos publicados

1. CRUZ, M. G.A.; FERNANDES, F. A.N.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A. F.; PADRON-HERNANDEZ, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E., Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis. *Catalysis Today* (Print), v. 282, p. 174-184, 2017.

2. CRUZ, MARCIA G.A.; OLIVEIRA, ALCINEIA C.; FILHO, JOSUE M.; FERNANDES, F.A.N.; OLIVEIRA A S.; DE SOUSA, F.F.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. Fe-containing carbon catalysts from ferrocene with great catalytic properties in FTS:Influence of the preparation procedure on the catalytic performance, *Chemical Engineering Journal*, 2017 (em revisão).

3. CRUZ, MARCIA G.A.; BASTOS-NETO, M.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, JOSUE M.; SOARES, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; FERNANDES, F.A.N. On the structural, textural and morphological features of Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for Fischer-Tropsch Synthesis. *Applied Catalysis. A, General* (Print), v. 495, p. 72-83, 2015.

9.2 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. CRUZ, M. G. A.; OLIVEIRA, A. C.; FERNANDES, F. A. N.; FILHO, JOSUE M.; FERREIRA, S. S. CHARACTERIZATION OF IRON-BASED CARBIDES CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH REACTION. IMRC, Cancun, Mexico, 2015. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

2. CRUZ, M. G. A.; OLIVEIRA, A. C.; FERNANDES, F. A. N.; FILHO, JOSUE M.; FERREIRA, S. S. PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF Fe-CONTAINING CARBON APPLIED TO FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS. Cancun, Mexico, 2015.

10 REFERÊNCIAS

ANDERSON, R. B. et al. **Physical chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis**. Washington D. C.: [s.n.].

ANTUNES, E. F. et al. Analyses of residual iron in carbon nanotubes produced by camphor/ferrocene pyrolysis and purified by high temperature annealing. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 8038–8043, 2011.

BALTRUS, J. P. et al. Effects of pretreatment on the Surface Properties of Iron Fischer-Tropsch Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 48, p. 199–213, 1989.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, abr. 2001.

BENGOA, J. F. et al. Influence of intermediate iron reduced species in Fischer-Tropsch synthesis using Fe/C catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 325, n. 1, p. 68–75, maio 2007.

BEZERRA, D. P. et al. Production of α,β -unsaturated esters via Knoevenagel condensation of butyraldehyde and ethyl cyanoacetate over amine-containing carbon catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 565–569, 2015.

BRÜLLER, S. et al. Bimetallic porous porphyrin polymer-derived non-precious metal electrocatalysts for oxygen reduction reactions. **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 47, p. 23799–23808, 2015.

BUKUR, D. B. et al. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 126, n. 1, p. 85–113, maio 1995.

BUKUR, D. B.; TODIC, B.; ELBASHIR, N. Role of water-gas-shift reaction in Fischer – Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. **Catalysis Today**, 2015.

CARVALHO, D. C. et al. Ni–Fe and Co–Fe binary oxides derived from layered double hydroxides and their catalytic evaluation for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 250, p. 155–165, 2015.

CASTRO, A. J. R. et al. Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 345–355, out. 2012.

- CASTRO, A. J. R. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ for styrene production over porous iron-based catalysts. **Fuel**, v. 108, p. 740–748, jun. 2013.
- CHENG, X. et al. Fischer-Tropsch synthesis in polyethylene glycol with amorphous iron nanocatalysts prepared by chemical reduction in various solvents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 329, n. 1–2, p. 103–109, 2010.
- CHERNYAK, S. A. et al. Co catalysts supported on oxidized CNTs: Evolution of structure during preparation, reduction and catalytic test in Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 523, p. 221–229, 2016.
- CRUZ, M. G. A. et al. On the structural, textural and morphological features of Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 72–83, abr. 2015.
- CRUZ, M. G. A. et al. Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis. **Catalysis Today**, v. 282, p. 174–184, 2017.
- DE SMIT, E. et al. Local and long range order in promoted iron-based Fischer–Tropsch catalysts: A combined in situ X-ray absorption spectroscopy/wide angle X-ray scattering study. **Journal of Catalysis**, v. 262, p. 244–256, 2009.
- DE SMIT, E. et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: controlling μ (C). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 14928–14941, 2010a.
- DE SMIT, E. et al. Stability and reactivity of ϵ - χ - θ iron carbide catalyst phases in Fischer-Tropsch synthesis: controlling μ (C). **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 42, p. 14928–41, 27 out. 2010b.
- DE SMIT, E.; WECKHUYSEN, B. M. The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behaviour. **Chemical Society reviews**, v. 37, n. 12, p. 2758–81, dez. 2008.
- SOUSA, F. F.de et al. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 3201–3212, fev. 2012a.
- SOUSA, H. S. A. de et al. Nanostructured Ni-containing spinel oxides for the dry

reforming of methane: Effect of the presence of cobalt and nickel on the deactivation behaviour of catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 4, p. 12281–12291, fev. 2012b.

DLAMINI, W. M.; COVILLE, N. J.; SCURRELL, M. S. Microwave radiation in the modification of iron Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 409, p. 19–25, 2015.

DRY, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 227–241, jan. 2002.

DWYER, D. J.; HARDENBERGH, J. H. The Catalytic Reduction of Carbon Monoxide over Iron Surfaces: A Surface Science Investigation. **Journal of Catalysis**, v. 87, p. 66–76, 1984.

ELISEEV, O. L. Gas-to-liquid technologies. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 79, n. 11, p. 2509–2519, 7 jan. 2010.

FERREIRA, N. A.; MENDES FILHO, J.; OLIVEIRA, A. C. Porous ternary Fe-based catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethylbenzene in the presence (absence) of carbon dioxide. **RSC Advances**, v. 5, p. 20900–20913, 2015.

FRYKSTRAND, S. et al. On the pore forming mechanism of Upsalite, a micro- and mesoporous magnesium carbonate. **MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS**, v. 190, p. 99–104, 2014.

FUJII, T. et al. In situ XPS analysis of various iron oxide films grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy. **Physical Review B**, v. 59, p. 3195, 1998.

GALVIS, H. M. T.; JONG, K. P. DE. Catalysts for Production of Lower Olefins from Synthesis Gas : A Review. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 2130–2149, 2013.

HAGER, J. S. et al. Raman under nitrogen. The high-resolution Raman spectroscopy of crystalline uranocene, thorocene, and ferrocene. **The Journal of Chemical Physics**, v. 120, 2004.

HALLAC, B. B. et al. An optimized simulation model for iron-based Fischer–Tropsch catalyst design: Transfer limitations as functions of operating and design conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 268–279, mar. 2015.

HAMILTON, N. G. et al. The application of inelastic neutron scattering to investigate

CO hydrogenation over an iron Fischer–Tropsch synthesis catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 312, p. 221–231, 2014.

HUO, J.; SONG, H.; CHEN, X. Preparation of carbon-encapsulated iron nanoparticles by co-carbonization of aromatic heavy oil and ferrocene. **Carbon**, v. 42, n. 15, p. 3177–3182, jan. 2004.

IBRAHIM, A. A. et al. Methane decomposition over iron catalyst for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 7593–7600, 2015.

JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Conversion of biomass to liquid fuels and chemicals via Fischer-Tropsch synthesis route. In: CROCKER, M. et al. (Eds.). . **Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals**. 1st. ed. [s.l.] RSC Energy and Environment, 2010. p. 95.

KANG, S.-H. et al. Correlation of the amount of carbonaceous species with catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 109, p. 9, maio 2013.

KARIMI, A. et al. Fischer-Tropsch synthesis over ruthenium-promoted Co/Al₂O₃ catalyst with different reduction procedures. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 5, p. 503–508, 2010.

KOUPRINE, A. et al. Synthesis of ferromagnetic nanopowders from iron pentacarbonyl in capacitively coupled RF plasma. **Carbon**, v. 44, p. 2593–2601, 2006.

LE PAGE, J. F. **Applied Heterogeneous Catalysis**. Éditions T ed. Paris: [s.n.].

LIANG, Y. et al. A microfibre assembly of an iron-carbon composite with giant magnetisation. **Scientific reports**, v. 3, p. 3051, 2013.

LIVAGE, J.; HENRY, M.; SANCHEZ, C. SOL-GEL CHEMISTRY OF TRANSITION METAL OXIDES. **Prog. Solid St. Chem**, v. 18, 1988.

LU, Y.; ZHU, Z.; LIU, Z. Carbon-encapsulated Fe nanoparticles from detonation-induced pyrolysis of ferrocene. **Carbon**, v. 43, p. 369–374, 2005.

MA, Y. et al. One-pot synthesis of Fe₃O₄/C nanocomposites by PEG-assisted co-precipitation as anode materials for high-rate lithium-ion batteries. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 16, n. 10, p. 2614, 3 set. 2014.

MARCILLY, C. **ACIDO-BASIC CATALYSIS Application to Refining and**

Petrochemistry. [s.l.] Editions Technip, 2006. v. 1

MAZZUCCO, S. et al. Direct evidence of active and inactive phases of Fe catalyst nanoparticles for carbon nanotube formation. **Journal of Catalysis**, v. 319, p. 54–60, nov. 2014.

MOGOROSI, R. P. et al. Strong-metal–support interaction by molecular design: Fe–silicate interactions in Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 289, p. 140–150, 2012.

MOUSSA, S. O. et al. Graphene-Supported, Iron-Based Nanoparticles for Catalytic Production of Liquid Hydrocarbons from Synthesis Gas: The Role of the Graphene Support in Comparison with Carbon Nanotubes. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 2, p. 535–545, 7 fev. 2014.

NING, W. et al. Phase transformation of unpromoted and promoted Fe catalysts and the formation of carbonaceous compounds during Fischer–Tropsch synthesis reaction Wensheng. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 35–44, 2006.

OYAMA, T. S. **Chemistry of Transition Metal Carbide and Nitrides**. [s.l.] Blackie A & P, 1996.

PENDYALA, V. R. R. et al. Fischer-Tropsch Synthesis: Morphology, Phase Transformation, and Carbon-Layer Growth of Iron-Based Catalysts. **ChemCatChem**, v. 6, n. 7, p. 1952–1960, 4 jul. 2014.

PIROLA, C. et al. Fischer Tropsch and Water Gas Shift chemical regimes on supported iron-based catalysts at high metal loading. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 6, p. 823–827, 2009.

QIN, S. et al. Effect of Mo addition on precipitated Fe catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 304, n. 1–2, p. 128–134, 2009.

RAO, K. R. P. M. et al. Mossbauer spectroscopy study of iron-based catalysts used in Fischer-Tropsch synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 2, p. 71, 1995.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice**. Florida: Krieger Pub Co, 1996.

SING, K. S. W. et al. REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID

SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. **Fischer-Tropsch Technology**. [s.l.] Elsevier Science & Tech., 2004.

TU, J. et al. Synthesis of Fe₃O₄-nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C₅+ hydrocarbons for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 211–215, 2015.

VAN BERGE, P. J.; EVERSON, R. C. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. [s.l.: s.n.]. v. 107p. 207–212.

VARADWAJA, K. S. K.; PANIGRAHIB, M. K.; GHOSE, J. Effect of capping and particle size on Raman laser-induced degradation of g-Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, p. 4286–4292, 2004.

WEI, X. et al. Highly water-soluble nanocrystal powders of magnetite and maghemite coated with gluconic acid: Preparation, structure characterization, and surface coordination. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 76–81, 2011.

XIONG, H. et al. Fischer–Tropsch synthesis over model iron catalysts supported on carbon spheres: The effect of iron precursor, support pretreatment, catalyst preparation method and promoters. **Applied Catalysis A: General**, v. 388, n. 1–2, p. 168–178, nov. 2010.

XU, K. et al. ε-Iron carbide as a low-temperature Fischer–Tropsch synthesis catalyst. **Nature Communications**, v. 5, p. 5783, 2014.

YAN, Z. et al. Fischer–Tropsch synthesis on a model Co/SiO₂ catalyst. 2009.

YANG, J. et al. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 250–260, jan. 2014.

YU, S. et al. Synthesis and characterization of iron-based catalyst on mesoporous titania for photo-thermal F-T synthesis. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p. 870–877, 2015.

ZHAO, S. et al. Surface morphology of Hägg iron carbide (χ -Fe₅C₂) from ab initio atomistic thermodynamics. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 47–53, out. 2012.

11 APÊNDICE A – TABELAS DE DADOS DE REAÇÃO DOS CATALISADORES UTILIZADOS

Tabela 8 – Temperatura (T), Pressão (P), Conversão (XCO) e distribuição de produtos na reação de SFT sobre os catalisadores de Fe impregnados em carbono polimérico.

Amostra	T (°C)	P (atm)	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀₊ (%)	X (%)
FeCP500						
	270	30	34,8	34,3	30,9	51,0
	240	20	40,1	25,4	34,5	47,2
	240	30	14,2	41,3	44,5	45,0
	270	20	10,4	46,9	43,8	42,6
	255	25	24,3	25,5	50,2	40,1
FeCP600						
	270	30	17,9	37,1	45,0	55,4
	240	20	66,6	12,8	20,6	40,1
	240	30	11,5	40,6	47,9	36,6
	270	20	18,9	30,2	51,0	36,2
	255	25	21,4	24,0	54,6	41,5
FeCP700						
	270	30	28,9	41,0	30,0	8,4
	240	20	12,3	49,8	37,8	32,5
	240	30	46,2	25,8	28,0	33,7
	270	20	50,9	28,8	20,4	36,4
	255	25	50,9	22,0	27,0	40,7

(*) Os dados foram coletados após 6 horas de reação.

Tabela 9 – Temperatura (T), Pressão (P), Conversão (XCO) e distribuição de produtos na reação de SFT sobre os catalisadores de Fe obtidos a partir de diferentes métodos de síntese após 6 h de reação.

Amostra	T (°C)	P (atm)	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀₊ (%)	X (%)	Produtividade (mg _{hidrocarboneto} .g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
FeC IM							
	240	20	9,7	34,1	56,1	56	33
	270	30	16,8	27,7	55,5	56	44
	255	25	28,1	22,2	49,6	40	27
	270	20	8,1	28,4	63,5	35	19
	240	30	39,0	19,3	41,6	36	30
FeC SG							
	240	20	44,8	13,8	41,4	58	34
	270	30	26,0	29,1	44,5	45	35
	255	25	17,5	26,0	56,5	51	35
	270	20	22,9	16,6	60,5	55	29

	240	30	38,8	7,5	17,3	45	37
FeC CM							
	240	20	11,5	37,0	51,4	7	5
	270	30	12,1	39,5	48,2	39	30
	255	25	3,4	48,8	47,7	38	26
	270	20	17,8	19,0	62,8	41	21
	240	30	19,4	32,5	48,1	39	33