

UFMG-ICEX/DQ. 973^a

T. 439^a

PATRÍCIA ELIZABETH DE FREITAS

**Novas Rotas Redoxes para Produção de Gás de
Síntese a Partir de Gás natural ou Glicerol**

**Tese apresentada ao
Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da
Universidade Federal de Minas
Gerais como requisito parcial
para a obtenção do grau de
Doutor em Ciências – Química.**

Belo Horizonte

2013

Freitas, Patrícia Elizabeth de
F866n Novas rotas redoxes para produção de gás de síntese
2013 a partir de gás natural ou glicerol. / Patrícia
T Elizabeth de Freitas. 2013.
x, 176f. : il.

Orientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira
Co-orientador: Rochel Montero Lago

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

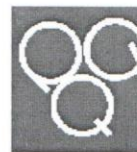
Bibliografia

1. Química inorgânica - Teses 2. Gás de síntese -
Teses 3. Glicerol - Teses 4. Gás natural - Teses I.
Oliveira, Luiz Carlos Alves de, Orientador. II. Lago,
Rochel Montero, Co-orientador III. Título.

CDU 043

UFMG

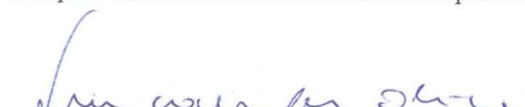
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEX
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3409-5732
FAX: 031 - 3409-5711
E-MAIL: pgquimic@qui.ufmg.br




"Novas Rotas Redoxes Para Produção de Gás de Síntese a Partir de Gás Natural
ou Glicerol"

Patricia Elizabeth de Freitas Oliveira

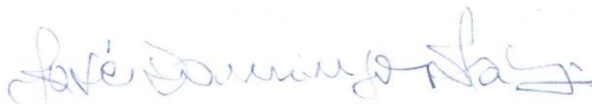
Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Orientador
UFMG


Prof. Rochel Montero Lago - Coorientador
UFMG


Prof. Ricardo Reis Soares
UFU


Profa. Juliana Cristina Tristão
UFV


Prof. José Domingos Fabris
UFMG


Prof. Guilherme Dias Rodrigues
UFMG

Belo Horizonte, 19 de julho de 2013.

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus, único e onipresente, por superar todas as expectativas!

À minha maravilhosa família, cujo apoio incondicional me faz querer ir sempre além... Esta conquista é, principalmente, dos meus pais, Toninho e Cidinha, que abriram mão dos seus sonhos para viver os meus! Aos meus irmãos, Thiago e Marquinhos, pelo amor, carinho e zelo! Não imagino minha vida sem vocês... Às minhas cunhadinhas, Grazi e Marcelinha, por integrarem tão belamente nossa família!

Aos meus demais familiares, especialmente à minha tia Andreia, por estar sempre presente, torcendo pelo meu sucesso.

Ao meu amor, Juber, por se tornar tão especial em tão pouco tempo! Muito obrigada pelo incentivo, apoio, carinho, cuidado... Estar com você na vida e na ciência é a combinação perfeita!

Ao meu orientador, Luiz, por acreditar e confiar no meu trabalho, dando-me apoio nos momentos mais difíceis. Ao meu co-orientador, Rochel, agradeço pela oportunidade de trabalhar num grupo tão diferenciado como o GRUTAm.

Ao meu grande parceiro de pesquisa, Marcelo Rosmaninho. Sem você, essa tese não seria a mesma! Muito obrigada pelas infinitas ajudas e pelos pensamentos e ideias compartilhados!

Ao Leandro, meu aluno de iniciação científica, pela enorme contribuição a este trabalho.

Aos meus amigos pra vida toda: Aluir, Carla, Eve, Ju e Raquel. A convivência com vocês fez tudo ficar mais leve e prazeroso!

A todos os meus colegas de laboratório, em especial Ana Paula, Fernanda, Ivo, Alice, Miguel e Fabiano pela disposição em ensinar e contribuir para o trabalho.

Às amigas de graduação Camilla, Sue Ellen, Roberta, Marcelle, Valéria, Ju Ladeira e Raquel pelas nossas inesquecíveis aulas de cantina.

Às amigas de república Riri, Damares, Dilly e Ti. Vocês fazem parte da minha história!

Ao José Domingos Ardisson pelas análises Mössbauer.

Aos professores do Departamento de Química pela instrução dispensada ao longo destes anos.

Aos meus alunos da UFV-Florestal, por me fazerem amar ainda mais essa profissão!

Agradeço, enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1. Processos XTL.....	2
1.1.1. <i>Processos XTL – Etapa 1.....</i>	<i>3</i>
1.1.2. <i>Processos XTL – Etapa 2: Síntese de Fischer-Tropsch.....</i>	<i>6</i>
1.1.3. <i>Processos XTL – Etapa 3.....</i>	<i>11</i>
1.2. Gás Natural Associado.....	12
1.2.1. <i>Gás Natural Associado: Origem e problemas.....</i>	<i>12</i>
1.2.2. <i>Gás Natural Associado: Alternativas existentes.....</i>	<i>14</i>
1.3. Glicerol residual do biodiesel.....	16
1.3.1. <i>A indústria do biodiesel e a geração de glicerol.....</i>	<i>16</i>
1.3.2. <i>Geração de H₂ e gás de síntese a partir do glicerol.....</i>	<i>17</i>
1.4. Uma nova rota de produção de gás de síntese a partir de rejeitos de combustível.....	18
1.4.1. <i>Aproveitamento e transporte do gás natural associado.....</i>	<i>19</i>
1.4.2. <i>Rota alternativa de geração de gás de síntese a partir do glicerol.....</i>	<i>21</i>
1.5. Objetivos.....	22
1.6. Referências Bibliográficas.....	24
CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Síntese dos catalisadores.....	29
2.1.1. <i>Catalisadores baseados em Fe suportados em Al₂O₃.....</i>	<i>29</i>
2.1.2. <i>Catalisadores baseados em Ni suportados em Al₂O₃.....</i>	<i>30</i>
2.1.3. <i>Catalisadores baseados em Co suportados em Al₂O₃.....</i>	<i>31</i>
2.1.4. <i>Catalisador bimetálico baseado em Fe e Co suportado em Al₂O₃.....</i>	<i>31</i>
2.1.5. <i>Catalisador bimetálico baseado em Fe e Ni suportado em Al₂O₃.....</i>	<i>31</i>
2.1.6. <i>Catalisadores baseados em Fe e suportado em bentonita.....</i>	<i>31</i>
2.1.7. <i>Catalisadores baseados em Fe suportados em MCM-41.....</i>	<i>32</i>

2.2	Produção de gás de síntese a partir do metano.....	33
2.2.1.	<i>Etapa 1: Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>33</i>
2.2.2.	<i>Etapa 2: Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>34</i>
2.3.	Produção de gás de síntese a partir do glicerol.....	35
2.3.1.	<i>Etapa 1: Reações de conversão do glicerol a temperaturas programadas.....</i>	<i>35</i>
2.3.2.	<i>Etapa 2: Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>35</i>
2.4.	Caracterização dos materiais.....	36
2.4.1.	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>36</i>
2.4.2.	<i>Análise Térmica.....</i>	<i>36</i>
2.4.3.	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	<i>36</i>
2.4.4.	<i>Espectroscopia Mössbauer.....</i>	<i>36</i>
2.4.5.	<i>Espectroscopia Raman.....</i>	<i>37</i>
2.4.6.	<i>Redução a temperaturas programadas (RTP).....</i>	<i>37</i>
2.4.7.	<i>Dessorção a temperaturas programadas.....</i>	<i>37</i>
2.5.	Referências Bibliográficas.....	37
CAPÍTULO 3. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO.....		37
Resumo.....		39
3.1.	Catalisadores baseados em Fe suportados em alumina.....	40
3.1.1.	<i>Caracterização das hematitas suportadas.....</i>	<i>40</i>
3.1.2.	<i>Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>43</i>
3.1.3.	<i>Caracterização dos compósitos Fe/C.....</i>	<i>45</i>
3.1.4.	<i>Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>52</i>
3.1.5.	<i>Ciclos de deposição/oxidação de carbono – Sistema Fe10A.....</i>	<i>57</i>
3.1.6.	<i>Investigação do mecanismo de formação de metano durante a oxidação.....</i>	<i>62</i>
3.2.	Catalisadores baseados em Ni suportados em alumina.....	65
3.2.1.	<i>Caracterização dos óxidos de níquel suportados.....</i>	<i>65</i>
3.2.2.	<i>Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>67</i>
3.2.3.	<i>Caracterização dos compósitos Ni/C.....</i>	<i>68</i>
3.2.4.	<i>Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>72</i>
3.3.	Catalisadores baseados em Co suportados em alumina.....	75

3.3.1.	<i>Caracterização dos óxidos de cobalto suportados.....</i>	<i>75</i>
3.3.2.	<i>Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>76</i>
3.3.3.	<i>Caracterização dos compósitos Co/C.....</i>	<i>77</i>
3.3.4.	<i>Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>82</i>
3.4.	Catalisador bimetálico baseado em Fe e Co suportado em alumina.....	85
3.4.1.	<i>Caracterização do óxido de ferro e cobalto suportado.....</i>	<i>85</i>
3.4.2.	<i>Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>88</i>
3.4.3.	<i>Caracterização do compósito M/C (M=Fe/Co).....</i>	<i>89</i>
3.4.4.	<i>Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>95</i>
3.5.	Catalisador bimetálico baseado em Fe e Ni suportado em alumina.....	97
3.5.1.	<i>Caracterização do óxido de ferro e cobalto suportado.....</i>	<i>97</i>
3.5.2.	<i>Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas.....</i>	<i>100</i>
3.5.3.	<i>Caracterização do compósito M/C (M=Fe/Co).....</i>	<i>101</i>
3.5.4.	<i>Oxidação a temperaturas programadas.....</i>	<i>105</i>
3.6.	Comparação entre os catalisadores.....	107
3.7.	Conclusões.....	110
3.8.	Referências Bibliográficas.....	112
CAPÍTULO 4. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO GLICEROL		113
Resumo.....		114
4.1.	Catalisadores baseados em Fe suportados em alumina.....	115
4.1.1.	<i>Reações de deposição de carbono.....</i>	<i>115</i>
4.1.2.	<i>Caracterização dos compósitos Fe⁰/C.....</i>	<i>117</i>
4.1.3.	<i>Oxidação à temperatura programada.....</i>	<i>123</i>
4.2.	Catalisadores baseados em Fe suportados em bentonita.....	127
4.2.1.	<i>Caracterização dos óxidos suportados.....</i>	<i>127</i>
4.2.2.	<i>Reações de deposição de carbono.....</i>	<i>130</i>
4.2.3.	<i>Caracterização dos compósitos Fe⁰/C.....</i>	<i>131</i>
4.2.4.	<i>Oxidação à temperatura programada.....</i>	<i>136</i>
4.3.	Catalisadores baseados em Fe suportados em MCM-41.....	140
4.3.1.	<i>Caracterização dos óxidos suportados.....</i>	<i>140</i>
4.3.2.	<i>Reações de deposição de carbono.....</i>	<i>145</i>
4.3.3.	<i>Caracterização dos compósitos Fe⁰/C.....</i>	<i>146</i>
4.3.4.	<i>Oxidação à temperatura programada.....</i>	<i>152</i>

4.4. Comparação entre os catalisadores.....	154
4.5. Conclusões.....	157
4.6. Referências Bibliográficas.....	158
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	159
ANEXOS.....	160
ANEXO I. TABELAS.....	161
ANEXO II. CURVAS ANALÍTICAS.....	166
ANEXO II. FIGURAS.....	169
PUBLICAÇÕES.....	174

RESUMO GERAL

A demanda por combustíveis mais limpos, associada à busca pela independência de fontes não renováveis de energia, tem promovido o desenvolvimento dos processos que convertem uma fonte qualquer de carbono (X) em líquidos sintéticos (*to liquid - TL*) (Processos *XTL*). Neste trabalho, apresenta-se uma nova tecnologia de geração de gás de síntese, matéria-prima para a produção de hidrocarbonetos, a partir de gás natural associado e glicerol residual da indústria do biodiesel.

O Capítulo 1 oferece uma introdução geral sobre os processos *XTL*, bem como suas principais etapas. A origem, problemas e principais alternativas existentes para aproveitamento do gás natural associado são expostos. Contextualizou-se, ainda, a indústria do biodiesel e a geração de glicerol no Brasil. Por fim, apresentou-se a tecnologia desenvolvida neste trabalho. O Capítulo 2 descreve a parte experimental.

No Capítulo 3, óxidos baseados em Fe, Ni, Co ou a combinação desses metais suportados em Al_2O_3 , foram investigados como catalisadores nos processos de deposição/oxidação de C, tendo-se CH_4 como substrato. Para os catalisadores de Fe, destaca-se o sistema Fe10A (10% m/m de Fe_2O_3 em Al_2O_3), que levou à formação de grandes quantidades de gás de síntese (0,5 mmol de H_2 e 0,05 mmol de CO) e CH_4 (0,03 mmol). Considerando-se a série de catalisadores de Ni, verificou-se maior atividade catalítica para o sistema Ni10A (10% m/m de NiO em Al_2O_3), capaz de gerar 1,4 mmol de H_2 e 0,2 mmol de CO durante a oxidação. Dentre os materiais à base de Co, Co30A (30% m/m de Co_2O_3 em Al_2O_3) mostrou a maior atividade na etapa de deposição de C (25%), sendo possível detectar apenas H_2 durante a oxidação. A adição de Co ao catalisador de Fe, Co10Fe20A (10% de Co_2O_3 e 20% Fe_2O_3 em Al_2O_3), tornou-o mais ativo na geração de gás de síntese (1,8 mmol de H_2 e de CO). O catalisador Ni10Fe20A (10% de NiO e 20% Fe_2O_3 em Al_2O_3) mostrou resultados semelhantes ao sistema bimetálico à base de Fe e Co.

O Capítulo 4 relata o uso de óxidos de Fe suportados em diferentes matrizes como catalisadores, tendo-se glicerol como substrato. Para a matriz alumina, verificou-se um aumento na atividade dos catalisadores com a adição de metal, com máximo para o sistema Fe30A (30% m/m de Fe_2O_3 em Al_2O_3), capaz de gerar gás de síntese com razão H_2/CO igual a 1,9. Os catalisadores suportados em bentonita configuraram-se como os menos ativos nas reações envolvendo glicerol. Para os materiais suportados em MCM-41, destaca-se o material Fe30MCM (30% m/m de Fe_2O_3 em MCM-41), que produziu cerca de 4mmol de H_2 e a mesma quantidade de CO.

ABSTRACT

The requirement for cleaner fuels associated with the demand for independence from non-renewable energy has promoted the development of process that convert any carbon source (X) in synthetic liquid (to liquid –TL) (XTL processes). In this paper, we present a new technology for generation of syngas, an important feedstock to fuel production, using associated natural gas and residual glycerol from biodiesel industries.

In Chapter 1 it is presented a general introduction about the XTL processes, as well as the main steps involved. The origin, problems and main alternatives for utilization of associated natural gas are shown. It was still exhibited the context of biodiesel industry and industrial generation of glycerol in Brazil. Finally, the technology developed in this work was presented. In Chapter 2, it was described the applied methodology.

In Chapter 3, metal oxides based on Fe, Ni, Co or a combination of these metals supported on alumina were investigated as catalysts in carbon deposition/ oxidation processes, using CH₄ as substrate for the chemical reaction. For the Fe-based catalysts, it stands out Fe10A material (10 wt.% of Fe₂O₃ in Al₂O₃), which led to formation of large quantities of syngas (0.5 mmol of H₂ and 0.05 mmol of CO) and CH₄ (0.03 mmol). Regarding the Ni catalysts serie, Ni10A (10 wt.% of NiO in Al₂O₃) showed higher catalytic activity, being able to generate 1.4 mmol of H₂ and 0.2 mmol of CO during oxidation step. Among the Co-based materials, Co30A (30 wt.% of Co₂O₃ in Al₂O₃) showed the best performance in the carbon deposition step, detecting only H₂ formation during oxidation. The addition of Co to the Fe catalyst, Co10Fe20A (10 wt.% of Co₂O₃ and 20 wt.% of Fe₂O₃ in Al₂O₃), improved the activity of this system in syngas generation (1.8 mmol of H₂ and of CO). The Ni10Fe20A catalyst (10 wt.% of NiO and 20 wt.% of Fe₂O₃ in Al₂O₃) showed similar results to bimetallic system based on Fe and Co.

Chapter 4 reports the use of iron oxides supported on the various matrices as catalysts in carbon deposition/oxidation process, using glycerol as substrate. For alumina support, there is an increase in the activity of the catalysts with metal addition, highlighting Fe30A material (30 wt.% of Fe₂O₃ in Al₂O₃), which is able to produce syngas at a H₂:CO ratio of 1.9:1. The catalysts supported on bentonite configured as the less active in reactions involving glycerol. For the systems supported on MCM-41, Fe30MCM (30 wt.% of Fe₂O₃ in MCM-41) showed higher activity, being capable to generate about 4 mmol of H₂ and the same amount of CO.

Capítulo 1. Introdução

1.1. PROCESSOS XTL

Os processos *XTL* (*X to liquid*), onde *X* representa qualquer fonte de carbono, são aqueles capazes de converter esse carbono em hidrocarbonetos líquidos sintéticos. Essa fonte de carbono pode ser o carvão, o gás natural, os óleos extrapesados ou, ainda, a biomassa, determinando-se o nome do processo em função do tipo de carbono utilizado. Dessa forma, processos envolvendo a conversão de carvão em líquidos são denominados *coal-to-liquid* ou simplesmente *CTL*. Caso a fonte de carbono seja o gás natural, os processos são chamados *gas-to-liquid* (*GTL*). Para transformação de óleos em líquidos, *oil-to-liquid* (*OTL*) e biomassa, *biomass-to-liquid* (*BTL*) [1]. A Figura 1.1 relaciona as fontes de carbono ao processo correspondente.

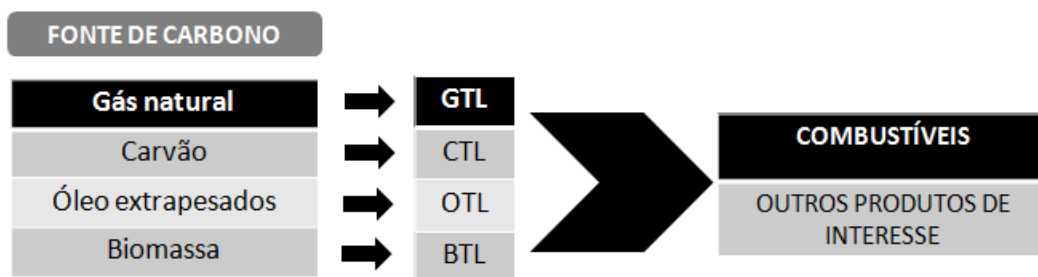


Figura 1.1. Processos *XTL*: distintas fontes de carbono e tecnologias correspondentes.

Os processos *XTL* podem ser divididos em duas etapas. Na primeira, a fonte de carbono é convertida em gás de síntese, uma mistura de CO e H₂. Esse gás é convertido, na segunda etapa, em hidrocarbonetos líquidos sintéticos via síntese de Fischer-Tropsch. Esses líquidos são beneficiados, na Etapa 3, a fim de se separarem as frações de interesse. A Figura 1.2 mostra um esquema das etapas envolvidas em processos *XTL*.

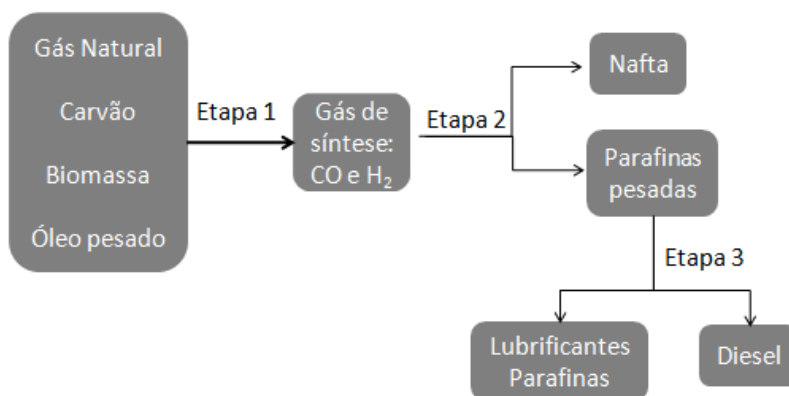


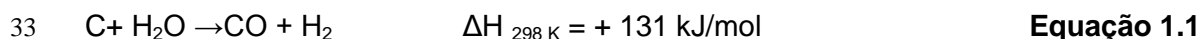
Figura 1.2. Etapas envolvidas nos processos *XTL*.

25 1.1.1. Processos XTL – Etapa 1

26

27 A Etapa 1 dos processos XTL contempla a conversão da fonte de carbono em
 28 gás de síntese. Essa conversão depende, basicamente, do estado físico no qual essa
 29 fonte de encontra. Para amostras sólidas, como carvão e biomassa, obtém-se o gás
 30 de síntese através da gaseificação, um processo de oxidação parcial controlada
 31 através da água [2, 3] (Equação 1.1).

32



34

35 No caso da biomassa, faz-se necessária a realização de uma etapa preliminar,
 36 a pirólise, a fim de transformar essa fonte de carbono em carvão e, posteriormente, em
 37 CO e H₂ (Figura 1.3).



38

39

40 **Figura 1.3.** Esquema de conversão da biomassa em gás de síntese

41

42 Amostras gasosas, como o gás natural, podem ser convertidas em gás de
 43 síntese através de diversos processos, destacando-se o procedimento de reforma,
 44 uma reação rápida e endotérmica que requer altos fluxos de calor [4-7].

45 Existem vários tipos de reação de reforma, dentre os mais importantes os
 46 processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma auto-térmica.

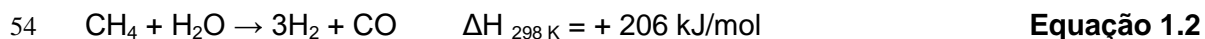
47

48 • **Reforma a vapor**

49

50 Nas reações de reforma a vapor, o metano, principal constituinte do gás
 51 natural, reage com vapor de água, em temperaturas compreendidas entre 800 e 900
 52 °C, para produzir gás de síntese (Equação 1.2) [8].

53

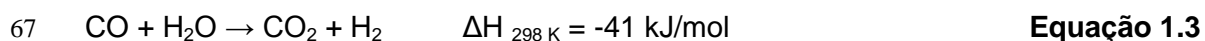


55

56 Essas reações ocorrem na presença de um catalisador, especialmente Rh e Ni,
 57 destacando-se esse último pelo baixo custo associado e elevada atividade catalítica. A
 58 mistura de gás de síntese gerada nessas reações contém um elevado teor de H₂,
 59 apresentando uma relação H₂/CO da ordem de 3.

60 Uma grande desvantagem desse processo está associada à necessidade de
61 se usar excesso de vapor de água a fim de diminuir a desativação do catalisador por
62 deposição de carbono. Contudo, esse procedimento acaba favorecendo a ocorrência
63 da reação de gás d'água, um processo que converte monóxido de carbono em dióxido
64 de carbono, na presença da água, deixando a mistura de gases ainda mais pobre em
65 CO (Equação 1.3).

66



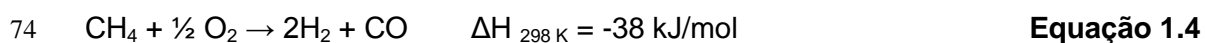
68

69 • **Oxidação parcial**

70

71 A oxidação parcial é um procedimento exotérmico, que envolve quantidades
72 limitantes de oxidante, O_2 (Equação 1.4) [9, 10].

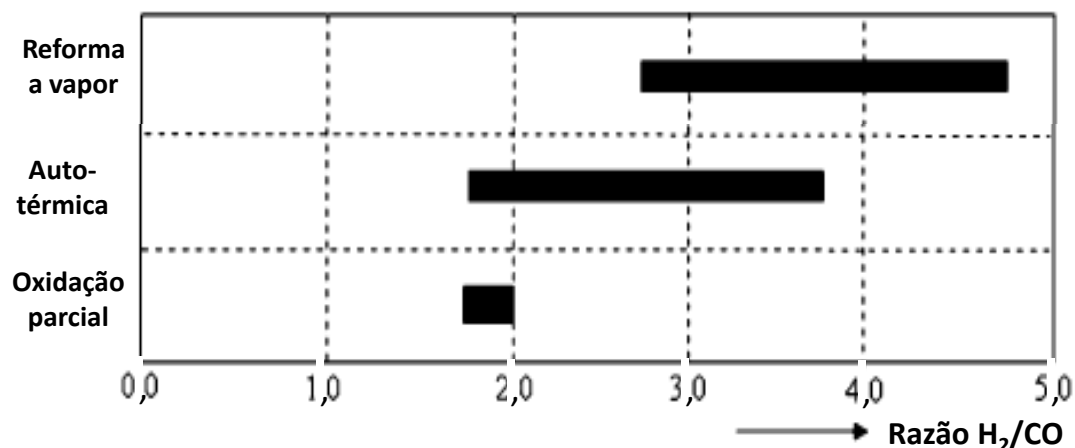
73



75

76 A oxidação parcial pode ocorrer tanto por via térmica quanto catalítica,
77 destacando-se, nesse segundo caso, o uso de catalisadores baseados em Ni, Rh e Pt.
78 A mistura de gás de síntese gerada nessas reações apresenta uma relação H_2/CO
79 intermediária, entre 1,7 e 1,8. Como desvantagem desse processo ressalta-se a
80 necessidade de uma planta geradora de O_2 *in situ*.

81 A síntese de Fischer-Tropsch, processo que transforma o gás de síntese
82 gerado na Etapa 1 em hidrocarbonetos líquidos sintéticos, requer uma proporção ideal
83 entre os gases H_2 e CO , igual a 2. Os dois processos de reforma apresentados
84 relatam formação de gás de síntese com relação entre os gases em inconformidade
85 com a requerida. Como a reforma a vapor produz uma mistura rica em H_2 , enquanto
86 que a oxidação parcial leva à formação de gás de síntese com quantidade limitante de
87 hidrogênio, a combinação desses dois processos parece ser uma alternativa
88 interessante na geração de uma mistura com proporção H_2/CO intermediária (Figura
89 1.4). Assim, surge o processo denominado reforma auto-térmica, que resulta da
90 combinação das tecnologias de reforma anteriormente apresentadas [11].



91

92 **Figura 1.4.** Razão H₂/CO em função do tipo de reforma realizada. Adaptada de [11]

93

94 • **Reforma Auto-térmica**

95

96 As reações de reforma auto-térmica representam uma combinação entre as
97 reações de reforma a vapor e oxidação parcial (Equação 1.5).

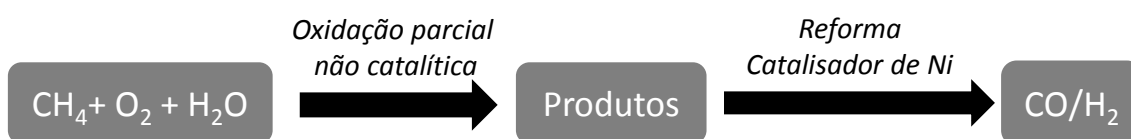
98



100

101 Nesse processo, primeiramente o gás natural é oxidado parcialmente por via
102 térmica, sendo os produtos reformados na presença de vapor de água e catalisadores
103 de Ni (Figura 1.5) [12].

104



105

106

107 **Figura 1.5.** Esquema representativo do processo de reforma auto-térmica.

108

109 A razão H₂/CO presente na mistura de gás de síntese produzida nessas
110 reações pode ser controlada pela proporção H₂O/O₂ utilizada.

111 Além disso, esses processos envolvem baixo consumo energético, uma vez
112 que o processo exotérmico de oxidação parcial fornece energia para a etapa de
113 reforma a vapor.

114

115 1.1.2. Processos XTL – Etapa 2: Síntese de Fischer-Tropsch

116

117 • **Síntese de Fischer-Tropsch: Evolução Histórica**

118

119 O começo do século XX representou um marco importante no desenvolvimento
120 da catálise industrial, caracterizando-se como uma era de grandes descobertas. A
121 hidrogenação de monóxido e dióxido de carbono para geração de metano utilizando-
122 se catalisadores baseados em Ni foi descrita por Sabatier and Senderens, em 1902
123 [13]. Já em 1922, os alemães Franz Fischer e Hans Tropsch realizaram, no Instituto
124 Kaiser Wilhelm, o Processo Synthol, no qual uma mistura de CO e H₂ foi convertida
125 em compostos oxigenados alifáticos, na presença de placas de Fe alcalinizado e
126 elevadas pressões. Um ano mais tarde, em 1923, os mesmos cientistas conduziram o
127 Processo *Synthol* em condições mais brandas (pressão de 7 bar), possibilitando a
128 obtenção de hidrocarbonetos pesados, tendo-se Fe suportado em óxido de zinco e Co
129 disperso numa matriz de óxido de cromo como principais catalisadores [13, 14].

130 O desenvolvimento da tecnologia Fischer-Tropsch está intimamente ligado ao
131 contexto histórico vigente na Alemanha no início do século XX. Neste período, durante
132 a 1ª Guerra, o país, pobre em recursos petrolíferos, sofreu embargo dos países rivais,
133 fazendo-se necessária uma fonte alternativa de combustíveis baseada na riqueza
134 mineral disponível na região, o carvão. Assim, introduziu-se o processo de conversão
135 do gás de síntese, produzido a partir da gaseificação do carvão, em combustíveis
136 líquidos (Processo *CTL*).

137 Em 1934, a tecnologia Fischer-Tropsch foi licenciada para a indústria química
138 alemã Ruhrchemie, entrando em operação, dois anos depois, a primeira planta em
139 larga escala, capaz de gerar 660.000 toneladas de combustíveis por ano [15].

140 Nos anos 50, período das grandes descobertas petrolíferas conhecido como
141 “idade do petróleo”, o emprego de tecnologias que usavam o carvão como insumo
142 entrou em crise. Nesse período, o cenário energético mundial era definido pela
143 abundância e oferta de petróleo com baixo preço. Como consequência, o processo
144 Fischer-Tropsch tornou-se uma opção secundária na produção de combustíveis,
145 exceto para a África do Sul, onde o contexto socioeconômico definido pelo regime da
146 Apartheid e a abundância de carvão promoveram a criação, em 1955, da indústria
147 SASOL (*South Africa Coal, Oil and Gas Corporation Limited*).

148 A elevação dos preços do petróleo, associada à concentração desse recurso
149 em zonas de incerteza como o Oriente Médio, ao aumento das reservas de gás não
150 aproveitáveis e à necessidade de combustíveis menos poluentes impulsionaram, nos
151 anos 90, a retomada do processo Fischer-Tropsch como uma alternativa na geração

152 desses compostos [15, 16].

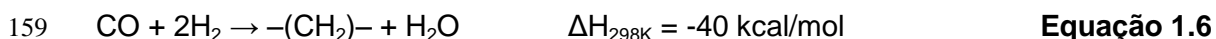
153

154 • **A Química do Processo Fischer-Tropsch**

155

156 A síntese de Fischer-Tropsch baseia-se numa reação de polimerização
157 exotérmica (Equação 1.6) [17].

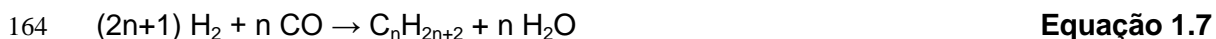
158



160

161 Nessas reações, os produtos desejáveis são parafinas (Equação 1.7), olefinas
162 e álcoois.

163



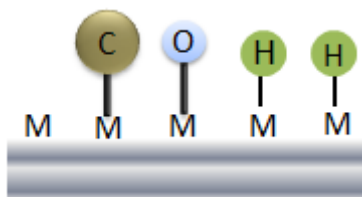
165

166 Alguns produtos indesejáveis, como aldeídos, cetonas, ésteres e depósitos de
167 carbono podem se formar durante essas reações. Além disso, processos secundários,
168 como a reação de gás d'água, ocorrem em determinadas condições (Equação 1.3).

169

170 O mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch envolve, na primeira etapa, a
171 dissociação das moléculas de CO e H₂ na superfície do metal, com formação de
172 ligações M-C, M-O e M-H (Figura 1.6).

173



174

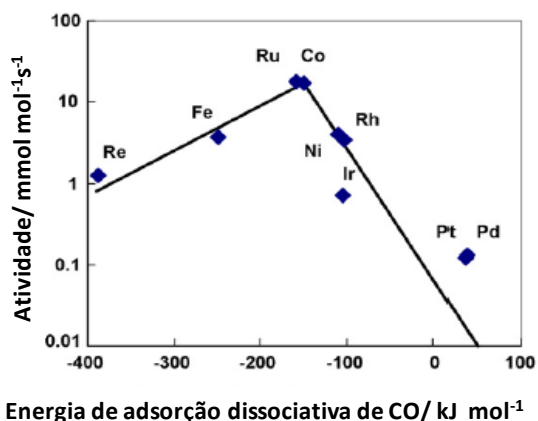
175 **Figura 1.6.** Etapa de dissociação de CO e H₂ na superfície do metal.

176

177 Os metais cataliticamente ativos nessa etapa do mecanismo devem ser
178 capazes de promover a dissociação da molécula de CO a temperaturas inferiores a
179 250 °C, além de gerarem intermediários estáveis e permitirem a inserção de H nas
180 ligações M-C e M-O. Experimentos de metanação indicaram Fe, Ru, Co, Rh e Ni como
181 os metais com maior atividade catalítica (Figura 1.7) [18, 19].

182

183



184

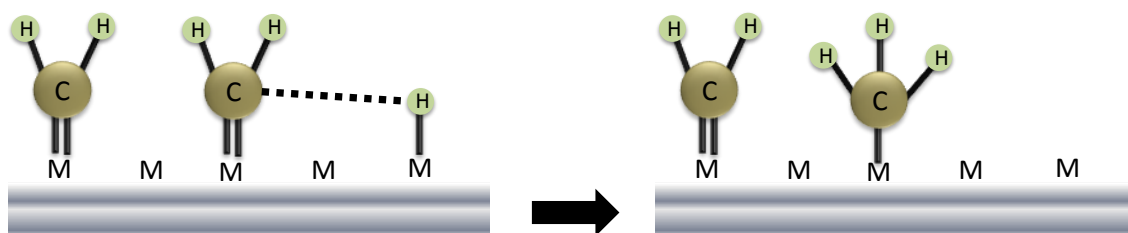
185

186 **Figura 1.7.** Atividade catalítica dos metais na dissociação de moléculas de CO. *Adaptada de*
 187 [19]

188

189 Na segunda etapa do mecanismo ocorre a polimerização da espécie -CH₂
 190 formada na superfície metálica. A iniciação da cadeia polimérica se dá através da
 191 inserção de um átomo de hidrogênio quimiossorvido, formando um grupo metil (Figura
 192 1.8).

193



194

195

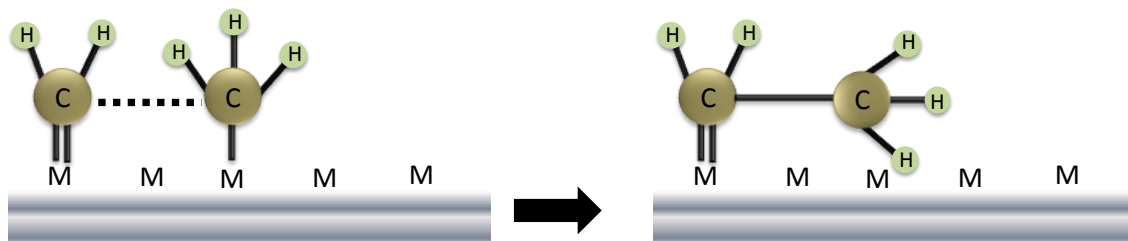
196 **Figura 1.8.** Mecanismo da síntese Fischer-Tropsch: Iniciação da cadeia.

197

198 A propagação da cadeia é conduzida pela inserção da espécie =CH₂,
 199 semelhantemente à química organometálica (Figura 1.9).

200

201



200

201

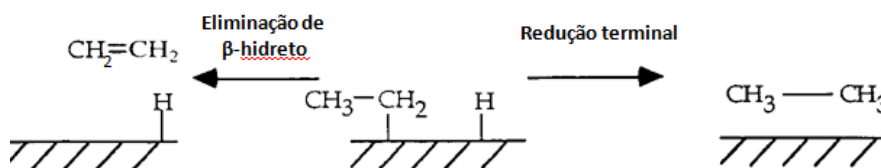
202 **Figura 1.9.** Mecanismo da síntese Fischer-Tropsch: Propagação da cadeia.

203

204

A terceira etapa do mecanismo envolve a terminação da cadeia, possível por

205 duas diferentes rotas: adição de um átomo de hidrogênio para produzir um alcano
 206 (redução terminal) ou abstração de um hidrogênio beta para formação de olefinas
 207 (Figura 1.10).



208
 209

210 **Figura 1.10.** Mecanismo da síntese Fischer-Tropsch: Terminação da cadeia.

211

212 O processo Fischer-Tropsch é classificado em dois grupos distintos: Fischer-
 213 Tropsch de alta temperatura (HTFT) e Fischer-Tropsch de baixa temperatura (LTFT).

214 As reações conduzidas a alta temperatura (330-350 °C) levam à formação de
 215 hidrocarbonetos mais leves, contendo entre 1 e 15 carbonos, além de produtos
 216 oxigenados. Comumente são empregados catalisadores baseados em Fe e misturas
 217 de gás de síntese pobres em hidrogênio.

218 Os procedimentos realizados em baixa temperatura (200-250 °C), por sua vez,
 219 priorizam a geração de parafinas pesadas, com até 100 carbonos e olefinas leves.
 220 Catalisadores baseados em Fe e Co são ativos, requerendo uma mistura de H₂ e CO
 221 com razão entre os gases compreendida entre 1,7 e 2,1.

222 Além dos fatores acima relacionados, a quantidade de água utilizada na
 223 síntese de Fischer-Tropsch configura-se como um parâmetro importante nessas
 224 reações. Um dos efeitos relevantes relacionados a esse componente é a diminuição
 225 da adsorção de CO e H₂ na superfície do catalisador, afetando o processo de
 226 polimerização, desde a iniciação até o crescimento da cadeia. Além disso, a água
 227 afeta a conversão do gás de síntese, bem como a distribuição dos produtos e a
 228 longevidade do catalisador.

229 Os catalisadores mais comumente empregados na síntese de Fischer-Tropsch,
 230 conforme mostrado anteriormente, são Fe, Ru, Co, Rh e Ni, destacando-se Fe e Co,
 231 por sua eficiência e relativamente baixo custo [20, 21].

232 Por serem ativos nas reações de gás d'água, os catalisadores à base de Fe
 233 são capazes de converter misturas de gás de síntese contendo baixo teor de H₂. Os
 234 sistemas à base de Co, por sua vez, são seletivos para hidrocarbonetos contendo
 235 mais de 5 carbonos e promovem alta conversão de CO, uma vez que não são ativos
 236 nas reações de gás d'água. A Tabela 1.1 relaciona algumas características desses
 237 catalisadores.

238

239

240 **Tabela 1.1.** Algumas características importantes dos catalisadores baseados em Fe e Co

Parâmetro	Catalisadores de Co	Catalisadores de Fe
Custo	Mais caro	Menos caro
Tempo de vida	Resistente à desativação	Menos resistente (formação de coque, deposição de carbono)
Reação de gás d'água	Pouco significativo	Significativo
Razão H ₂ /CO	~2	0,5-2,5

241

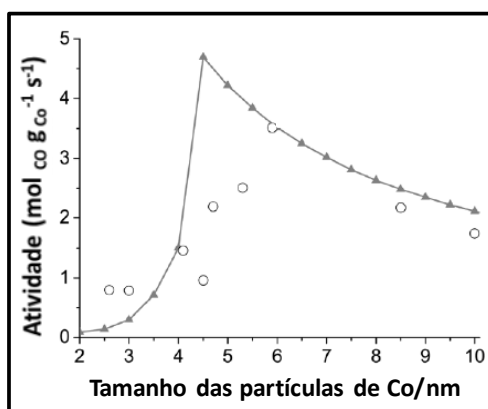
242

243 Apesar de apresentarem custo relativamente mais elevado, a resistência à
 244 desativação, associada à inatividade na reação de d'água, dentre outras
 245 características fazem dos materiais à base de Co os mais utilizados na síntese de
 246 Fischer-Tropsch.

247 Em relação aos catalisadores, o principal desafio dessas reações é atribuí-lhes
 248 seletividade, para os produtos de interesse. Dessa forma, mudanças nas propriedades
 249 estruturais desses materiais, tais como a adição de promotores ou o controle do
 250 tamanho de partícula são necessárias [22].

251 Reações catalíticas sensíveis à estrutura como a síntese de Fischer-Tropsch
 252 são comandadas pelo tamanho de partícula, que afeta tanto a atividade quanto a
 253 seletividade do catalisador. Jong e colaboradores mostraram que partículas de Co
 254 pequenas, com diâmetro compreendido entre 6 e 8 nm, apresentam maior atividade
 255 catalítica (Figura 1.11) [23].

256



257

258

259 **Figura 1.11.** Atividade dos catalisadores baseados em Co em função do tamanho de partícula.

260 *Adaptada de [23]*

261

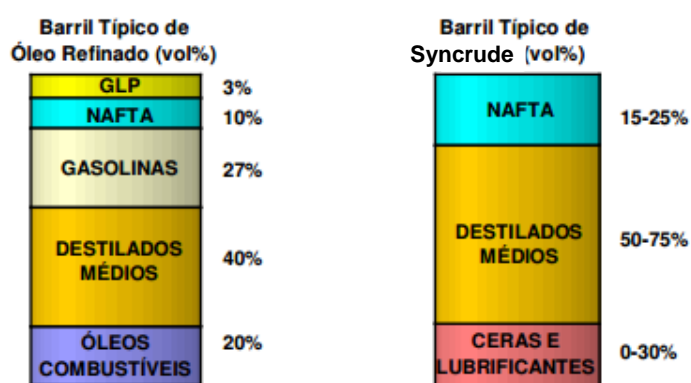
262 1.1.3. Processos XTL – Etapa 3

263

264 O processo Fischer-Tropsch converte o gás de síntese em um óleo sintético
 265 denominado *syncrude*, cuja composição depende do catalisador utilizado e das
 266 condições operacionais da sua obtenção. Por ser livre de nitrogênio, enxofre e
 267 aromáticos, o *syncrude* pode ser considerado um combustível menos poluente, sendo
 268 ambientalmente mais vantajoso que o óleo bruto.

269 A Figura 1.12 compara as composições típicas de um barril de óleo bruto à do
 270 *syncrude* [24, 25].

271



272

273

274 **Figura 1.12.** Comparação entre as composições típicas de um barril de óleo bruto e do
 275 *syncrude*.

276

277 Simplificadamente, pode-se dividir a composição do *syncrude* em duas frações:
 278 nafta e parafinas pesadas. A nafta é uma fração mais leve, que contém alto teor de
 279 olefinas, isoparafinas e aromáticos. Seus produtos apresentam propriedades entre a
 280 gasolina e o querosene. Por outro lado, as parafinas pesadas englobam
 281 hidrocarbonetos saturados de cadeia longa, podendo conter pequenas quantidades de
 282 olefinas e oxigenados. Essa fração de parafinas pesadas é craqueada, de modo a se
 283 obterem frações mais leves através de um processo denominado hidrotreatamento, que
 284 utiliza uma atmosfera rica em H₂ durante o procedimento. Após o tratamento, a fração
 285 parafina pesada é fragmentada em três novas composições: os óleos lubrificantes, o
 286 diesel e as parafinas leves.

287 Os processos XTL representam uma alternativa muito interessante no que diz
 288 respeito à obtenção de combustíveis sintéticos. Destacam-se como vantagens dessa
 289 tecnologia, a produção de derivados limpos, lubrificantes de alto desempenho e diesel
 290 com alto teor de cetano (igual a 75). Além disso, os processos CTL e GTL já são bem

estabelecidos industrialmente. Como principais desafios relacionados aos processos XTL ressaltam-se a busca por catalisadores mais seletivos e o uso de novas fontes de carbono.

Pela sua abundância, o gás natural não aproveitável ainda representa uma das principais fontes de carbono para os processos XTL. Dentre as novas fontes de carbono a serem utilizadas, o glicerol residual do biodiesel merece destaque, tendo em vista sua produção e disponibilidade cada vez mais crescente.

1.2. GÁS NATURAL ASSOCIADO

1.2.1. Gás natural associado: Origem e problemas

A exploração *offshore* de petróleo iniciou-se na Venezuela em 1930, seguida pelo Golfo México, em 1950. No Brasil, em 1968, foi descoberto o primeiro poço *offshore* em Campo de Guaricema (SE). Posteriormente, foram encontrados novos poços em Campo de São Mateus (ES) e Ubarana (ES), ambos na bacia de Potiguar [26].

No Brasil, cerca de 90% das reservas totais (soma das reservas provadas, prováveis e possíveis) de petróleo ocorrem em bacias *offshore*, sendo 80% dessas em profundidades superiores a 400 metros [27].

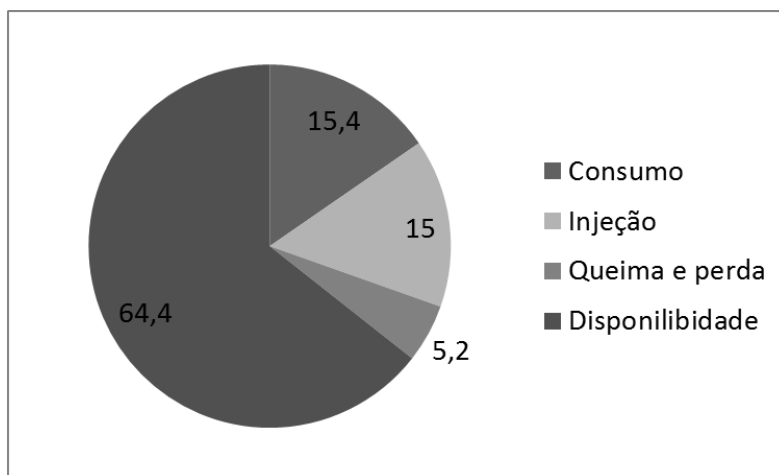
A exploração de petróleo tem como subproduto um gás, que é uma mistura de hidrocarbonetos leves de composição que abrange do metano ao hexano. Quando há presença de gás natural em poços com predominância de óleo, esse gás é denominado associado e é encontrado dissolvido no petróleo ou acumulado na forma de uma camada. A Tabela 1.2 mostra as faixas de composição dos gases extraídos a partir de reservatórios de gás natural e de reservatórios de óleo [28].

Tabela 1.2. Composição, em mol, do gás natural livre e associado [28]

Componente	GÁS NATURAL LIVRE	GÁS NATURAL ASSOCIADO
N ₂	traços – 15%	traços – 10%
CO ₂	traços – 5%	traços – 4%
H ₂ S	traços – 3%	traços – 6%
He	traços – 5%	-
CH ₄	70 – 98%	45 – 92%
C ₂ H ₆	1 – 10%	4 – 21%
C ₃ H ₈	traços – 5%	1 – 15%
C ₄ H ₁₀	traços – 2%	0,5 – 2%
C ₅ H ₁₂	traços – 1%	traços – 3%
C ₆ H ₁₄	traços – 0,5%	traços – 2%
C ₇ H ₁₆	traços – 0,5%	traços – 1,5%

319

320 Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
 321 (ANP), a produção nacional de gás natural, no mês de maio de 2012, foi de 68,41
 322 milhões de m³/dia [29]. Contudo, as dificuldades operacionais e os altos custos
 323 envolvidos nas operações *offshore* limitam a expansão do uso de gás natural no país
 324 [30]. A Figura 1.13 mostra a distribuição da movimentação de gás natural no mês de
 325 maio de 2012.



326

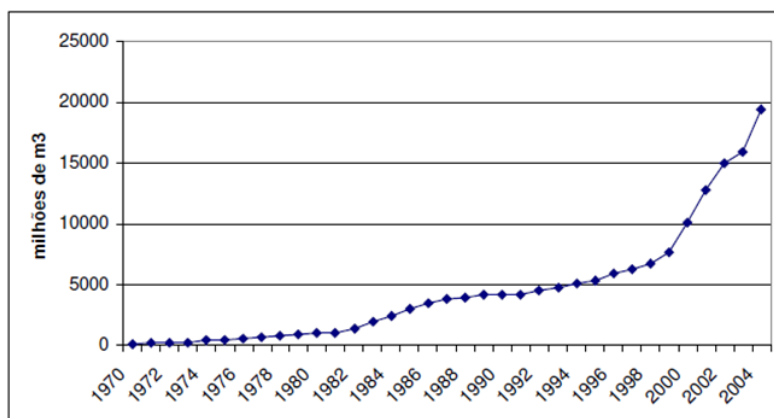
327 **Figura 1.13.** Distribuição da movimentação de gás natural (Maio de 2012) [29, 31].

328

329 Pode-se perceber, através da Figura 1.13, que somente uma parcela do gás
 330 produzido é efetivamente disponibilizada às distribuidoras de gás para a
 331 comercialização (64,4%). O restante do gás pode ser utilizado para geração de
 332 energia na própria unidade de produção ou reinjetado no reservatório. É importante
 333 observar que a queima e perda de gás natural nos campos produtores nacionais
 334 representa 5,2% do total [29, 31, 32].

335

336 Mesmo representando uma pequena parcela do total de gás produzido, o
 337 aproveitamento do gás *offshore* tem crescido consideravelmente nos últimos anos.
 338 Principalmente a partir de 1998, quando a Petrobras, juntamente com o governo
 339 brasileiro criaram o “Plano de Queima Zero”, observou-se um aumento na utilização do
 340 gás natural nacional. A Figura 1.14 apresenta a evolução do consumo total de gás
 natural (inclusive reinjeção e gás não aproveitado), no período de 1970 a 2004.



341

342

Figura 1.14. Evolução do consumo de gás natural no Brasil no período de 1970 a 2004 [32].

343

344

345

346

347

348

349

350

351

Durante os últimos cinco anos do período mencionado, constatou-se uma significativa redução na porção de queima e perda de gás natural nos campos produtores nacionais. Juntos, esses processos consumiam 18% da produção nacional, em 2000, caindo para 9%, em 2004. Apesar da redução nos teores de perda e queima ocorrida nos últimos anos, esses dois processos representam uma fração significativa do total de gás natural associado produzido no Brasil. Assim, têm-se buscado alternativas que visem o aproveitamento desse gás.

352

1.2.2. Gás natural associado: alternativas existentes

353

354

355

356

357

358

359

360

361

362

363

364

Uma rota comumente citada no aproveitamento do gás natural associado é a utilização de uma estrutura de gasodutos, que possibilitariam o transporte desse gás ao continente. Contudo, essa alternativa apresenta algumas limitações relacionadas principalmente aos altos custos e complexidade técnica associados, bem como à pequena flexibilidade, em relação à quantidade de gás transportado. Outra alternativa possível seria a aplicação da tecnologia de Gás Natural Liquefeito (GNL). Neste sistema, o gás é refrigerado a aproximadamente $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fim de reduzir seu volume a 1/600 vezes do seu volume original [33]. Além das tecnologias anteriormente citadas, outras formas de aproveitamento do gás natural associado têm sido investigadas [33-35].

365

- Tecnologia *Gas-to-Liquid (GTL)*: conversão em líquidos sintéticos

366

- Tecnologia *Gas-to-Wire (GTW)*: conversão em eletricidade

367

- Tecnologia *Compressed Natural Gas (CNG)*: gás comprimido

368

- Tecnologia *Gas-to-Solids (GTS)*: conversão em hidrato e/ou polímeros.

369

370 A Tabela 1.3 mostra as principais vantagens e desvantagens das rotas
371 anteriormente citadas.

372

373 **Tabela 1.3.** Principais tecnologias de aproveitamento e transporte de gás natural associado,
374 suas vantagens e desvantagens [16, 33-35]

375

TECNOLOGIA/ROTA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Gasodutos	<ul style="list-style-type: none"> • Representa um método seguro e eficiente de transporte 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto custo • Transporte inflexível: gás sairá do campo produtor e terá um único destino
GNL	<ul style="list-style-type: none"> • Eficiência do processo 	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada complexidade técnica • Viável apenas para grandes volumes de gás
GTL	<ul style="list-style-type: none"> • Aproveitamento da infraestrutura existente na própria plataforma • Tecnologia é bem conhecida e aplicada industrialmente 	<ul style="list-style-type: none"> • Demanda de uma unidade para a produção de oxigênio no processo de oxidação parcial
GTW	<ul style="list-style-type: none"> • Diminuição da emissão de gases que contribuem para o efeito estufa 	<ul style="list-style-type: none"> • Custos na instalação de cabos de alta potência são tão altos quanto os relativos à construção de gasodutos • Significante perda de energia durante a transmissão plataforma - continente
CNG	<ul style="list-style-type: none"> • Para transporte a curtas distâncias, oferece custos menores que a tecnologia GNL 	<ul style="list-style-type: none"> • Gás deve ser comprimido a 3000 psi • Containers para transporte são extremamente pesados
GTS	<ul style="list-style-type: none"> • Baixos investimentos e custos • Hidratos podem ser transportados a temperatura e pressão normais 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor rendimento em termos de volume de gás por m³ de material, se comparado ao GNL

376

377 Tendo-se em vista a considerável fração de petróleo ocorrida em bacias
378 *offshore* no Brasil e, portanto, a importante porção de gás natural associado perdido
379 nessas explorações, é possível perceber a relevância de se buscar novas alternativas

380 de aproveitamento desse gás.

381

382 **1.3. GLICEROL RESIDUAL DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL**

383

384 1.3.1. A indústria do biodiesel e a geração de glicerol

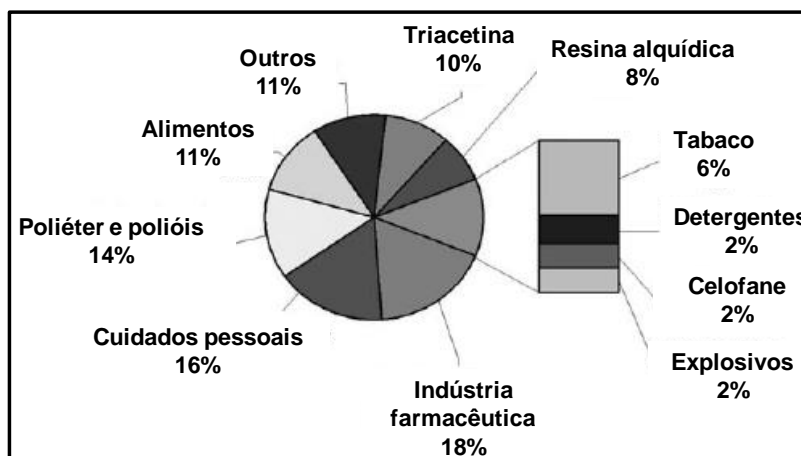
385

386 O biodiesel como combustível alternativo tem se mostrado promissor devido à
387 sua biodegradabilidade, seu caráter renovável e ao baixo impacto ambiental
388 provocado no que se refere às emissões de gases como o CO₂, óxidos de enxofre
389 (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) [36-39]. Apesar das distintas rotas de produção, o
390 processo de transesterificação é o mais comumente usado, gerando biodiesel a partir
391 da reação de óleos vegetais ou gorduras animais (triglicerídeos) com um álcool na
392 presença de um catalisador, convencionalmente num sistema homogêneo [40-43].
393 Nesse processo, aproximadamente 10% em massa do triglicerídeo é convertido em
394 glicerol bruto, uma fase contendo glicerol, álcool, água, sais inorgânicos, mono-, di-, e
395 triglicerídeos e ésteres metílicos. O teor de glicerol puro presente na fase glicerina está
396 entre 60 e 70% em massa [44, 45].

397 O glicerol (propano-1,2,3-triol) apresenta um grupo hidroxil em cada átomo de
398 carbono e uma razão atômica carbono/oxigênio igual a 1. É um composto comestível,
399 biodegradável, não inflamável, não tóxico e apresenta ponto de ebulição elevado. Por
400 ser muito oxigenado, o glicerol configura-se como um combustível pobre, não
401 queimando em motores a gasolina ou diesel [45]. O glicerol pode ser produzido a partir
402 do óxido de propileno, sorbitol (por hidrogenólise) ou glicose (por fermentação) [46,
403 47]. Além disso, esse triálcool pode ser obtido como subproduto na fabricação de
404 sabão e na conversão de lignocelulose a etanol [48]. Ele é um insumo químico com
405 dezenas de aplicações, conforme mostrado na Figura 1.15.

406

407



408

409 **Figura 1.15.** Mercado e aplicações do glicerol (2002). *Adaptada de [49].*

410

411 No Brasil, o governo federal lançou um programa nacional para produção e
 412 utilização do biodiesel, que estabelece uma mistura de 2% de biodiesel no diesel,
 413 chamado B2, a partir de 2008, e 5% em 2013 (B5). No entanto, devido aos avanços
 414 tecnológicos e ao investimento do governo, a adição de 5% de biodiesel foi alcançada
 415 já em 2010 [50].

416 O aumento na produção do biodiesel acarreta a geração de grandes
 417 quantidades de glicerol que, mesmo possuindo larga utilização como matéria-prima,
 418 pode ter sua oferta superior ao consumo [51]. Portanto, a disposição do glicerol pela
 419 indústria emergente de biodiesel vem motivando novas pesquisas que visam agregar
 420 valor ao glicerol, utilizando-o como um precursor para a produção de importantes
 421 insumos químicos e também como potencial fonte de produção de energia renovável
 422 [52-58].

423

424 1.3.2. Geração de H₂ e gás de síntese a partir do glicerol

425

426 Atualmente, diversas reações para obtenção de hidrogênio a partir do glicerol
 427 têm sido estudadas, conforme mostrado na Tabela 1.4.

428

429 **Tabela 1.4.** Reações que visam produção de H₂ a partir do glicerol [56, 57]

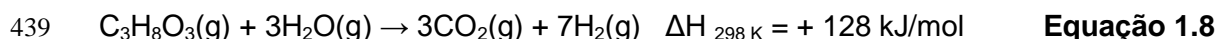
Reação	Requisitos energéticos
Reforma a vapor	Endotérmica, T>400°C
Reforma em fase líquida	Altas pressões, T<300°C
Gaseificação	T>800°C
Reforma Autotérmica	550°C<T<850°C
Conversão foto-catalítica	T~25°C

430

431 Dentre os processos mencionados na Tabela 1.4, a reforma a vapor configura-
 432 se como uma opção bastante interessante, uma vez que pode gerar gás de síntese
 433 (CO e H₂), um importante insumo para a indústria petroquímica. Essa mistura de CO e
 434 H₂, na proporção molar de 1:2, é convertida, via síntese de Fischer-Tropsch, em
 435 hidrocarbonetos de cadeia longa, ou seja, combustíveis líquidos.

436 A Equação 1.8 representa esse processo, que também pode ser entendido
 437 como uma combinação das Equações 1.9 e 1.3.

438



440



442



444

445 Além dessas, outras reações também são possíveis e resultam na produção de
 446 metano e deposição de carbono [59].

447 Estequiometricamente, as reações de reforma a vapor do glicerol formam 7,0
 448 mols de H₂ por mol de substrato. De acordo com a literatura, catalisadores baseados
 449 em Pt, Ni, Ru, Re, Rh, Ir, Co e Pd são os mais ativos. Ni é um dos sistemas mais
 450 investigados devido ao seu baixo custo, apesar de muitas pesquisas indicarem Pt, Ru,
 451 Ir e Rh como os mais promissores [60-62].

452 Entretanto, existem vários problemas associados ao processo de reforma,
 453 como desativação do catalisador e alto consumo de energia. Conforme mostrado na
 454 Tabela 1.4, as reações de reforma também podem ser conduzidas em fase aquosa, a
 455 baixas temperaturas e altas pressões. Devido às condições mais brandas de
 456 temperatura, a energia requerida na reforma em fase aquosa é menor, mas algumas
 457 limitações acabam inviabilizando esse processo, como a baixa seletividade para
 458 hidrogênio [63, 64].

459 Novamente, a busca por rotas alternativas que possibilitem a conversão do
 460 glicerol em combustíveis líquidos faz-se necessária, tendo em vista sua importância
 461 cada vez maior no cenário energético atual.

462

463 **1.4. UMA NOVA ROTA PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A**
 464 **PARTIR DE REJEITOS DA INDÚSTRIA DE COMBUSTÍVEL**

465

466 O gás natural associado e o glicerol residual da fabricação do biodiesel
 467 representam dois importantes resíduos da indústria de combustíveis. Apesar de

468 existirem propostas tecnológicas de aproveitamento desses resíduos, o
469 desenvolvimento de novas rotas e alternativas torna-se extremamente relevante.

470 A tecnologia apresentada neste trabalho visa o aproveitamento tanto do gás
471 natural associado quanto do glicerol residual da indústria do biodiesel. A seguir,
472 apresenta-se a aplicabilidade da tecnologia desenvolvida para cada um desses
473 resíduos de combustível.

474

475 1.4.1. Aproveitamento e transporte do gás natural associado

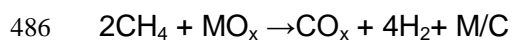
476

477 A tecnologia apresentada neste trabalho representa uma nova rota de
478 aproveitamento do gás natural associado, perdido nas explorações *offshore* de
479 petróleo. Ela envolve um sistema à base de óxido metálico que funciona em duas
480 etapas. Na primeira, este óxido metálico, por exemplo, Fe_2O_3 é reduzido pelos
481 hidrocarbonetos presentes no gás natural:

482

483 Etapa 1: Deposição de carbono a partir da fração gasosa, constituída por
484 hidrocarbonetos

485



Equação 1.11

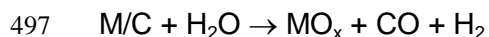
487

488 Nesta redução, produz-se um composto metálico com grandes quantidades de
489 depósitos de carbono, M/C. Esses depósitos podem ser então armazenados e
490 transportados para o continente. Na Etapa 2, eles podem ser reagidos com água e
491 oxidados a gás de síntese (CO/H_2), regenerando o óxido metálico utilizado na primeira
492 etapa. O gás de síntese obtido pode então ser convertido, via síntese de Fischer-
493 Tropsch, em hidrocarbonetos de cadeia longa, ou seja, combustíveis líquidos.

494

495 Etapa 2: Oxidação do composto M/C para produção de gás de síntese

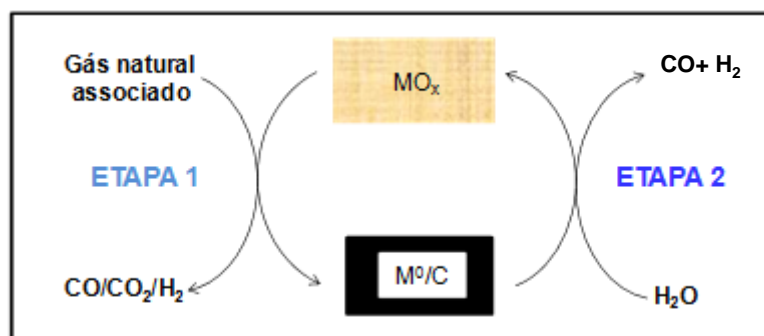
496



Equação 1.12

498

499 O processo global pode ser visualizado pelo ciclo representado na Figura 1.16.



500

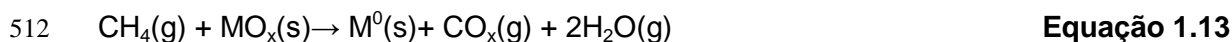
501

502 **Figura 1.16.** Ciclo envolvendo MO_x-M/C para o aproveitamento do gás natural associado
503 perdido nas explorações *offshore*.

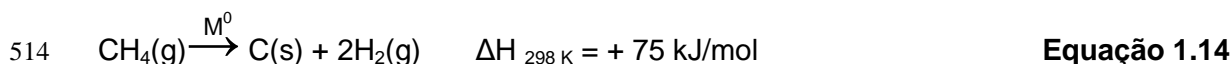
504

505 A primeira etapa da tecnologia envolve um processo de deposição química de
506 vapor (CVD – Chemical Vapour Deposition), no qual os hidrocarbonetos presentes no
507 gás associado são decompostos pela ação catalítica de um metal, comumente ferro,
508 cobalto ou níquel [65-69]. Nessa etapa, ocorrem dois processos: a redução do óxido
509 metálico e a decomposição do hidrocarboneto, levando à deposição de carbono e
510 produção de H₂.

511



513



515

516 A decomposição de hidrocarbonetos em H₂ e carbono tem se mostrado como
517 uma rota alternativa de produção de hidrogênio, uma vez que essa acontece livre de
518 monóxido de carbono [67]. Além disso, a decomposição catalítica de moléculas
519 contendo carbono representa um método promissor de produção de materiais
520 nanoestruturados, de baixo custo e em larga escala. Catalisadores de níquel
521 suportados em sílica são muito ativos em reações de decomposição de metano em
522 temperaturas entre 773 e 873 K [66, 68, 70]. Por outro lado, catalisadores à base de
523 Co também são ativos em reações de decomposição de metano, levando à formação
524 de materiais carbonáceos em nanoescala, com relativa seletividade para nanotubos de
525 parede simples, quando comparado aos catalisadores de Ni [71]. Além desses metais,
526 catalisadores à base de Fe também são capazes de promover decomposição de
527 metano, porém em temperaturas mais altas, próximas de 900 °C [72].

528

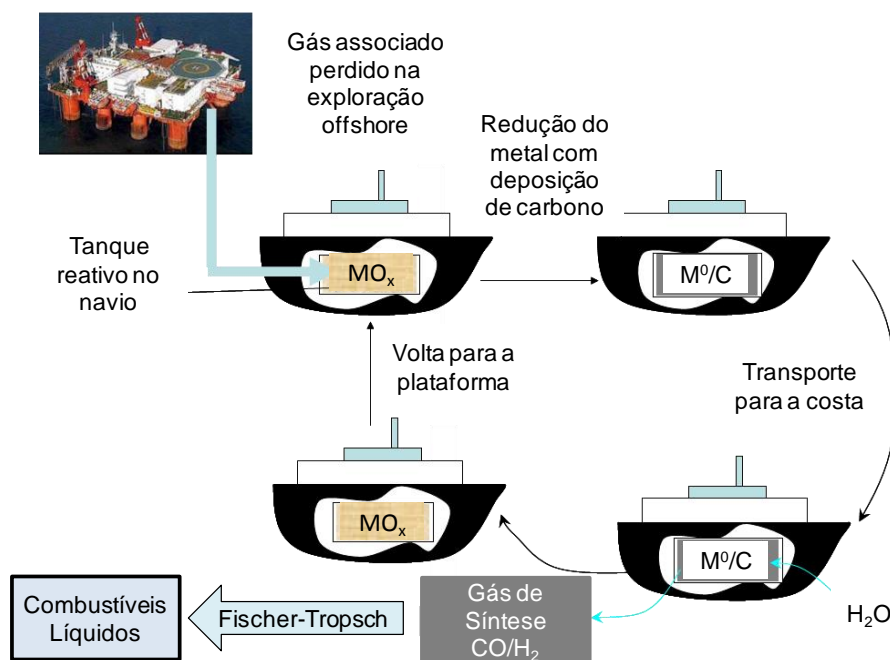
529 Uma vez produzido, o composto M/C é oxidado, na presença da H₂O,
regenerando o óxido metálico utilizado anteriormente e produzindo gás de síntese,

530 convertido em combustíveis líquidos via síntese de Fischer-Tropsch na Etapa 2.

531 Além de produzir catalisadores capazes de promover a decomposição do
 532 metano e a oxidação do carbono formado, pretende-se desenvolver, como objetivo
 533 deste trabalho, catalisadores bifuncionais, ou seja, capazes não só de produzir gás de
 534 síntese na etapa de oxidação, mas também de convertê-lo, *in situ*, em
 535 hidrocarbonetos.

536 Neste contexto, o sistema redox MO_x -M/C poderia ser utilizado, nas
 537 plataformas de extração de petróleo conforme esquematicamente mostrado na Figura
 538 1.17.

539



540

541 **Figura 1.17.** Esquema representativo da reação de um óxido metálico com a fração gasosa
 542 perdida na plataforma, produzindo um composto M/C, que na costa é oxidado gerando gás de
 543 síntese, convertido em combustíveis líquidos via Fischer-Tropsch.

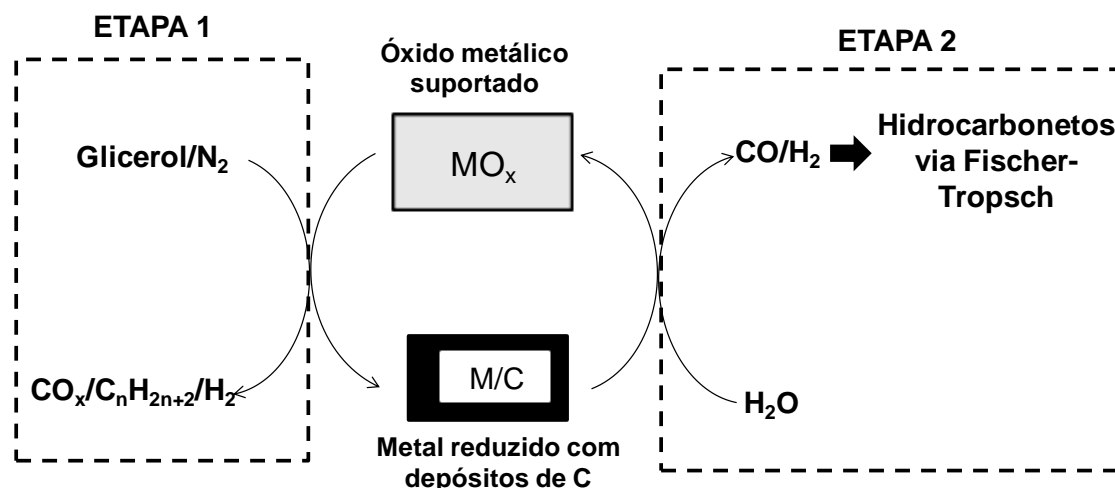
544

545 1.4.2. Rota alternativa de geração de gás de síntese a partir do glicerol

546

547 Um dos principais problemas da reforma a vapor do glicerol é a ocorrência de
 548 deposição de carbono, promovendo a desativação dos catalisadores. A tecnologia
 549 proposta nesse trabalho visa exatamente a formação desses compostos
 550 metal/carbono no processo de geração de gás de síntese. Assim, aproveita-se o
 551 carbono depositado durante as reações entre o catalisador e o glicerol para obtenção
 552 de gás de síntese e hidrocarbonetos através da sua oxidação pela H_2O (Figura 1.18).

553



554

555 **Figura 1.18.** Esquema representativo da produção de gás de síntese a partir do glicerol.

556

557

558

559

560

561

562

563

1.5. OBJETIVOS

564

565

566

567

568

569

570

571

572

573

574

575

576

577

578

579

580

581

O objetivo geral deste trabalho é investigar uma nova rota de produção de gás de síntese a partir de rejeitos de combustíveis, como o gás natural associado e o glicerol residual do biodiesel.

Como objetivos específicos, destacam-se:

- *Estudar a atividade catalítica de diferentes óxidos metálicos suportados em Al_2O_3*

Diferentes óxidos metálicos, tais como Fe_2O_3 , Co_2O_3 , NiO suportados em Al_2O_3 foram investigados como catalisadores nas reações de deposição/oxidação de carbono.

- *Investigar o uso de diferentes fontes de carbono na obtenção do gás de síntese.*

Duas distintas fontes de carbono foram utilizadas na obtenção do gás de síntese: metano, simulando o gás natural associado perdido nas explorações *offshore* de petróleo e glicerol, simulando o resíduo gerado na produção do biodiesel.

- 582 • *Verificar o efeito de diferentes suportes na atividade de catalisadores baseados em*
583 *Fe*

584

585 Nas reações envolvendo glicerol, diferentes matrizes, como alumina, bentonita
586 e sílica (MCM-41) foram investigadas como suporte para catalisadores baseados em
587 Fe. Estudaram-se os efeitos do suporte na dispersão metálica, bem como sua
588 atividade nas reações de deposição de carbono.

589

- 590 • *Estudar a dispersão dos óxidos metálicos nos suportes*

591

592 O efeito do suporte tanto na estabilidade dos óxidos metálicos suportados
593 quanto na sua eficiência na geração de gás de síntese (CO/H₂) foi investigado.
594 Trabalhos anteriores [73] mostraram que a alumina (Al₂O₃) é o suporte que promove
595 maior dispersão do ferro, melhorando suas propriedades catalíticas.

596

- 597 • *Verificar o efeito da adição de um segundo metal ao sistema.*

598

599 Catalisadores bimetálicos baseados na combinação do Fe com Ni e Co foram
600 estudados a fim de verificar o efeito da adição de um segundo metal na atividade
601 desses sistemas.

602

- 603 • *Estudar a oxidação do compósito M⁰/C com H₂O para a produção de gás de*
604 *síntese*

605

606 Foram investigadas diferentes condições de reação dos compósitos M⁰/C com
607 H₂O, através da modificação da forma de introdução do oxidante no sistema.

608

609 **1.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- 610 [1] T.R. Keshav, S. Basu, Fuel Processing Technology 88 (2007) 493-500.
- 611 [2] Y. Cao, Z.Y. Gao, J. Jin, H.C. Zhou, M. Cohron, H.Y. Zhao, H.Y. Liu, W.P. Pan,
612 Energy & Fuels 22 (2008) 1720-1730.
- 613 [3] K.Z. Li, R. Zhang, J.C. Bi, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010)
614 2722-2726.
- 615 [4] A.M. Amin, E. Croiset, W. Epling, International Journal of Hydrogen Energy 36
616 (2011) 2904-2935.
- 617 [5] A.N. Pinheiro, A. Valentini, J.M. Sasaki, A.C. Oliveira, Applied Catalysis a-
618 General 355 (2009) 156-168.
- 619 [6] J.G. Seo, M.H. Youn, S. Park, J.C. Jung, P. Kim, J.S. Chung, I.K. Song, Journal
620 of Power Sources 186 (2009) 178-184.
- 621 [7] B.T. Schadel, M. Duisberg, O. Deutschmann, Catalysis Today 142 (2009) 42-
622 51.
- 623 [8] B. Fidalgo, J.A. Menendez, Chinese Journal of Catalysis 32 (2011) 207-216.
- 624 [9] V. Hacker, Journal of Power Sources 118 (2003) 311-314.
- 625 [10] K. Otsuka, Y. Wang, E. Sunada, I. Yamanaka, Journal of Catalysis 175 (1998)
626 152-160.
- 627 [11] E.F. Sousa-Aguiar, F.B. Noronhac, A. Faro, Catal. Sci. Technol. 1 698-713.
- 628 [12] J.Z. Guo, J. Gao, B.H. Chen, Z.Y. Hou, J.H. Fei, H. Lou, X.M. Zheng,
629 International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 8905-8911.
- 630 [13] R. Lopez-Fonseca, C. Jimenez-Gonzalez, B. de Rivas, J.I. Gutierrez-Ortiz,
631 Applied Catalysis a-General 437 (2012) 53-62.
- 632 [14] A.L.D. Ramos, J.J. Marques, V. dos Santos, L.D. Freitas, R.G.V.D. Santos,
633 M.D.V.M. Souza, Quimica Nova 34 (2011) 1704-1716.
- 634 [15] L.A. Costa, Avaliação econômica do projeto GTL: uma aplicação da teoria de
635 opções reais com processo de reversão à média, PUC, Rio de Janeiro, 2007.
- 636 [16] M. Sudiro, A. Bertucco, Energy 34 (2009) 2206-2214.
- 637 [17] A.K. Dalai, B.H. Davis, Applied Catalysis a-General 348 (2008) 1-15.
- 638 [18] J.M. Thomas, W.J. Thomas, Principles and Practice of Heterogeneous
639 Catalysis, Wiley-VCH, New York, 1996.
- 640 [19] A.L. Kustov, A.M. Frey, K.E. Larsen, T. Johannessen, J.K. Norskov, C.H.
641 Christensen, Applied Catalysis a-General 320 (2007) 98-104.
- 642 [20] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Chemical Reviews 107 (2007) 1692-
643 1744.

- 644 [21] N.E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen, *Catalysis Today*
645 154 (2010) 162-182.
- 646 [22] L.A. Cano, M.V. Cagnoli, N.A. Fellenz, J.F. Bengoa, N.G. Gallegos, A.M.
647 Alvarez, S.G. Marchetti, *Applied Catalysis a-General* 379 (2010) 105-110.
- 648 [23] G.L. Bezemer, J.H. Bitter, H. Kuipers, H. Oosterbeek, J.E. Holewijn, X.D. Xu, F.
649 Kapteijn, A.J. van Dillen, K.P. de Jong, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 3956-3964.
- 650 [24] C.N. Santana, *Síntese de Fischer-Tropsch: Processos Industriais e Adsorção*
651 *de CO em Aglomerados Metálicos*, UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.
- 652 [25] A. de Klerk, *Catalysis Today* 130 (2008) 439-445.
- 653 [26] A.T. Furtado, *La trayectoria tecnológica de Petrobrás en la producción costa*
654 *afuera*, Revista Espacios, 1996.
- 655 [27] G.N.e.B. ANP - Agência Nacional do Petróleo, *Anuário Estatístico Brasileiro do*
656 *Petróleo e do Gás Natural*, 2001.
- 657 [28] J.E. Thomas, *Fundamentos de engenharia do petróleo*, Interciência, Rio de
658 Janeiro, 2001.
- 659 [29] G.N.e.B. ANP - Agência Nacional do Petróleo, *Boletim da Produção de*
660 *Petróleo e Gás Natural*, 2012.
- 661 [30] D.A.C. Branco, *Análise técnica e econômica da aplicação da tecnologia GTL de*
662 *pequena escala para a monetização do gás natural associado remoto offshore no*
663 *Brasil*, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- 664 [31] C.P.T. Prates, E.C. Pierobon, R.C.d. Costa, V.S.d. Figueiredo, *Evolução da*
665 *oferta e da demanda de gás natural no Brasil*, in: B. Setorial (Ed.), Rio de Janeiro,
666 2006, pp. 35-68.
- 667 [32] J.B. Mariano, *Proposta de Metodologia de Avaliação Integrada de Riscos e*
668 *Impactos Ambientais para Estudos de Avaliação Ambiental Estratégica do Setor de*
669 *Petróleo e Gás Natural em Áreas Offshore*, UFRJ, Rio de Janeiro, 2007.
- 670 [33] W.J. Hutton, J. Holmes, *Floating Gas to Liquids – A Solution to Offshore*
671 *Stranded Gas*, 18th World Petroleum Congress, 2005.
- 672 [34] E.G. Ward, A.J. Wolford, M.B. Mick, L. Tapia, *Technology Assessment of*
673 *Alternatives for Handling Associated Gas Produced from Deepwater Oil Developments*
674 *in the GOM*, 2006.
- 675 [35] S. Thomas, R.A. Dawe, *Energy* 28 (2003) 1461-1477.
- 676 [36] T. Valliyappan, D. Ferdous, N.N. Bakhshi, A.K. Dalai, *Topics in Catalysis* 49
677 (2008) 59-67.
- 678 [37] W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* 300 (2006) 67-74.
- 679 [38] Y. Xu, W. Du, D. Liu, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 32 (2005)
680 241-245.
- 681 [39] Q. Wu, H. Wan, H. Li, H. Song, T. Chu, *Catalysis Today* (2012).

- 682 [40] E. Crabbe, C. Nolasco-Hipolito, G. Kobayashi, K. Sonomoto, A. Ishizaki,
683 Process Biochemistry 37 (2001) 65-71.
- 684 [41] P. Felizardo, M.J. Neiva Correia, I. Raposo, J.o.F. Mendes, R. Berkemeier,
685 J.o.M. Bordado, Waste Management 26 (2006) 487-494.
- 686 [42] J. Ye, S. Tu, Y. Sha, Bioresource Technology 101 (2010) 7368-7374.
- 687 [43] P. Khemthong, C. Luadthong, W. Nualpaeng, P. Changsuwan, P. Tongprem, N.
688 Viriya-empikul, K. Faungnawakij, Catalysis Today 190 (2012) 112-116.
- 689 [44] M. Stelmachowski, Ecological Chemistry and Engineering S-Chemia I Inzynieria
690 Ekologiczna S 18 (2011) 9-30.
- 691 [45] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, Chemical Engineering & Technology 32 (2009)
692 1463-1469.
- 693 [46] E. Tronconi, N. Ferlazzo, P. Forzatti, I. Pasquon, B. Casale, L. Marini, Chemical
694 Engineering Science 47 (1992) 2451-2456.
- 695 [47] C.S. Gong, J.X. Du, N.J. Cao, G.T. Tsao, Applied Biochemistry and
696 Biotechnology 84-6 (2000) 543-559.
- 697 [48] P.L. Rogers, Y.J. Jeon, C.J. Svenson, Process Safety and Environmental
698 Protection 83 (2005) 499-503.
- 699 [49] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, Angewandte
700 Chemie-International Edition 46 (2007) 4434-4440.
- 701 [50] C.J.A. Mota, C.X.A.d. Silva, V.L.C. Gonçalves, Química Nova 32 (2009) 639-
702 648.
- 703 [51] V.L.C. Goncalves, B.P. Pinto, J.C. Silva, C.J.A. Mota, Catalysis Today 133
704 (2008) 673-677.
- 705 [52] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, Topics in Catalysis 52
706 (2009) 278-287.
- 707 [53] R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, Angewandte Chemie International
708 Edition 45 (2006) 3982-3985.
- 709 [54] N. Luo, X. Fu, F. Cao, T. Xiao, P.P. Edwards, Fuel 87 (2008) 3483-3489.
- 710 [55] D. Kondarides, V. Daskalaki, A. Patsoura, X. Verykios, Catalysis Letters 122
711 (2008) 26-32.
- 712 [56] F. Pompeo, G. Santori, N.N. Nichio, International Journal of Hydrogen Energy
713 35 (2010) 8912-8920.
- 714 [57] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, Energy Conversion and Management
715 50 (2009) 2600-2604.
- 716 [58] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, International Journal of Hydrogen Energy
717 33 (2008) 6657-6666.
- 718 [59] C.K. Cheng, S.Y. Foo, A.A. Adesina, Catalysis Today 178 (2011) 25-33.

- 719 [60] F. Pompeo, G.F. Santori, N.N. Nichio, *Catalysis Today* 172 (2011) 183-188.
- 720 [61] E.L. Kunkes, R.R. Soares, D.A. Simonetti, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (2009) 693-698.
721
- 722 [62] V. Chiodo, S. Freni, A. Galvagno, N. Mondello, F. Frusteri, *Applied Catalysis A: General* 381 (2010) 1-7.
723
- 724 [63] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418 (2002) 964-967.
- 725 [64] G. W. Huber, J. W. Shabaker, J.A. Dumesic, *SCIENCE* 300 (2003) 2075-2077.
- 726 [65] U. Narkiewicz, M. Podsiadly, R. Jedrzejewski, I. Pelech, *Applied Catalysis a- General* 384 (2010) 27-35.
727
- 728 [66] S. Takenaka, M. Ishida, M. Serizawa, E. Tanabe, K. Otsuka, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 11464-11472.
729
- 730 [67] S. Takenaka, Y. Kobayashi, K. Otsuka, *Energy & Fuels* 18 (2004) 1775-1783.
- 731 [68] S. Takenaka, H. Ogihara, I. Yamanaka, K. Otsuka, *Applied Catalysis a-General* 217 (2001) 101-110.
732
- 733 [69] B. Bahrami, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, M. Esmaili, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9710-9716.
734
- 735 [70] K. Otsuka, S. Kobayashi, S. Takenaka, *Applied Catalysis a-General* 210 (2001) 371-379.
736
- 737 [71] R.K. Rana, Y. Koltypin, A. Gedanken, *Chemical Physics Letters* 344 (2001) 256-262.
738
- 739 [72] S. Takenaka, M. Serizawa, K. Otsuka, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 520-531.
- 740 [73] M.G. Rosmaninho, *Sistemas Redox reversíveis Fe⁰/óxido de ferro para a produção de hidrogênio*, UFMG, Belo Horizonte, 2010.
741
742
- 743

Capítulo 2. Parte Experimental

747 Materiais à base de Fe, Co e Ni ou a combinação destes metais foram
 748 sintetizados e utilizados como catalisadores nas tecnologias de produção de gás de
 749 síntese utilizando-se a fonte de carbono metano (Tópicos 2.1 e 2.2). Catalisadores
 750 baseados em Fe e suportados em alumina, bentonita ou MCM-41 foram investigados
 751 nas reações envolvendo o glicerol como substrato (Tópico 2.3). Os produtos formados
 752 foram identificados através de um cromatógrafo gasoso equipado com os detectores
 753 de condutividade térmica (TCD) e ionização por chama (FID). A Tabela 2.1 resume a
 754 composição e a nomenclatura dos catalisadores.

755

756 **Tabela 2.1.** Composição e nomenclatura para os catalisadores utilizados

METAL	SUPORTE	Teor de MO _x	Teor do suporte	Nomenclatura
Fe	Al ₂ O ₃ (A)	10	90	M10S
	Bentonita (B)			
	MCM-41 (MCM)			
Co	Al ₂ O ₃	30	70	M30S
Ni		50	50	M50S
Fe e Co		100	-	M100
Fe e Ni				

757

758 Tanto os catalisadores quanto os compósitos M⁰/C obtidos foram
 759 caracterizados por diversas técnicas, de acordo com o Tópico 2.4.

760

761 2.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

762

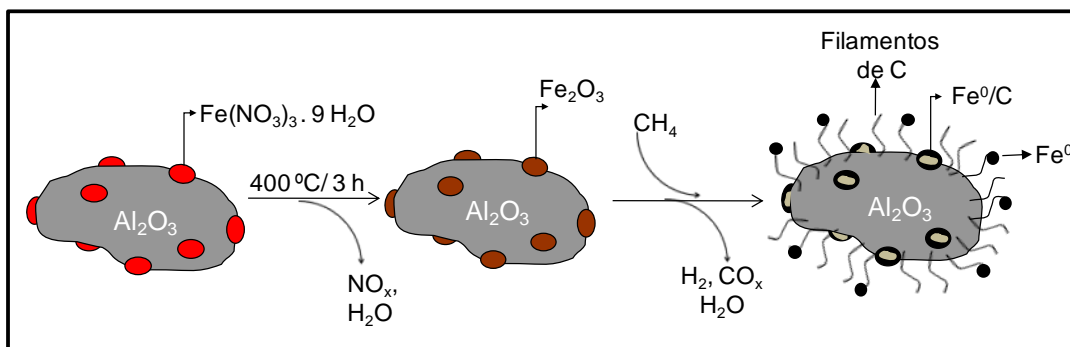
763 2.1.1. Catalisadores baseados em Fe suportados em Al₂O₃

764

765 As amostras de hematita suportadas em alumina (Carlo Erba, 140 m² g⁻¹) foram
 766 sintetizadas através do processo de impregnação via úmida do substrato utilizando-se
 767 nitrato férrico. Neste processo, à soluções aquosas de diferentes concentrações de
 768 nitrato de ferro (III) nonahidratado, adicionaram-se distintas quantidades de Al₂O₃,
 769 conforme mostrado na Tabela 2.2. Após a impregnação e secagem, os materiais
 770 foram calcinados a 400 °C por 3 horas.

771

772 Assim, Fe₂O₃ é produzido na forma de partículas dispersas sobre o suporte,
 773 estando o tamanho dessas partículas relacionado à proporção óxido metálico/suporte
 774 utilizada. A Figura 2.1 exibe um esquema geral mostrando a preparação dos
 catalisadores e a reação de deposição de carbono.



775

776

Figura 2.1. Esquema mostrando as etapas de preparação dos catalisadores e deposição de carbono.

777

778

779

Tabela 2.2. Massas de nitrato de ferro (III) nonahidratado e suporte para a síntese de materiais com diferentes teores de óxido de ferro*

780

Teor de Fe ₂ O ₃ /%	Massa de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/g	Massa de Fe ₂ O ₃ equivalente/g	Massa de Al ₂ O ₃ /g	Nomenclatura
10	0,505	0,100	0,900	Fe10A
30	1,515	0,300	0,700	Fe30A
50	2,525	0,500	0,500	Fe50A
100	5,050	1,000	-	Fe100

781

* Valores calculados para a síntese de 1,000 g de catalisador.

782

783

2.1.2. Catalisadores baseados em Ni suportados em Al₂O₃

784

785

786

787

788

789

As amostras de óxidos de níquel suportados em alumina foram sintetizadas através de impregnação via úmida do substrato. Assim, às soluções aquosas de diferentes concentrações de cloreto de níquel (II) hexahidratado, adicionaram-se distintas quantidades de Al₂O₃, conforme a Tabela 2.3. Após a impregnação e secagem, os materiais foram calcinados a 400 °C por 3 horas.

790

791

Tabela 2.3. Teores de óxido de níquel presentes nos catalisadores desenvolvidos, bem como a nomenclatura adotada*

792

Teor de NiO/%	Massa de NiCl ₂ .6H ₂ O/g	Massa de NiO equivalente/g	Massa de Al ₂ O ₃ /g	Nomenclatura
10	0,3173	0,100	0,900	Ni10A
30	0,9520	0,300	0,700	Ni30A
100	3,1730	1,000	-	Ni100

793

* Valores calculados para a síntese de 1,000 g de catalisador.

794

795

796 2.1.3. Catalisadores baseados em Co suportados em Al₂O₃

797

798 As amostras de óxidos de cobalto suportados em alumina foram sintetizadas
799 através de impregnação via úmida do substrato. Assim, às soluções aquosas de
800 diferentes concentrações de nitrato de cobalto (II) hexahidratado, adicionaram-se
801 distintas quantidades de Al₂O₃, conforme a Tabela 2.4. Após a impregnação e
802 secagem, os materiais foram calcinados a 400 °C por 3 horas.

803

804 **Tabela 2.4.** Teores de óxido de cobalto presentes nos catalisadores desenvolvidos, bem como
805 a nomenclatura adotada*

Teor de Co ₂ O ₃ /%	Massa de Co(NO ₃) ₂ .7H ₂ O/g	Massa de Co ₂ O ₃ equivalente/g	Massa de Al ₂ O ₃ /g	Nomenclatura
10	0,3506	0,100	0,900	Co10A
30	1,0518	0,300	0,700	Co30A
100	3,506	1,000	-	Co100

806 * Valores calculados para a síntese de 1,000 g de catalisador.

807

808 2.1.4. Catalisador bimetálico baseado em Fe e Co suportado em Al₂O₃

809

810 O catalisador Co10Fe20A foi sintetizado a partir da co-impregnação por via
811 úmida de soluções aquosas de nitratos de ferro e de cobalto com alumina, com
812 proporção entre os óxidos metálicos de 10% em massa de Co₂O₃ para 20% de Fe₂O₃.
813 Após a impregnação e secagem, o material foi calcinado a 400 °C por 3 horas.

814

815 2.1.5. Catalisador bimetálico baseado em Fe e Ni suportado em Al₂O₃

816

817 O catalisador Ni10Fe20A foi sintetizado a partir da co-impregnação por via
818 úmida de soluções aquosas de nitratos de ferro e de cloreto de níquel com alumina,
819 com proporção entre os óxidos metálicos de 10% em massa de NiO para 20% de
820 Fe₂O₃. Após a impregnação e secagem, o material foi calcinado a 400 °C por 3 horas.

821

822 2.1.6. Catalisadores baseados em Fe e suportado em bentonita

823

824 As amostras de óxido de ferro suportado em bentonita ativada (Volclay, 95 m²
825 g⁻¹) foram sintetizadas através do processo de impregnação via úmida do substrato
826 utilizando-se nitrato férrico. Neste processo, as soluções aquosas de diferentes
827 concentrações de nitrato de ferro (III) nonahidratado, adicionaram-se distintas
828 quantidades de bentonita, conforme mostrado na Tabela 2.5. O catalisador contendo

829 50% de óxido metálico não foi sintetizado, tendo em vista sua baixa atividade nas
830 reações envolvendo a alumina como suporte, mostradas no Tópico 4.1 do Capítulo 4.

831

832 **Tabela 2.5.** Massas de nitrato de ferro (III) nonahidratado e suporte para a síntese de materiais
833 com diferentes teores de óxido de ferro*

Teor de Fe ₂ O ₃ /%	Massa de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/g	Massa de Fe ₂ O ₃ equivalente/g	Massa de Bentonita/g	Nomenclatura
10	0,505	0,100	0,900	Fe10B
30	1,515	0,300	0,700	Fe30B
100	5,050	1,000	-	Fe100

834 * Valores calculados para a síntese de 1,000 g de catalisador.

835

836 2.1.7. Catalisadores baseados em Fe suportados em MCM-41

837

838 Catalisadores baseados em ferro suportados em MCM-41 foram sintetizados a
839 fim de se investigar, novamente, os efeitos do suporte na dispersão e no papel
840 catalítico dos metais. Além disso, hematita sintética pura e o suporte (MCM-41) foram
841 utilizados nesse estudo com fins comparativos.

842 A síntese da MCM-41 foi realizada de acordo com a metodologia descrita na
843 literatura [1], na qual o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (1,63 g, 4,47 mmol,
844 Vetec) foi dissolvido em uma mistura de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL, 1M,
845 Aldrich) e água (30,0 mL). Em seguida, adicionou-se o TEOS (3,70 mL, 17,00 mmol,
846 Aldrich) gota a gota, agitando-se a mistura por 24 horas, com correção do pH para 7,
847 mediante adição de ácido clorídrico. Após a filtração, o sólido obtido foi lavado com
848 água, seco e calcinado a 600 ° C durante 5 horas sob um fluxo de ar (100 mL min⁻¹).

849 As amostras de hematita suportadas em MCM-41 foram sintetizadas por
850 impregnação via úmida do substrato utilizando-se nitrato férrico. Neste processo, à
851 soluções aquosas de diferentes concentrações de nitrato de ferro (III) nonahidratado,
852 adicionaram-se distintas quantidades de suporte, conforme mostrado na Tabela 2.6.

853

854 **Tabela 2.6.** Massas de nitrato de ferro (III) nonahidratado e suporte para a síntese de materiais
855 com diferentes teores de óxido de ferro*

Teor de Fe ₂ O ₃ /%	Massa de Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O/g	Massa de Fe ₂ O ₃ equivalente/g	Massa de MCM-41/g	Nomenclatura
10	0,505	0,100	0,900	Fe10MCM
30	1,515	0,300	0,700	Fe30MCM
100	5,050	1,000	-	Fe100

856 * Valores calculados para a síntese de 1,000 g de catalisador.

857 Além desses catalisadores, um material contendo átomos de Fe substituindo os
 858 de silício na estrutura da MCM-41 também foi sintetizado (dopagem da MCM com Fe),
 859 dissolvendo-se brometo de cetiltrimetilamônio (1,63 g, 4,47 mmol, Vetec) numa
 860 mistura de hidróxido de sódio aquoso (10,0 mL, 1M, Aldrich), água (30,0 mL) e
 861 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,23 g, 18,40 mmol, Aldrich). Em seguida, adicionou-se o TEOS (3,70
 862 mL, 17,00 mmol, Aldrich) gota a gota, agitando-se a mistura por 2 h. Após a filtração, o
 863 sólido obtido foi lavado com água, seco e calcinado a 600 °C durante 5 h sob um fluxo
 864 de ar (100 mL min^{-1}). Dessa forma, será possível comparar a atividade de materiais
 865 contendo átomos de Fe (dopado) na estrutura da MCM-41 com a daqueles que
 866 apresentam o metal apenas suportado (impregnado) nessa matriz.

867

868

2.2. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO METANO

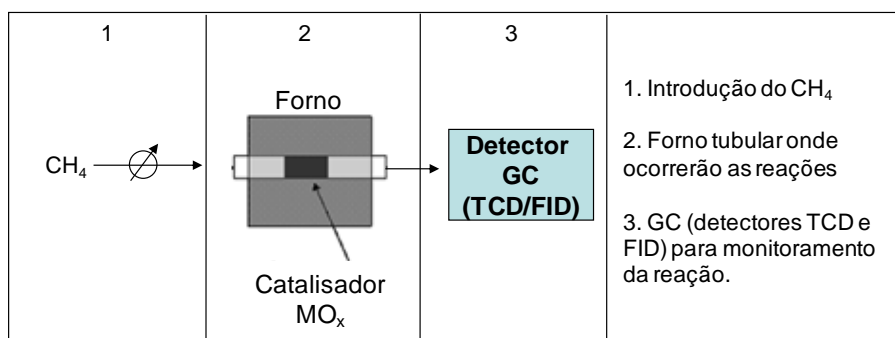
869

2.2.1. Etapa 1: Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas

870

871 O processo de deposição de carbono foi realizado em um forno tubular
 872 horizontal LINDBERG BLUE, conforme mostrado na Figura 2.2.
 873

874



875

876

877

878

Figura 2.2. Montagem usada na etapa de decomposição do metano.

879 O catalisador (10 mg) foi introduzido no reator e aquecido, sob temperaturas
 880 programadas, até 900 °C em atmosfera de metano em nitrogênio (CH_4/N_2 , 15%). A
 881 reação é conduzida numa razão de aquecimento de 5 °C min^{-1} e fluxo de CH_4 de 22
 882 mL min^{-1} , sendo a temperatura final do sistema mantida por 1 hora. O consumo de
 883 metano e a formação dos subprodutos da reação (H_2 , CO_x) são acompanhados num
 884 cromatógrafo a gás GC 2010 Shimadzu, equipado com uma coluna capilar de sílica
 885 fundida (Carboxen 1010) aquecida a 75 °C e os detectores de condutividade térmica
 886 (TCD) e ionização por chama (FID), a 110 °C. As corridas cromatográficas foram
 887 realizadas sob as seguintes condições: fluxo total de $28,6 \text{ mL min}^{-1}$, velocidade linear

888 de 37,2 mL min⁻¹, detector (TCD) com corrente de 25 mA, injetor a 110°C, split de
 889 1:10, argônio como gás de arraste.

890 Destaca-se a importância de se realizar as análises cromatográficas na
 891 presença dos dois detectores, uma vez que os gases que compõe a mistura do gás de
 892 síntese, ou seja, CO e H₂, são mais bem analisados pelo detector de condutividade
 893 térmica. O metano, por sua vez, é melhor detectado pelo FID (detector de ionização
 894 por chama).

895 Para a construção das curvas analíticas (Anexo II), que correlacionam as áreas
 896 dos picos relativos à cada componente da mistura gasosa à sua concentração, foram
 897 preparados padrões com diferentes concentrações para cada um dos gases.

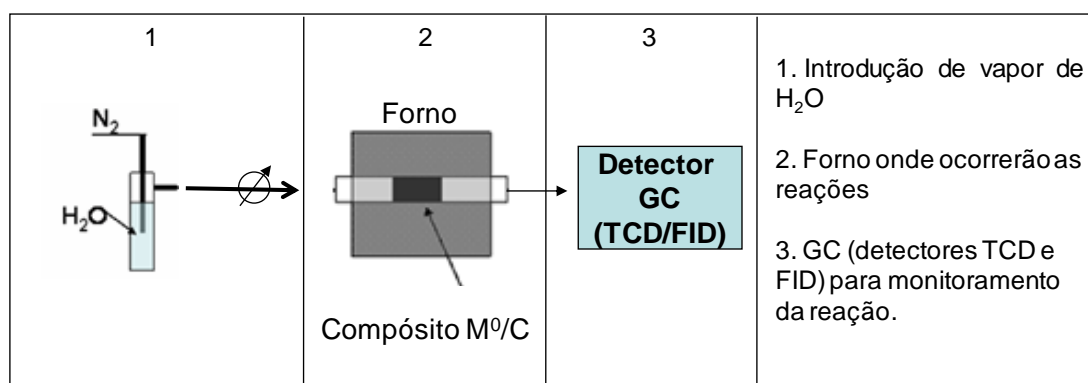
898

899 **2.2.2. Etapa 2: Oxidação a temperaturas programadas**

900

901 As reações de oxidação foram também realizadas em um forno tubular vertical
 902 LINDBERG BLUE, conforme mostrado na Figura 2.3.

903



904

905 **Figura 2.3.** Montagem usada na etapa de oxidação dos compósitos M/C obtidos.

906

907 O compósito M/C obtido na etapa de deposição de carbono, contido no interior
 908 do reator, é aquecido, sob temperaturas programadas, até 900 °C em atmosfera de
 909 vapor de H₂O, carregado por nitrogênio. A reação é conduzida em uma razão de
 910 aquecimento de 5 °C min⁻¹ e fluxo de N₂ de 40 mL min⁻¹, sendo a temperatura final do
 911 sistema mantida por 1 hora. A produção de gás de síntese (CO e H₂), hidrocarbonetos
 912 e outros compostos é acompanhada em um GC 2010 Shimadzu, equipado com os
 913 detectores TCD e FID.

914

915

916

2.3. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO GLICEROL

2.3.1. Etapa 1: Reações de conversão do glicerol a temperaturas programadas

As reações de conversão do glicerol foram novamente conduzidas em um forno tubular horizontal LINDBERG BLUE. O catalisador (50 mg) foi distribuído no interior de um reator de quartzo e uma mistura de glicerol/água (90% v/v) foi introduzida no sistema com o auxílio de uma seringa acoplada a um injetor automático. A injeção de substrato só iniciou-se acima da temperatura de vaporização do glicerol, ou seja, 300 °C, numa razão de injeção de 0,01 mL min⁻¹, sendo o vapor carregado por N₂ (50 mL min⁻¹). O reator foi aquecido, sob temperaturas programadas até 800 °C, numa razão de aquecimento de 5 °C min⁻¹, mantendo-se a temperatura final do sistema por 1 hora. Na saída do sistema reacional foi conectado um trap imerso em um banho de gelo, no qual se coletam os produtos de reação cujo ponto de condensação seja superior à temperatura do banho. Os demais produtos formados, como H₂, CO, CO₂ e alguns hidrocarbonetos foram analisados num cromatógrafo a gás, Shimadzu GC2010, equipado com os detectores TCD e FID, que está acoplado ao sistema. A Figura 2.4 ilustra o aparato experimental utilizado nessas reações.

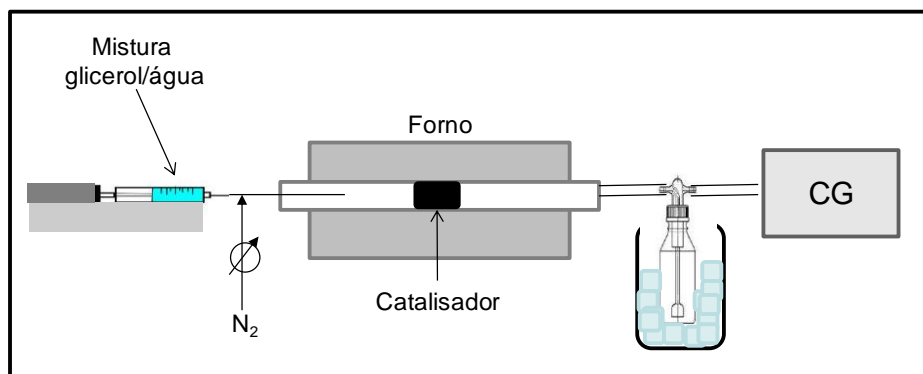


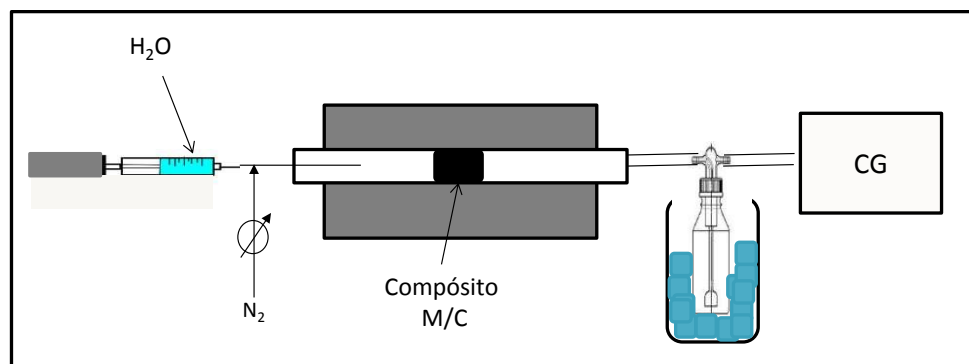
Figura 2.4. Aparato experimental utilizado nas reações de conversão do glicerol.

2.3.2. Etapa 2: Oxidação a temperaturas programadas

A fim de se promover a introdução de maiores volumes de água no sistema reacional, a entrada desse oxidante foi alterada nas reações envolvendo o glicerol como fonte de carbono. Dessa forma, utilizou-se a seringa previamente usada para injetar a mistura de glicerol e água, conforme mostrado na Figura 2.2, substituindo-se seu conteúdo por água destilada. A injeção foi iniciada acima de 100 °C, temperatura de vaporização da água, numa razão de injeção de 0,01 mL min⁻¹, sendo o vapor

947 carregado por N_2 (50 mL min^{-1}). O reator foi aquecido, sob temperaturas programadas
948 até $900 \text{ }^\circ\text{C}$, numa razão de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantendo-se a temperatura
949 final do sistema por 1 hora.

950



951

952 **Figura 2.5.** Montagem usada na etapa de oxidação. Fonte de carbono: glicerol.

953

954 **2.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

955

956 2.4.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

957

958 As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no
959 Centro de Microscopia da UFMG em um equipamento da marca Quanta 200 FEG FEI
960 2006. As amostras magnéticas foram dispersas em acetona e depositadas sobre uma
961 placa de silício para a realização da análise morfológica.

962

963 2.4.2. Análise Térmica

964

965 As análises térmicas (TG/DTG/DTA) foram realizadas no equipamento DTG
966 60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo
967 de ar de 100 mL min^{-1} , razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os materiais foram
968 aquecidos até $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

969

970 2.4.3. Difração de Raios X (DRX)

971

972 Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Rigaku DMAX,
973 munido de um tubo de cobre, com 2θ entre 5 e 70° e velocidade de varredura $4 \text{ }^\circ\text{min}^{-1}$.

974

975 2.4.4. Espectroscopia Mössbauer

976

977 As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Laboratório de

978 Física Aplicada, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

979 Os espectros Mössbauer de ^{57}Fe foram obtidos num espectrômetro com
980 aceleração constante movendo uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$ em temperatura ambiente. As
981 amostras foram analisadas a 298 K e 80 K. Todos os espectros Mössbauer foram
982 ajustados usando um programa numérico desenvolvido pelo R. A. Brand, conhecido
983 como "NORMOS".

984

985 2.4.5. Espectroscopia Raman

986

987 Análises de espectroscopia Raman foram realizadas tanto na Universidade
988 Federal de Ouro Preto (Renishaw) quanto na Universidade Federal de Minas Gerais
989 (Brüker Senterra), utilizando-se laser com comprimento de onda de 633 nm.

990

991 2.4.6. Redução a temperaturas programadas (RTP)

992

993 Os experimentos de RTP foram realizados em um equipamento CHEMBET
994 3000 (Quantachrome), utilizando-se cerca de 40 mg de amostra, sob um fluxo de 25
995 mL min^{-1} de uma mistura de H_2 em N_2 (5%) e taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até
996 $800\text{ }^\circ\text{C}$.

997

998 2.4.7. Dessorção a temperaturas programadas

999

1000 As propriedades ácidas dos catalisadores suportados em MCM-41 foram
1001 determinadas pelo método de dessorção à temperatura programada (TPD), usando
1002 amônia como molécula sonda. Os perfis de TPD- NH_3 foram obtidos utilizando o
1003 equipamento Chembet-3000 (Quantachrome). Cerca de 0,2 g de material foi tratado a
1004 $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 50 minutos em fluxo contínuo de hélio (80 mL min^{-1}) antes da adsorção de
1005 NH_3 , realizada a $50\text{ }^\circ\text{C}$. Após purgada a amostra, os perfis foram obtidos em uma
1006 razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento é
1007 equipado com detector de condutividade térmica (TCD) com corrente de 150 mA e
1008 atenuação 32.

1009

1010 **2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1011

1012 [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W.J. Roth, S.E. Schramm,
1013 Chemistry of Materials 6 (1994) 1816-1821.

Capítulo 3: Produção de gás de síntese a partir do metano

RESUMO

981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000
1001
1002
1003
1004
1005
1006
1007
1008
1009
1010
1011
1012
1013
1014
1015
1016
1017

Nesse Capítulo, óxidos metálicos baseados em ferro, níquel, cobalto ou a combinação desses metais suportados em alumina foram investigados como catalisadores nos processos de deposição/oxidação de carbono, tendo-se o metano como substrato.

Para os catalisadores baseados em Fe, destaca-se, na etapa de decomposição do metano, o material contendo 10% em massa de óxido de ferro, Fe10A, que promoveu uma relação atômica de carbono depositado de 20 C/1Fe. Na etapa de oxidação, novamente o catalisador contendo menor teor de metal merece destaque, uma vez que levou à formação de grandes quantidades de gás de síntese (0,5 mmol de H₂ e 0,05 mmol de CO) e metano (0,03 mmol). Experimentos de investigação do mecanismo de produção do metano durante a oxidação mostraram que tanto a ocorrência da síntese de Fischer-Tropsch quanto a hidrogenação direta do carbono depositado representam duas possíveis rotas de formação desse hidrocarboneto.

Considerando-se a série de catalisadores baseados em Ni, observou-se uma redução na temperatura de decomposição do metano, verificando-se maior atividade catalítica para o sistema Ni10A, capaz de gerar 1,4 mmol de H₂ e 0,2 mmol de CO durante a oxidação.

Dentre os catalisadores de Co, Co30A também mostrou a maior atividade na etapa de deposição de C, levando à formação de 30% de material carbonáceo. Na etapa de oxidação, não foi possível detectar a formação de CO, mas de hidrocarbonetos como metano, sugerindo, novamente, a ocorrência da síntese de Fischer-Tropsch.

A adição de Co ao catalisador de Fe, Co10Fe20A, diminuiu sua atividade para a deposição de carbono. Na etapa da oxidação, este catalisador mostrou-se mais ativo na geração de gás de síntese, produzindo 1,8 mmol de H₂ e aproximadamente a mesma quantidade de CO.

O catalisador Ni10Fe20A mostrou resultados semelhantes ao sistema bimetalico à base de Fe e Co. Na etapa de decomposição do metano, observou-se um aumento na quantidade de carbono depositado, bem como uma maior organização deste carbono. Na etapa de oxidação, novamente o catalisador bimetalico foi capaz de gerar grandes quantidades de gás de síntese (ca. 3,5 mmol), mas mostrou-se pouco ativo na formação de hidrocarbonetos.

Comparando-se os melhores materiais de cada série destacam-se, na geração de gás de síntese, os catalisadores bimetalicos, enquanto que o material Fe10A mostrou-se o mais promissor na formação de hidrocarbonetos.

1018 3.1. CATALISADORES BASEADOS EM Fe SUPORTADOS EM ALUMINA

1019

1020 Óxidos de ferro suportados em Al_2O_3 foram sintetizados a fim de se investigar o
1021 efeito da dispersão e do suporte no papel catalítico desse metal. Além disso, hematita
1022 sintética pura (não suportada) foi utilizada nesse estudo com fins comparativos.
1023 Trabalhos anteriores mostraram que dentre os suportes mais comumente utilizados,
1024 Al_2O_3 , TiO_2 e SiO_2 , a alumina é o suporte que promove maior dispersão do ferro,
1025 melhorando suas propriedades catalíticas [1].

1026

1027 3.1.1 Caracterização das hematitas suportadas

1028

1029 As amostras de hematita suportada em alumina foram caracterizadas por
1030 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, redução a temperaturas programadas
1031 (RTP) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

1032

- 1033 • ***Difração de Raios-X***

1034

1035 A Figura A.1 no Anexo III mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as
1036 amostras de hematita pura e suportadas em alumina. Para todas as amostras foi
1037 possível observar picos característicos da fase hematita. Além disso, para as amostras
1038 de hematita suportada, observa-se a presença de sinais relacionados a uma fase
1039 alumina, pouco cristalina. Verificam-se, também, nessas amostras picos referentes às
1040 fases magnetita e/ou maghemita. Conforme esperado, nota-se uma redução gradual
1041 na intensidade relativa das reflexões devidas à fase alumina em função do aumento do
1042 teor de hematita no compósito.

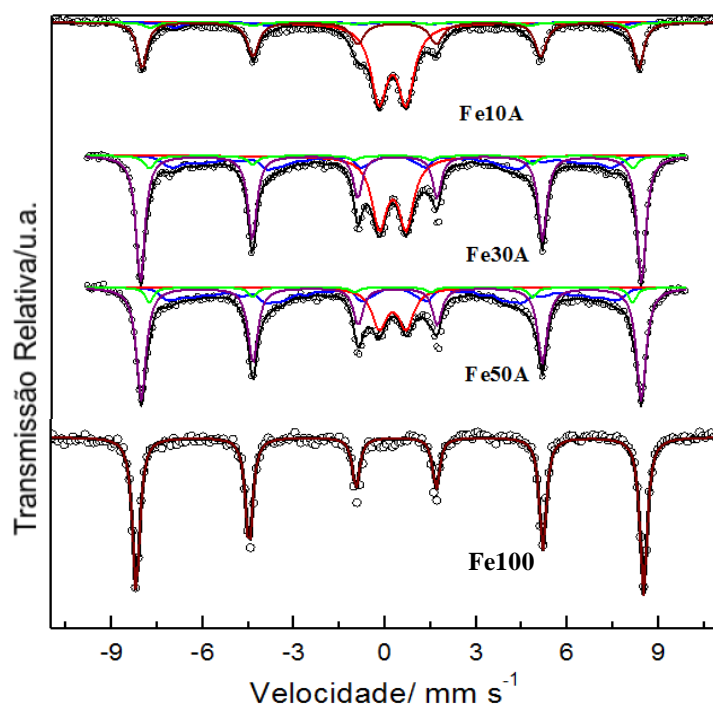
1043 A partir da reflexão em $2\theta = 33,4^\circ$ atribuída à fase hematita e utilizando-se a
1044 equação de Scherrer, foram estimados os tamanhos médios dos cristalitos de hematita
1045 presentes nos catalisadores sintetizados (Figura A.2, Anexo III). Observou-se que o
1046 tamanho dos cristalitos cresce ligeiramente com o aumento do teor de hematita
1047 suportado, de aproximadamente 20 nm para Fe10A até cerca de 24 nm para Fe50A
1048 (valor próximo do observado para a hematita pura, 23 nm).

1049

- 1050 • ***Espectroscopia Mössbauer***

1051

1052 Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras de hematita pura e
1053 suportadas estão mostrados na Figura 3.1.



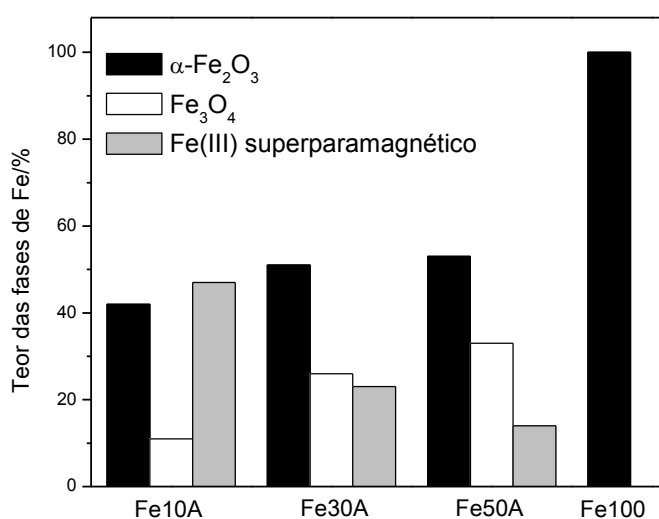
1054

1055 **Figura 3.1.** Espectros Mössbauer de ^{57}Fe , obtidos à temperatura ambiente, para as amostras
1056 de hematita pura e suportadas.

1057

1058 Os parâmetros hiperfinos referentes a todos os sistemas desenvolvidos estão
1059 mostrados na Tabela A1, no Anexo I.

1060 Os espectros Mössbauer das amostras suportadas (Figura 3.1) indicam a
1061 presença não somente da fase hematita esperada, mas também das fases magnetita
1062 e Fe (III) superparamagnético. A Figura 3.2 mostra a distribuição das fases de ferro em
1063 função do teor de metal presente.



1064

1065 **Figura 3.2.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para as
1066 amostras de hematita pura e suportadas.

1067

1068 PODE-SE observar, da Figura 3.2, que à medida que se aumenta o teor de metal
 1069 no compósito, a porcentagem das fases hematita e magnetita cresce, reduzindo-se o
 1070 teor da fase Fe (III) superparamagnético. O surgimento da fase Fe (III)
 1071 superparamagnético pode ser atribuído à formação de partículas nanométricas de
 1072 hematita, altamente dispersas na superfície da alumina. De fato, é possível observar
 1073 que, à medida que a proporção de hematita no suporte aumenta, favorece-se a
 1074 formação de partículas de tamanho médio maior, diminuindo-se o teor da fase Fe (III)
 1075 superparamagnético.

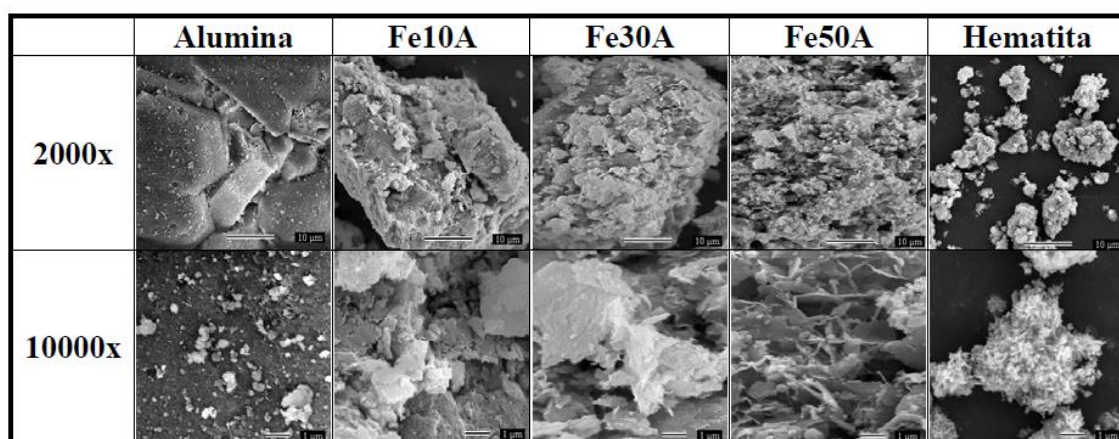
1076

1077 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

1078

1079 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de
 1080 hematita suportada em alumina estão mostradas na Figura 3.3. As amostras de
 1081 alumina e hematita pura foram acrescentadas com fins comparativos.

1082



1083

1084 **Figura 3.3.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de alumina,
 1085 hematita e compósitos sintetizados.

1086

1087 Observa-se, pelas imagens de MEV, a presença de partículas de hematita,
 1088 pequenas e de forma irregular, depositadas sobre a superfície da alumina, disposta
 1089 em partículas maiores e com formato mais regular. Além disso, pode-se notar um
 1090 aumento no tamanho das partículas de óxido de ferro à medida que se aumenta o teor
 1091 deste óxido no compósito.

1092

1093 Uma vez caracterizados, os compósitos de hematita suportada em alumina
 1094 foram investigados como catalisadores nos processos de decomposição do metano
 1095 (Etapa 1) e oxidação, através da H₂O, dos depósitos de carbono formados (Etapa 2).

1095

1096 3.1.2 Reações de decomposição do metano a temperaturas programadas

1097

1098 Os catalisadores à base de Fe suportado foram utilizados nas reações de
 1099 decomposição de metano a temperaturas programadas. As reações foram conduzidas
 1100 em um reator, cuja saída é acoplada a um cromatógrafo gasoso. A Figura 3.4 mostra o
 1101 consumo de CH₄ (a) e a produção de H₂ (b) para os sistemas estudados.

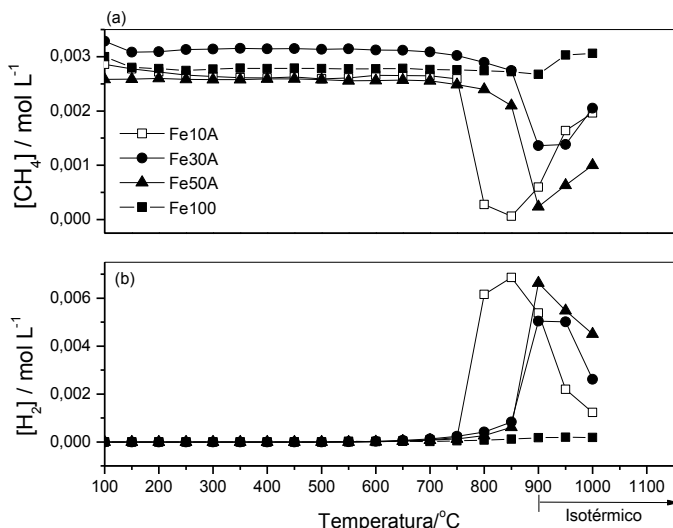


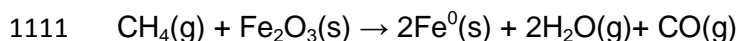
Figura 3.4. Perfis de consumo de metano (a) e produção de H₂ (b) em função da temperatura para os catalisadores a base de Fe suportados em alumina.

Da Figura 3.4, pode-se observar que o sistema Fe10A mostrou-se mais ativo nas reações de decomposição do metano, uma vez que promoveu consumo de maiores quantidades desse gás. Nota-se que a hematita pura (Fe100) promoveu o consumo de pequenas quantidades de metano, o que demonstra a importância catalítica do suporte nessas reações. O sistema Fe10A promove a decomposição do metano a 850 °C, seguido pelo Fe30A, 870 °C, e Fe50A, 900 °C.

1102 Esse ligeiro aumento da temperatura de início de decomposição com o
 1103 acréscimo da fase hematita nos materiais resulta da menor dispersão e tamanho das
 1104 partículas de hematita depositadas.

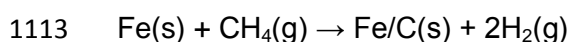
1105 O sistema Fe10A também produz H₂ a partir de 850 °C, temperatura na qual se
 1106 inicia a decomposição do metano. Dessa forma, a partir dessa temperatura, observa-
 1107 se a redução do óxido de ferro utilizado e, a partir da formação da espécie metálica
 1108 reduzida, sua atuação como catalisador na decomposição do metano (Equações 3.1 e
 1109 3.2).

1110



Equação 3.1

1112



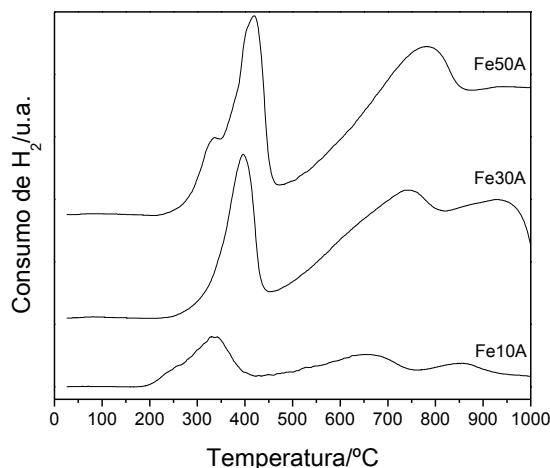
Equação 3.2

1114

1115 Considerando-se a produção de H_2 , é possível novamente constatar a maior
 1116 atividade do catalisador Fe10A, marcada pelo maior volume desse gás gerado (Figura
 1117 3.4 b).

1118 A maior atividade do sistema contendo menor teor de óxido metálico, ou seja,
 1119 Fe10A, pode ser explicada baseando-se na interação metal-suporte ocorrida nesse
 1120 catalisador. Os perfis de redução a temperaturas programadas (Figura 3.5) para os
 1121 catalisadores investigados exibem diferenças significativas entre esses materiais.

1122



1123

1124 **Figura 3.5.** Perfis de redução a temperaturas programadas para os catalisadores à base de Fe
 1125 suportados em alumina.

1126

1127 É possível perceber que o sistema Fe10A sofre redução a uma temperatura
 1128 menor (335 °C) quando comparado com Fe30A e Fe50A. Já para o material Fe30A,
 1129 observa-se um aumento na temperatura de redução (395 °C), indicando uma maior
 1130 interação do metal com o suporte nesse sistema. Em relação ao catalisador Fe50A,
 1131 dois sinais de consumo de H_2 foram verificados. O primeiro, na forma de um ombro, a
 1132 335 °C pode ser atribuído a redução de fases de ferro presentes na forma de
 1133 partículas mais dispersas, produzidas após saturação da primeira camada metálica. O
 1134 segundo sinal, a 415 °C, está relacionado com a redução de fases de ferro presentes
 1135 nessa primeira camada. A relação entre estas partículas e o suporte representa a real
 1136 interação metal-alumina no material Fe50A.

1137

1138 Esses resultados indicam que a adição de metal ao suporte leva a um aumento
 1139 na temperatura de redução, sugerindo maior interação entre o metal e a alumina para
 1140 catalisadores com maior teor de óxido metálico. Portanto, por exibir menor interação
 1141 com o suporte, o sistema Fe10A é o mais ativo nas reações de decomposição do
 1142 metano, enquanto que o catalisador Fe50A é o que menos promove a ocorrência
 1142 dessa reação.

1143 Além dos produtos observados na Figura 3.4, as reações de decomposição do
 1144 metano levam à formação de depósito de carbono na superfície do catalisador. Nesse
 1145 trabalho, os catalisadores recobertos por carbono serão chamados compostos Fe/C.
 1146 Estes compostos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura,
 1147 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e análise
 1148 térmica.

1149

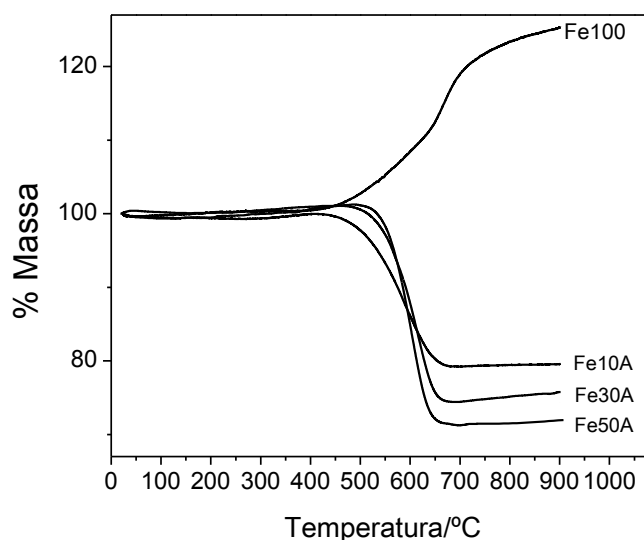
1150 3.1.3 Caracterização dos compostos Fe/C

1151

- 1152 • **Termogravimetria**

1153

1154 Os compostos Fe/C formados nas reações de decomposição do metano
 1155 (Etapa 1) foram caracterizados por termogravimetria em atmosfera de ar. As curvas
 1156 TG obtidas estão mostradas na Figura 3.6.



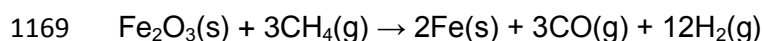
1157

1158 **Figura 3.6.** Curvas TG, em ar, para os compostos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
 1159 base de Fe suportados em alumina.

1160

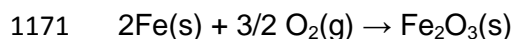
1161 Pode-se notar, da Figura 3.6, que o sistema não suportado, ou seja, Fe100,
 1162 produziu apenas pequenas quantidades de carbono depositado, uma vez que esse
 1163 material exibiu baixa atividade na decomposição do metano. O ganho de massa
 1164 observado na curva TG para esse material representa uma sobreposição de dois
 1165 eventos: uma perda de massa decorrente da oxidação do carbono depositado e um
 1166 ganho resultante da oxidação de fases mais reduzidas de Fe formadas durante a
 1167 reação com o metano (Equações 3.3, 3.4 e 3.5).

1168



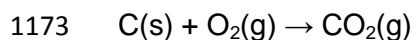
Equação 3.3

1170



Equação 3.4

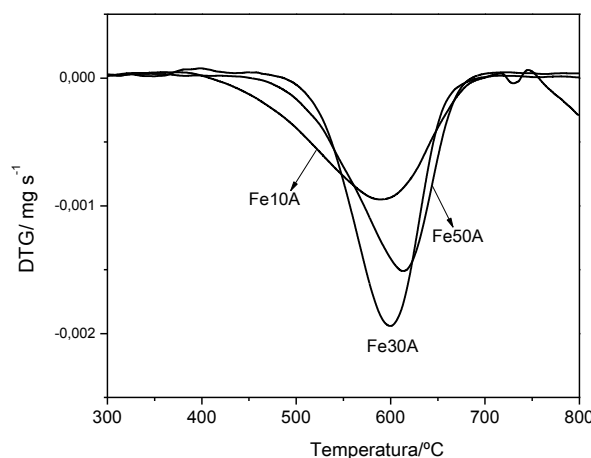
1172



Equação 3.5

1174

1175 Já para os sistemas suportados, Fe10A, Fe30A e Fe50A, constatam-se perdas
 1176 de massa iniciadas em temperaturas próximas de 500 °C, relacionadas à queima do
 1177 carbono depositado nesses sistemas (Equação 3.4). As curvas DTG mostradas na
 1178 Figura 3.7 permitem inferir algumas características relacionadas ao tipo de carbono
 1179 depositado nesses materiais.



1180

1181 **Figura 3.7.** Curvas DTG, em ar, para os compostos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
 1182 base de Fe suportados em alumina.

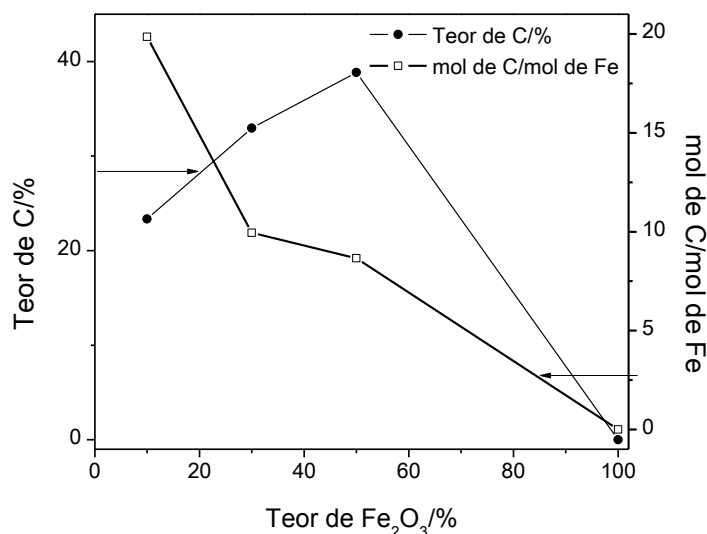
1183

1184 O carbono depositado sobre o sistema Fe10A apresenta temperatura de
 1185 queima inferior à observada para o composto Fe30A que, por sua vez, promove a
 1186 formação de carbono mais reativo que o material Fe50A. Estes resultados sugerem a
 1187 presença de formas mais organizadas de carbono nos catalisadores com maior teor de
 1188 metal, como Fe30A e Fe50A.

1189 A Figura 3.8 relaciona o teor de carbono depositado com os materiais
 1190 investigados, bem como o número de mols de carbono depositado por mol de metal. O
 1191 cálculo do teor de carbono depositado sobre esses sistemas foi feito levando-se em
 1192 consideração o ganho de massa decorrente da oxidação de fases reduzidas de ferro,
 1193 ocorrido na mesma temperatura, estando, portanto, sobreposto à perda. Assim, com o
 1194 auxílio dos espectros Mössbauer que permitem reconhecer as fases de ferro presente,
 1195 calculou-se o ganho de massa teórico devido à oxidação do metal. A partir da perda
 1196 de massa observada na TG (Δm), tem-se:

1197

1198 $\%C - \text{Ganho teórico} = \Delta m \therefore \quad \%C = \Delta m + \text{Ganho teórico} \quad \text{Equação 3.6}$
 1199

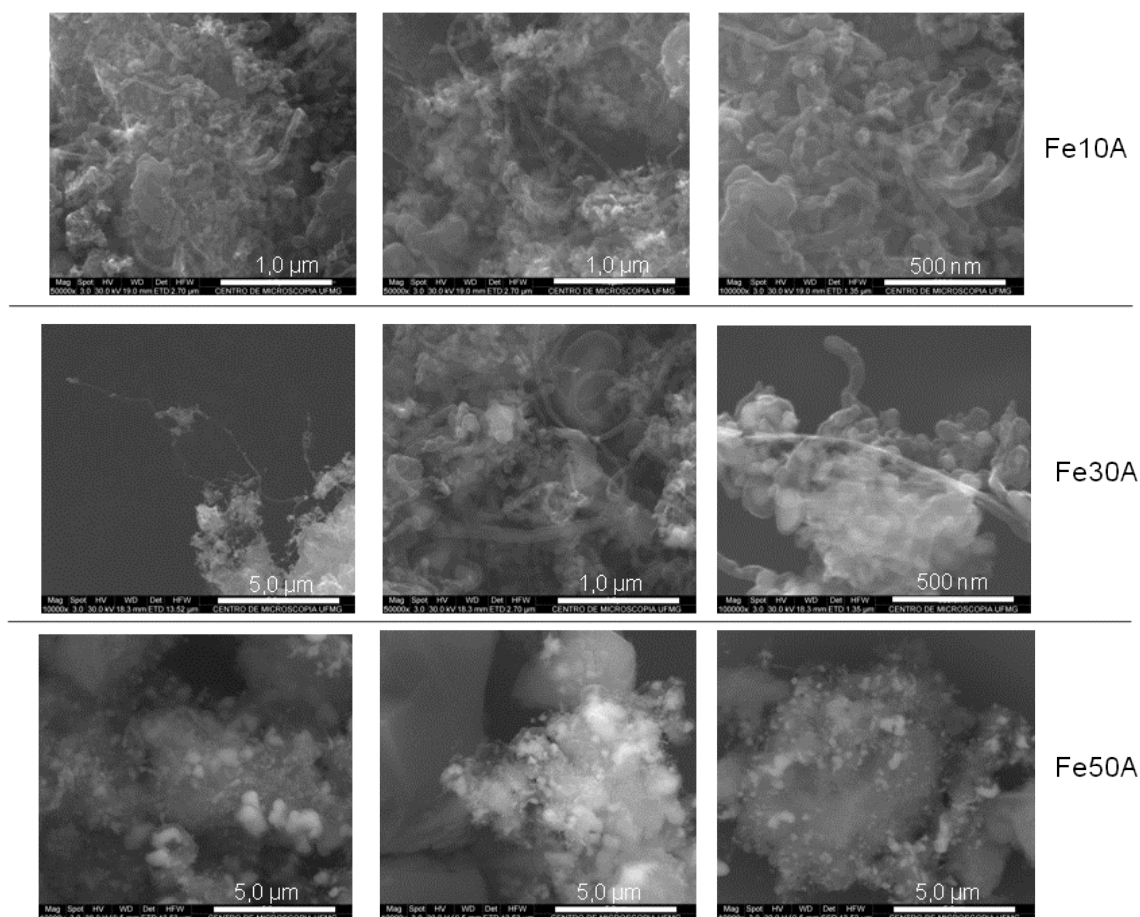


1200
 1201 **Figura 3.8.** Teor de carbono depositado e relação mol de C/mol de Fe obtida para os
 1202 catalisadores de hematita suportados após reação com metano.

1203
 1204 A Figura 3.8 mostra que o sistema Fe50A foi o que promoveu a formação de
 1205 maior quantidade de depósitos de carbono em termos absolutos, cerca de 40% em
 1206 massa. Contudo, ao calcular-se a relação entre a quantidade, em mols, de carbono
 1207 formado por mol de metal, verifica-se o maior potencial catalítico do sistema Fe10A,
 1208 levando à formação de 20 mols de C/mol de Fe. A maior atividade do sistema Fe10A
 1209 foi anteriormente discutida quando apresentados os gráficos de consumo de metano
 1210 na etapa de deposição de C (Figura 3.4).

1211
 1212 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

1213
 1214 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Fe/C
 1215 obtidos a partir dos catalisadores à base de Fe suportados estão mostradas na Figura
 1216 3.9.



1217

1218 **Figura 3.9.** Imagens de MEV para os compósitos Fe/C obtidos a partir da reação entre metano
 1219 e os catalisadores de ferro suportados.

1220

1221 As imagens de MEV para os sistemas contendo menores teores de metal
 1222 suportado, Fe10A e Fe30A, mostraram a formação de C estruturado principalmente na
 1223 forma de filamentos. Para o sistema Fe10A obtiveram-se filamentos de carbono com
 1224 diâmetros compreendidos entre 28 e 45 nm, semelhantemente ao sistema Fe30A, que
 1225 apresentou estruturas com diâmetros de 30 a 75 nm. Para o sistema contendo maior
 1226 teor de metal, Fe50A, as imagens não permitiram verificar a ocorrência de estruturas
 1227 filamentosas de carbono.

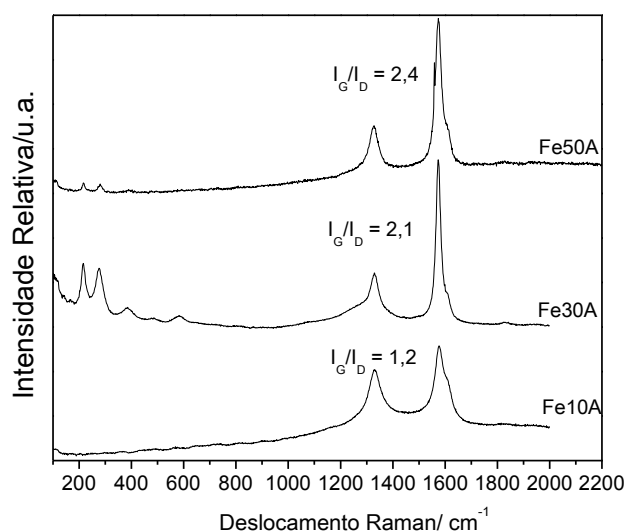
1228 Além disso, constatou-se, para todos os catalisadores, a formação de
 1229 partículas metálicas encapsuladas por carbono, resistentes à oxidação.

1230

1231 • ***Espectroscopia Raman***

1232

1233 Os espectros Raman obtidos para os compósitos Fe/C formados nas reações
 1234 de decomposição do metano estão mostrados na Figura 3.10.



1235

1236 **Figura 3.10.** Espectros Raman para os compósitos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
 1237 base de hematita suportada.

1238

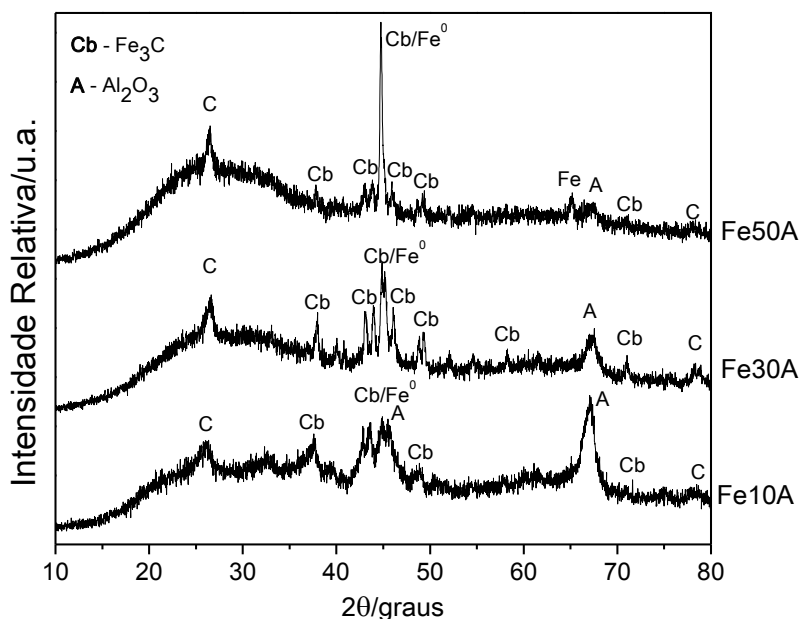
1239 Através da Figura 3.10, foi possível calcular a relação entre as intensidades
 1240 das bandas G e D para cada um dos compósitos Fe/C formados, chamada índice I_G/I_D .
 1241 Esse índice reflete a distribuição do tipo de carbono produzido, assumindo valores
 1242 mais altos para sistemas com predominância de formas mais organizadas de carbono.
 1243 Assim, pode-se dizer que catalisadores contendo maior teor de metal, como Fe50A e
 1244 Fe30A promoveram a formação de carbono mais organizado, uma vez que
 1245 apresentaram maior índice I_G/I_D , confirmando o anteriormente mostrado nas curvas TG
 1246 (Figura 3.6). Para as amostras Fe30A e Fe50A verificam-se bandas alargadas, entre
 1247 200 e 600 cm^{-1} , que podem ser atribuídas à presença, nesses materiais, de óxidos de
 1248 ferro [2]. Essas bandas não podem ser observadas para a amostra Fe10A em virtude
 1249 do baixo teor de metal nesse sistema.

1250

1251 • **Difração de Raios X**

1252

1253 Os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos Fe/C formados estão
 1254 mostrados na Figura 3.11.



1255

1256 **Figura 3.11.** Difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C.

1257

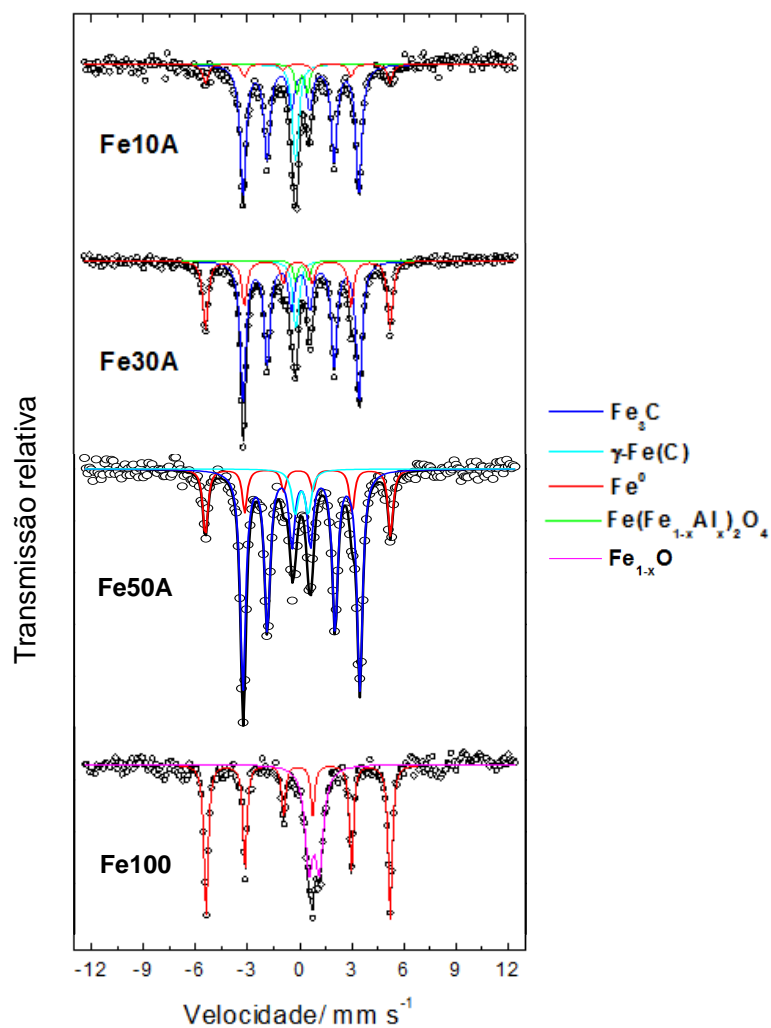
1258 Os difratogramas de raios X mostrados na Figura 3.11 exibem, para todos os
 1259 compósitos Fe/C obtidos, a presença majoritária da fase carbeto de ferro, Fe_3C . Além
 1260 disso, observa-se o aparecimento de um pico largo, em 2θ igual a $26,5^\circ$, que sugere a
 1261 presença de carbono grafítico. Pode-se, ainda, notar uma diminuição na intensidade
 1262 do sinal referente à alumina com o aumento do teor de metal no catalisador.

1263

1264 • ***Espectroscopia Mössbauer***

1265

1266 Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os
 1267 compósitos Fe/C estão mostrados na Figura 3.12.



1268

1269 **Figura 3.12.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compósitos Fe/C
1270 formados na etapa de decomposição do metano.

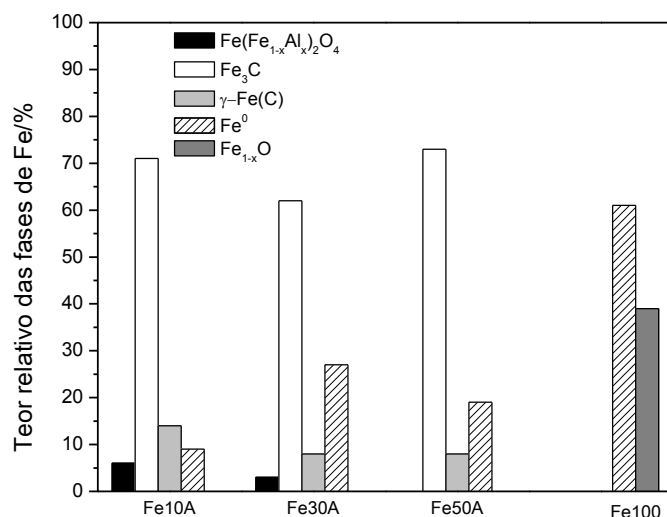
1271

1272 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C formados estão
1273 mostrados na Tabela A2, no Anexo I.

1274 A Figura 3.13 relaciona os compósitos formados com as fases ferruginosas
1275 presentes, determinadas por espectroscopia Mössbauer.

1276

1277



1278

1279 **Figura 3.13.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para os
 1280 compósitos Fe/C formados.

1281

1282 É possível perceber, da Figura 3.13, que o material Fe100, apesar de reagir em
 1283 baixa extensão com o metano, apresenta, após essa reação, formação de fases
 1284 reduzidas de ferro como Fe^0 e Fe_{1-x}O , conforme anteriormente constatado na análise
 1285 térmica desse material (Figura 3.7). Verifica-se, ainda, um aumento no teor da fase Fe^0
 1286 à medida que se acrescenta metal ao catalisador. Para os sistemas suportados,
 1287 Fe10A, Fe30A e Fe50A, observa-se a formação de fases reduzidas de ferro
 1288 combinado com carbono, como Fe_3C e $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$, cujos teores apresentam pequenas
 1289 variações ao longo da série. Além disso, para os materiais com maior teor de suporte,
 1290 Fe10A e Fe30A, nota-se a presença da fase $\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$, um espinélio de Fe e Al
 1291 formado durante a reação com o metano.

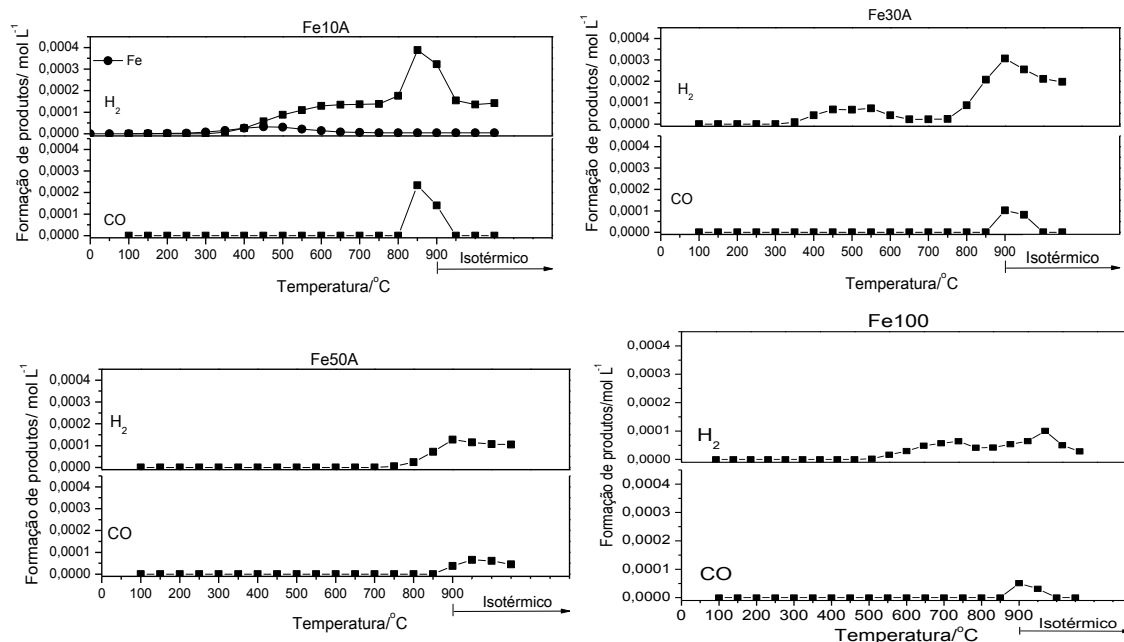
1292

1293 3.1.4 Oxidação a temperaturas programadas

1294

1295 A segunda etapa do processo estudado nesse trabalho envolve a oxidação, por
 1296 água, dos compósitos Fe/C obtidos na Etapa 1. Nessa reação, espera-se que o
 1297 produto primário seja o gás de síntese, CO e H_2 , uma vez que a reação de oxidação
 1298 de carbono por água leva à formação desses gases [3-6]. Os perfis de formação
 1299 desses compostos em função da temperatura para cada um dos catalisadores
 1300 investigados estão mostrados na Figura 3.14.

1301



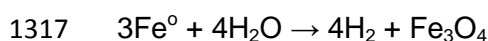
1302

1303 **Figura 3.14.** Formação de produtos (H₂ e CO) durante a oxidação com H₂O dos compósitos
1304 Fe/C obtidos na Etapa 1.

1305

1306 Os sistemas Fe10A e Fe30A apresentaram dois sinais de produção de H₂: o
1307 primeiro, a temperaturas entre 400-700 °C e o segundo, em temperaturas mais
1308 elevadas, próximas de 900 °C. É interessante observar que a temperaturas mais
1309 baixas, H₂ é produzido na ausência de CO, sugerindo a oxidação de Fe⁰ pela H₂O
1310 para produzir somente H₂ de acordo com a Equação 3.7. De fato, o padrão de Fe
1311 metálico incluído no perfil de formação de produtos para o sistema Fe10A mostra que
1312 o metal se oxida, na presença da H₂O, em temperaturas compreendidas entre 500 e
1313 750 °C. Assim, o primeiro sinal de oxidação exibido para os materiais Fe10A e Fe30A
1314 pode ser atribuído, parcialmente, à oxidação do Fe metálico exposto na superfície
1315 desses materiais.

1316

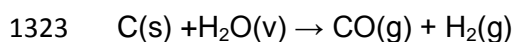


Equação 3.7

1318

1319 Além disso, o carbono desorganizado presente nos materiais sofreria oxidação
1320 à temperatura mais baixa, o que também contribuiria para a maior intensidade do
1321 primeiro sinal de produção de H₂ (Equação 3.8).

1322



Equação 3.8

1324

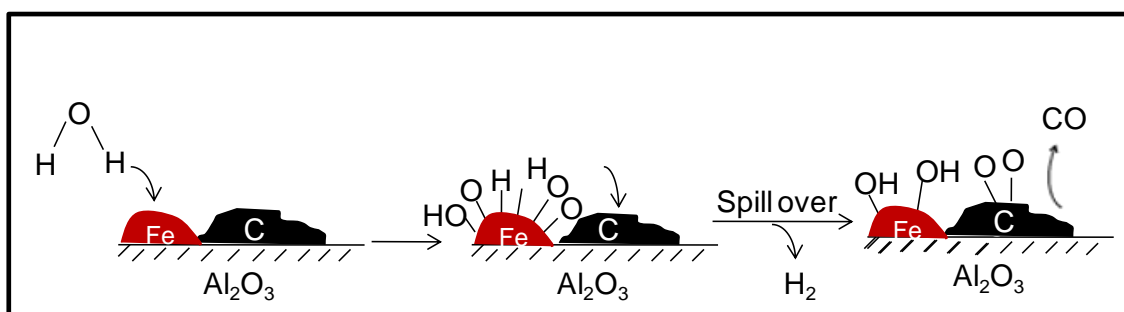
1325 Em temperaturas mais elevadas, H₂ e CO são produzidos concomitantemente,
1326 sugerindo a ocorrência de reações de oxidação do carbono pela H₂O. Durante essas

1327 reações, não foi possível detectar a formação de CO_2 , indicando que a reação de gás
 1328 d'água ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$) não está presente.

1329 O perfil de oxidação obtido para o material Fe50A mostrou apenas um sinal de
 1330 produção de H_2 conjuntamente com a formação de CO .

1331 A maior atividade na produção de CO para os sistemas Fe10A e Fe30A está
 1332 relacionada à ocorrência do fenômeno de *spillover* para esses materiais. Nesse
 1333 processo, as moléculas de H_2O são adsorvidas e ativadas na superfície do metal.
 1334 Assim, átomos de oxigênio “livres” podem ser transportados da superfície metálica
 1335 para a matriz carbonácea, promovendo a oxidação do carbono (Figura 3.15) [7].

1336



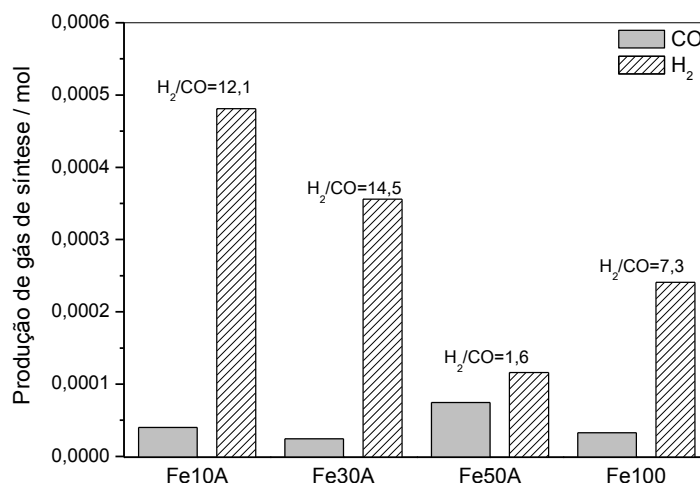
1337

1338 **Figura 3.15.** Formação de CO e H_2 em decorrência do fenômeno de *spillover*.

1339

1340 É importante destacar que a produção de gás de síntese na Etapa 2 está
 1341 intimamente ligada à quantidade de carbono depositado na Etapa 1 (Equação 3.8).
 1342 Dessa forma, o sistema Fe10A, que mostrou a maior relação molar entre a quantidade
 1343 de carbono depositado e de metal suportado, foi o que apresentou maior poder
 1344 catalítico na etapa da oxidação.

1345 A Figura 3.16 relaciona os materiais estudados com as quantidades totais de
 1346 gás de síntese produzido durante a oxidação.

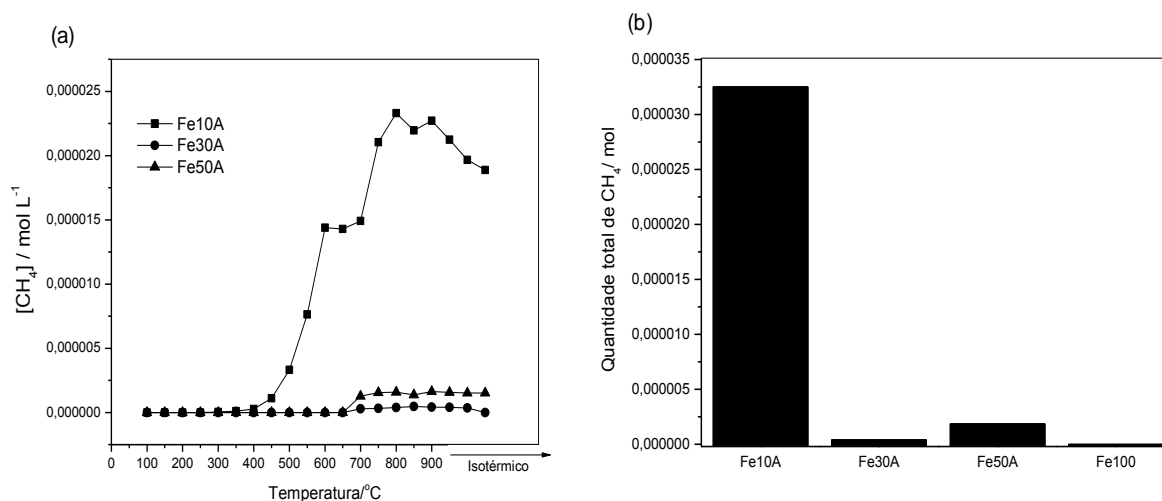


1347

1348 **Figura 3.16.** Quantidade de gás de síntese produzido, em mol, durante a oxidação dos
 1349 compósitos Fe/C.

1350 A razão H_2/CO presente na mistura conhecida como gás de síntese é um
 1351 parâmetro extremamente importante, uma vez que a síntese de Fischer-Tropsch
 1352 requer uma proporção molar ideal entre esses dois gases, equivalente a 2. Conforme
 1353 mostrado na Figura 3.16, o material Fe10A levou à formação de grande quantidade de
 1354 gás de síntese, entretanto com elevada razão H_2/CO , configurando-se como uma
 1355 mistura pobre em CO. O sistema Fe50A, apesar de produzir menores quantidades de
 1356 gás, promoveu a formação de uma mistura com razão H_2/CO próxima da requerida,
 1357 ca. 1,6.

1358 Durante as reações de oxidação, detectou-se a formação não só de gás de
 1359 síntese, mas de hidrocarbonetos, como metano, cujo perfil de produção para os
 1360 materiais investigados está mostrado na Figura 3.17, bem como sua quantidade total
 1361 produzida.

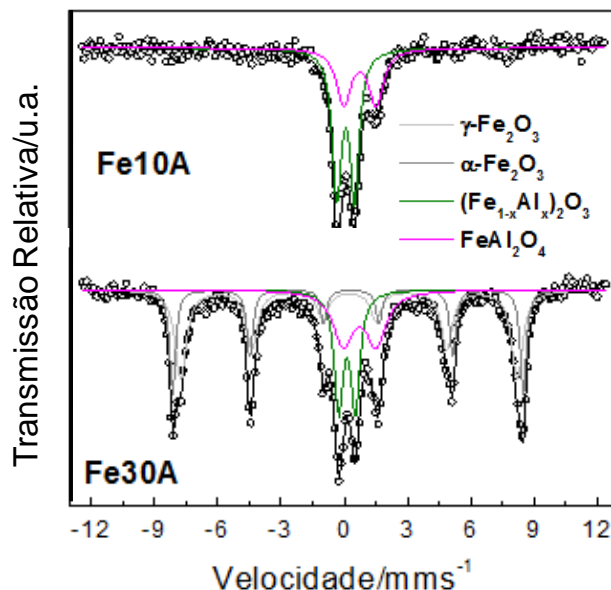


1362
 1363 **Figura 3.17.** (a) Perfil de produção de CH_4 durante a oxidação e (b) quantidade total de gás
 1364 produzido em mol para os compósitos Fe/C obtidos na Etapa 1.

1365
 1366 É possível verificar, através da Figura 3.17, que o material Fe10A configurou-se
 1367 novamente como o mais ativo, levando à formação de maiores quantidades de
 1368 metano, ca. $3,5 \times 10^{-5}$ mol de CH_4 . Além disso, nota-se que a formação desse gás, para
 1369 o catalisador Fe10A, inicia-se em temperaturas relativamente baixas, 450 °C,
 1370 enquanto que os demais sistemas só iniciam a geração de metano a partir de 700 °C.

1371 A maior atividade do sistema Fe10A nessas reações deve-se, principalmente,
 1372 ao menor tamanho das partículas metálicas presentes nesse sistema e, portanto,
 1373 maior disponibilidade catalítica dessas partículas no processo de formação dos
 1374 hidrocarbonetos.

1375 Após a oxidação, os sólidos resultantes dos sistemas Fe10A e Fe30A foram
 1376 caracterizados por espectroscopia Mössbauer (Figura 3.18).



1377

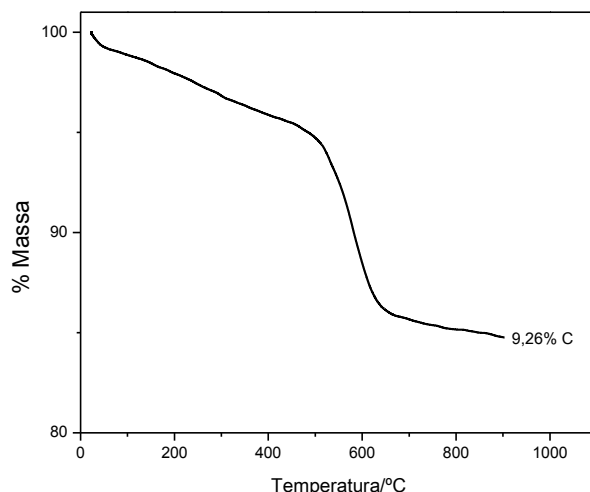
1378 **Figura 3.18.** Espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os produtos
 1379 da oxidação dos compósitos Fe/C gerados pelos catalisadores Fe10A e Fe30A.

1380

1381 Os parâmetros hiperfinos referentes aos produtos da oxidação dos compósitos
 1382 Fe/C gerados pelos catalisadores Fe10A e Fe30A estão mostrados na Tabela A3, no
 1383 Anexo I.

1384 Através dos espectros Mössbauer obtidos é possível perceber uma mudança
 1385 na composição do catalisador quando comparado ao sistema inicial (Figura 3.3). Esta
 1386 modificação é provocada pelo aquecimento do material, tanto na reação de
 1387 decomposição do metano quanto na de oxidação. Fases termicamente estáveis, como
 1388 espinélios de alumínio (FeAl_2O_4) e hematitas substituídas ($(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$) são formadas.
 1389 Além disso, para o sistema contendo maior teor de metal, Fe30A, nota-se a presença
 1390 de outros óxidos de ferro, como maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Conforme
 1391 mostrado na Equação 3.7, as reações de oxidação do metal pela H_2O levam à
 1392 formação de magnetita, sendo termodinamicamente desfavorável a formação de fases
 1393 como hematita ou maghemita. Assim, acredita-se que a presença dessas fases
 1394 identificadas por Mössbauer nos sistema Fe30A resultem da oxidação da magnetita,
 1395 quando exposta ao ar.

1396 O resíduo sólido proveniente do catalisador Fe10A foi também caracterizado
 1397 por análise térmica em atmosfera de ar (Figura 3.19).



1398

1399 **Figura 3.19.** Análise termogravimétrica, em ar, do resíduo proveniente da oxidação para o
1400 catalisador Fe10A.

1401

1402 Após a oxidação do compósito Fe/C formado pela reação entre o catalisador
1403 Fe10A e metano, observa-se que apenas 60% do carbono depositado é efetivamente
1404 oxidado pela H_2O , restando ainda cerca de 9,3% de C residual. Este resultado sugere
1405 que a quantidade de oxidante introduzida no sistema é limitante, inviabilizando a
1406 oxidação de todo o material carbonáceo formado, diminuindo, portanto, a quantidade
1407 de gás de síntese a ser gerado.

1408 A fim de se verificar a possibilidade de reutilização dos catalisadores, ciclos de
1409 deposição/oxidação de carbono foram realizados para o sistema Fe10A, tendo em
1410 vista seu melhor desempenho quando comparado aos demais materiais à base de
1411 hematita suportada em alumina.

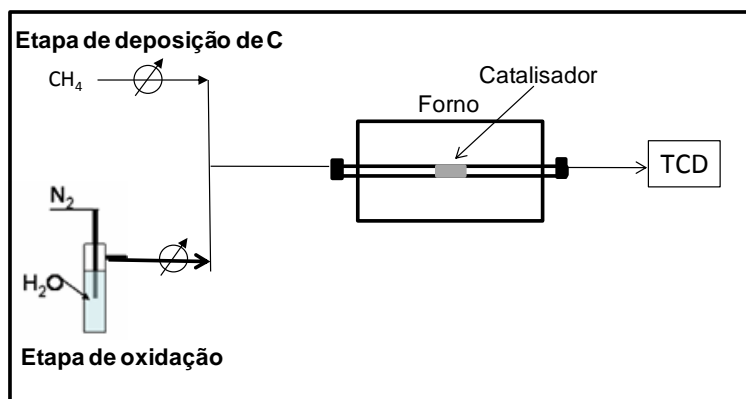
1412

1413 3.1.5 Ciclos de deposição/oxidação de carbono – Sistema Fe10A

1414

1415 Os ciclos de deposição/oxidação de carbono foram realizados no equipamento
1416 ChemBET3000 (Quantachrome Instruments), utilizando-se um detector de
1417 condutividade térmica (TCD) para identificar a produção de H_2 nos processos de
1418 decomposição do metano (Equação 3.2) e oxidação pela H_2O (Equações 3.7 e 3.8),
1419 conforme o esquema experimental representado na Figura 3.20.

1420

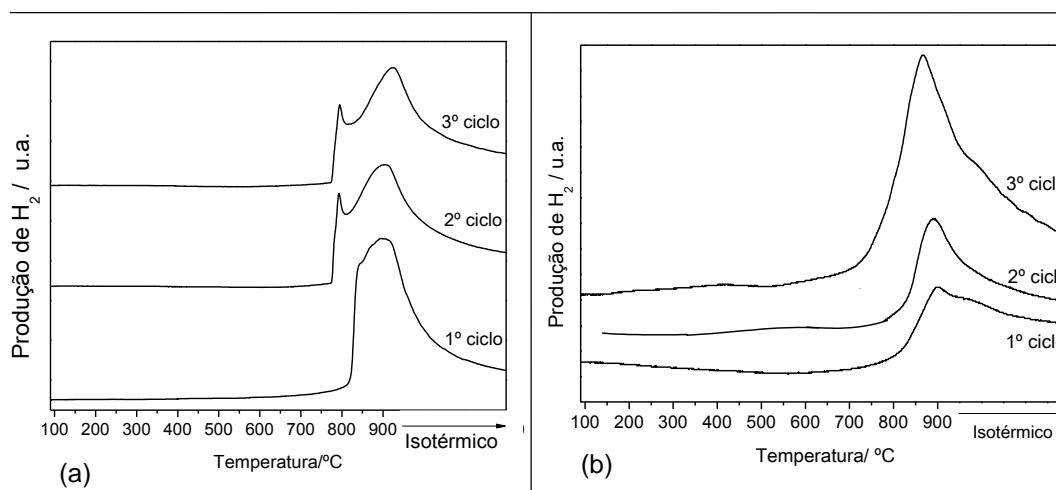


1421

1422 **Figura 3.20.** Esquema experimental utilizado nos ciclos de deposição/oxidação de carbono

1423

1424 Três ciclos foram conduzidos sucessivamente e os perfis de deposição (Figura
1425 3.21 a) e oxidação (Figura 3.21 b) estão mostrados abaixo.



1426

1427 **Figura 3.21.** Perfis CVD (a) e de oxidação (b) para três ciclos de deposição/oxidação de
1428 carbono para o sistema Fe10A

1429

1430 Na primeira etapa do ciclo correspondente à decomposição do metano,
1431 observa-se o aparecimento de apenas um sinal de produção de hidrogênio a 900°C
1432 (Figura 3.21 a).

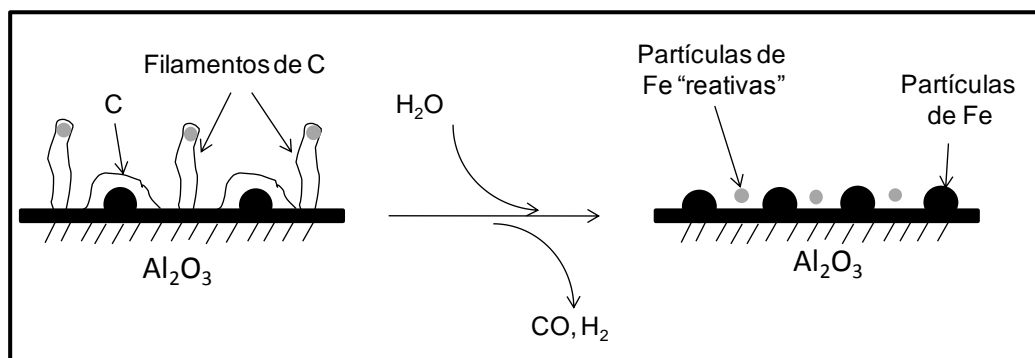
1433 Contudo, a partir do segundo ciclo, nota-se, nessa mesma etapa, o
1434 aparecimento de um novo sinal, a 800 °C. Este sinal sugere a formação de uma nova
1435 espécie catalítica, mais reativa, capaz de promover a decomposição do metano a
1436 temperaturas menores. Essa nova espécie reativa se originaria a partir da oxidação de
1437 um filamento de carbono que contivesse, em sua extremidade, uma partícula de ferro.
1438 Dessa forma, uma vez oxidado o filamento, essa partícula estaria livre no sistema,
1439 assumindo um caráter mais reativo que as demais partículas suportadas. Além de
1440 diminuir a temperatura da reação nos experimentos de CVD, essa partícula

1441 promoveria a formação de mais filamentos de carbono, provocando um aumento no
 1442 sinal de produção de H_2 na oxidação (Figura 3.21 b).

1443 Além disso, nos experimentos de oxidação, nota-se uma diminuição na
 1444 temperatura de produção de H_2 a partir do primeiro ciclo, confirmando o papel
 1445 catalítico da espécie reativa formada.

1446 A Figura 3.22 apresenta um esquema representativo da formação dessas
 1447 espécies de Fe mais reativas.

1448

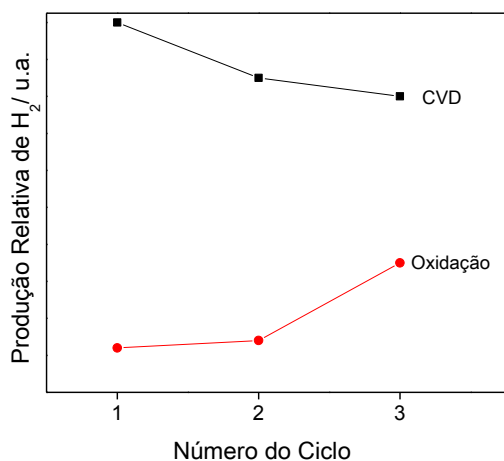


1449

1450 **Figura 3.22.** Esquema representativo da formação de partículas reativas de Fe

1451

1452 O volume de H_2 produzido na etapa de oxidação é diretamente proporcional à
 1453 quantidade de carbono depositado da etapa de decomposição do metano (Equação
 1454 3.12). A Figura 3.23 mostra a evolução da produção de H_2 ao longo dos ciclos.



1455

1456 **Figura 3.23.** Produção relativa de H_2 nos ciclos de deposição/oxidação de carbono para o
 1457 sistema Fe10A

1458

1459 Observa-se, na etapa de deposição de carbono, uma diminuição na extensão
 1460 dessa reação, sinalizada pela menor produção de H_2 , ao longo dos ciclos. Esse fato
 1461 pode ser atribuído à menor disposição do metal no processo catalítico ao final do
 1462 primeiro ciclo, tendo em vista a formação de compostos estáveis contendo Fe e Al,

1463 FeAl_2O_4 e $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ (Figura 3.18). Apesar de ser menos extensa, a reação de
 1464 decomposição do metano gera, a partir do segundo ciclo, uma espécie de Fe mais
 1465 reativa capaz de promover a formação de estruturas mais organizadas de C. Acredita-
 1466 se que esta mesma espécie seja responsável pelo aumento da reatividade dos
 1467 compósitos Fe/C na etapa da oxidação, refletida na maior produção de H_2 ao longo
 1468 dos ciclos nessas reações.

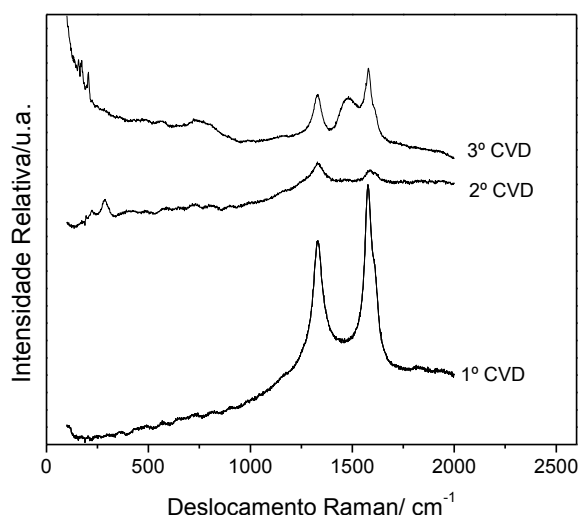
1469 A fim de se caracterizarem os intermediários formados ao longo dos ciclos,
 1470 principalmente os compósitos Fe/C, esses foram interrompidos e os produtos isolados
 1471 foram caracterizados por espectroscopias Raman e Mössbauer.

1472

1473 • ***Espectroscopia Raman***

1474

1475 A Figura 3.24 exhibe os espectros Raman obtidos para os compósitos Fe/C
 1476 formados ao longo dos ciclos.



1477

1478 **Figura 3.24.** Espectros Raman dos compósitos Fe/C formados ao longo dos ciclos

1479

1480 Para o compósito Fe/C formado no primeiro ciclo nota-se que a banda G,
 1481 relacionada às estruturas carbônicas organizadas, é mais intensa que a banda D,
 1482 atribuída a estruturas de C defeituosas ou pouco organizadas. Já para os compósitos
 1483 gerados a partir do 2º ciclo, notam-se o aparecimento de bandas entre 130 e 280 cm^{-1}
 1484 relacionadas ao movimento de respiração de nanotubos de carbono de paredes
 1485 simples (“single wall”) ou poucas paredes [8]. O surgimento desse sinal sugere
 1486 novamente a formação, a partir do segundo ciclo, de uma espécie reativa de Fe
 1487 responsável por originar formas de carbono mais organizadas.

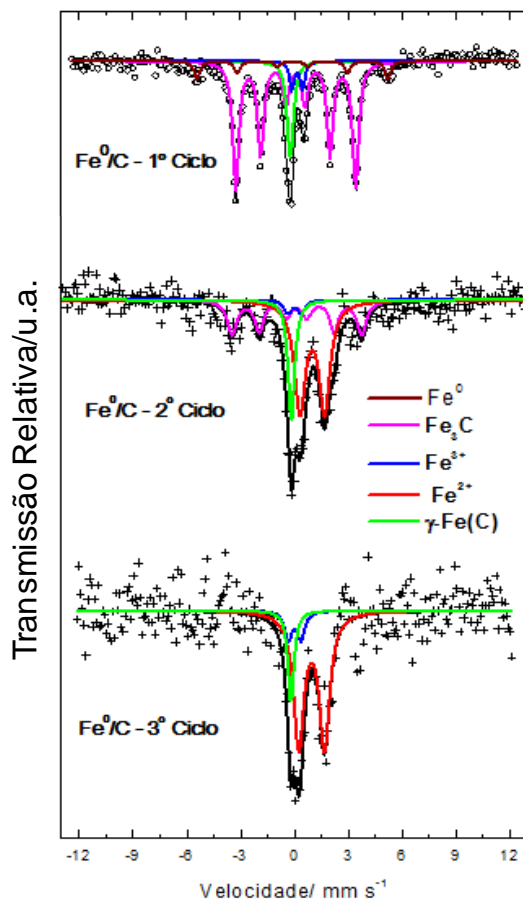
1488

1489

1490 • **Espectroscopia Mössbauer**

1491

1492 A Figura 3.25 mostra os espectros Mössbauer para os compósitos Fe/C obtidos
1493 ao decorrer dos ciclos de deposição/oxidação de carbono.



1494

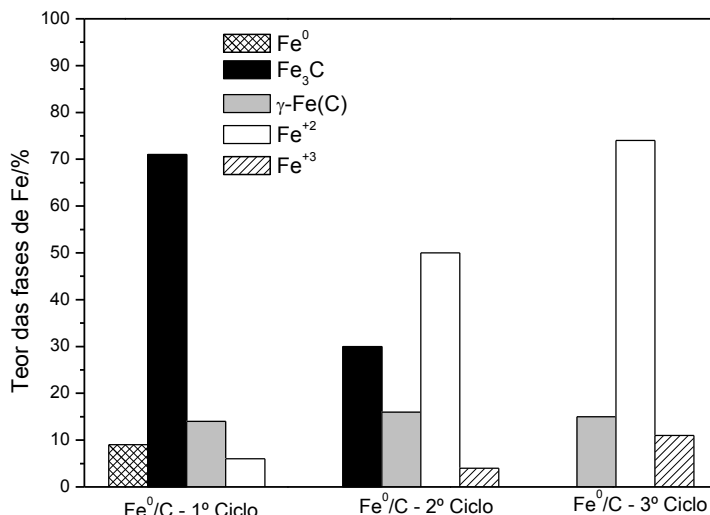
1495 **Figura 3.25.** Espectros Mössbauer do ⁵⁷Fe obtidos à temperatura ambiente para os compósitos
1496 Fe/C obtidos no decorrer dos ciclos de deposição/oxidação de carbono

1497

1498 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C formados estão
1499 mostrados na Tabela A5, no Anexo I.

1500 A Figura 3.26 relaciona os compósitos formados com as fases de ferro
1501 presentes, determinadas por espectroscopia Mössbauer.

1502



1503

1504 **Figura 3.26.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para os
 1505 compósitos Fe⁰/C formados ao longo dos ciclos

1506

1507 PODE-SE perceber, através da Figura 3.26, uma redução no teor de fases
 1508 reduzidas de ferro como Fe⁰ e Fe₃C, refletindo uma diminuição na extensão da reação
 1509 CVD no decorrer dos ciclos. Por outro lado, a fase γ-Fe(C), uma liga de Fe e C,
 1510 mantém seu teor ao longo dos mesmos. Observa-se, ainda, um aumento das fases
 1511 Fe⁺² e Fe⁺³, que pode ser explicado pela formação, com o aquecimento, de compostos
 1512 estáveis contendo Fe e Al, como (Fe_{1-x}Al_x)₂O₃ e FeAl₂O₄. A formação dessas espécies
 1513 explica a diminuição da atividade do sistema no processo de deposição de C no
 1514 decorrer dos ciclos, uma vez que a espécie catalítica ativa, o metal, encontra-se
 1515 comprometido na estrutura destes compostos.

1516

1517 3.1.6 Investigação do mecanismo de formação de metano durante a oxidação

1518

1519 A formação de metano durante a etapa de oxidação pode ocorrer
 1520 principalmente por duas possíveis rotas:

1521

1522 (i) Conversão do gás de síntese formado, via reação de Fischer-Tropsch, em
 1523 hidrocarbonetos;

1524 (ii) Hidrogenação direta do carbono depositado.

1525

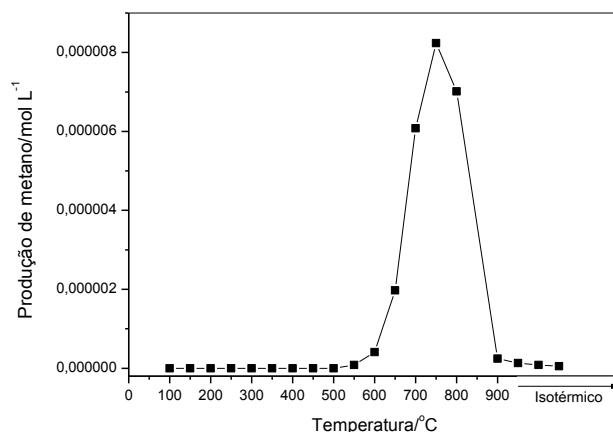
1526 A hidrogenação direta do carbono depositado torna-se um mecanismo possível
 1527 à medida que o metal reduzido não recoberto presente na superfície do material é
 1528 oxidado pela água, levando à formação de H₂ (Equação 3.7). Esse processo pode

1529 ocorrer em baixas temperaturas, tendo em vista a faixa na qual acontece a oxidação
1530 do metal (400-700 °C).

1531 A conversão de CO e H₂ em metano via síntese de Fischer-Tropch,
1532 diferentemente do mecanismo de hidrogenação, requer temperaturas mais elevadas,
1533 uma vez que é necessário que essa mistura de gás se forme para que, então, possa
1534 ser transformada em CH₄. Conforme visto anteriormente, a formação de CO inicia-se
1535 apenas acima de 800 °C, possibilitando a ocorrência desse mecanismo somente
1536 acima dessa temperatura.

1537 A fim de se investigar qual dos mecanismos citados anteriormente é
1538 predominante na produção de hidrocarbonetos a partir do gás de síntese, utilizando-se
1539 catalisadores baseados em Fe, realizaram-se alguns experimentos, utilizando como
1540 modelo o catalisador Fe10A.

1541 O primeiro experimento pretendeu verificar a possibilidade de hidrogenação
1542 direta do carbono depositado. Portanto, em uma primeira etapa, foi realizada a
1543 deposição de carbono com formação do compósito Fe/C através da reação de 10 mg
1544 do catalisador com uma mistura de CH₄ em N₂. O compósito formado foi então reagido
1545 com uma mistura de H₂ em N₂ (15%), monitorando-se os produtos formados por
1546 cromatografia gasosa. O perfil de produção de metano durante esse experimento está
1547 mostrado na Figura 3.27.



1548

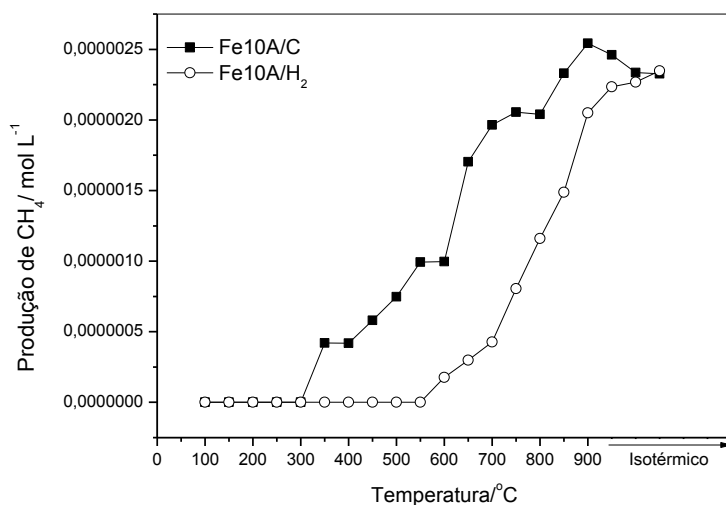
1549 **Figura 3.27.** Formação de metano: Mecanismo de hidrogenação direta de carbono.

1550

1551 Conforme mostrado na Figura 3.27, o carbono depositado durante a primeira
1552 etapa da tecnologia desenvolvida neste trabalho pode ser hidrogenado diretamente a
1553 CH₄, na medida em que H₂ é formado no meio reacional, em uma faixa de temperatura
1554 compreendida entre 600 e 900 °C, com máximo em 750 °C.

1555 Em um segundo momento, verificou-se a temperatura na qual o gás de síntese
1556 é convertido em metano tendo-se como catalisador o sistema Fe10A. Para isso, foram
1557 realizados dois experimentos. No primeiro, o catalisador Fe10A foi reduzido em

1558 atmosfera de H_2 , sendo posteriormente reagido com uma mistura de H_2 e CO
 1559 simulando o gás de síntese, com razão entre os gases igual 2. A produção de metano
 1560 foi monitorada com auxílio de um cromatógrafo a gás. No segundo experimento, a fim
 1561 de se constatar o efeito do recobrimento das partículas metálicas no seu efeito
 1562 catalítico, o material Fe10A foi reagido com a mistura de CH_4 em N_2 , formando-se o
 1563 compósito Fe/C. Este, por sua vez, reagiu com o gás de síntese, novamente
 1564 acompanhando-se a produção de CH_4 por cromatografia gasosa. Os perfis de
 1565 formação desse gás ao longo da temperatura estão mostrados na Figura 3.28.
 1566



1567

1568 **Figura 3.28.** Produção de metano: Síntese de Fischer-Tropsch.

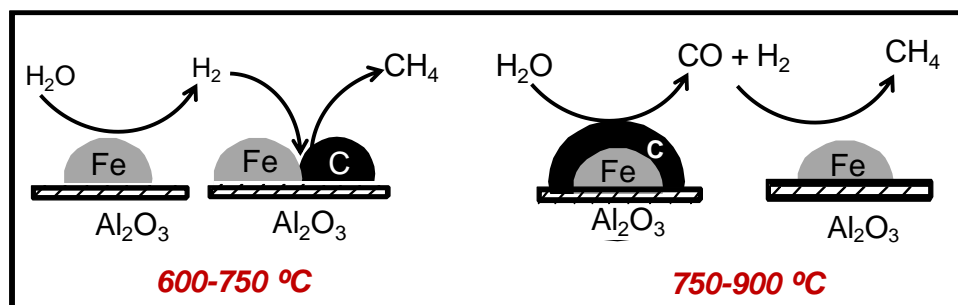
1569

1570 Em ambas as reações foi possível detectar a formação de metano, entretanto
 1571 em faixas de temperatura diferentes. Para o material contendo carbono depositado,
 1572 Fe10A/C, a produção de metano iniciou-se a 400 °C, enquanto que o sistema
 1573 reduzido, Fe10A/H₂, só foi capaz de promover a formação desse hidrocarboneto acima
 1574 de 600 °C. Além das reações ocorrerem em temperaturas diferentes, constatam-se
 1575 também distintas atividades, sendo o material contendo carbono depositado mais ativo
 1576 que o reduzido. A melhor atividade desse sistema pode ser atribuída à presença de
 1577 carbeto de ferro, Fe_3C , cataliticamente ativo na síntese de Fischer-Tropsch [9].

1578

1579 Esses resultados indicam que o mecanismo predominante na produção de
 1580 metano é função da temperatura. Dessa forma, em temperaturas compreendidas entre
 1581 600 e 750 °C, a formação de metano ocorre preferencialmente pelo mecanismo de
 1582 hidrogenação direta. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, acima de 750 °C,
 1583 prevalece a ocorrência da síntese de Fischer-Tropsch. Uma representação
 1584 esquemática do mecanismo proposto está mostrada na Figura 3.29.

1584



1585

1586

Figura 3.29. Representação esquemática do mecanismo de formação de metano.

1587

1588

3.2. CATALISADORES BASEADOS EM Ni SUPORTADOS EM ALUMINA

1589

1590

1591

1592

1593

1594

1595

1596

3.2.1. Caracterização dos óxidos de níquel suportados

1597

1598

1599

As amostras de óxidos de níquel suportados em alumina foram caracterizadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

1600

1601

- **Difração de Raios-X**

1602

1603

1604

1605

1606

1607

1608

1609

A Figura A.3 no Anexo III mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de óxido de níquel puro e suportado em alumina. Para as amostras Ni10A e Ni30A observa-se a presença de apenas uma espécie de níquel, NiO, e da fase Al₂O₃, usada como suporte. O sistema contendo apenas óxido de níquel (Ni100) indicou a presença somente da fase NiO. Pode-se ainda observar que a intensidade do sinal relativo à fase alumina diminui até desaparecer com o aumento do teor de óxido de níquel.

1610

1611

1612

1613

1614

1615

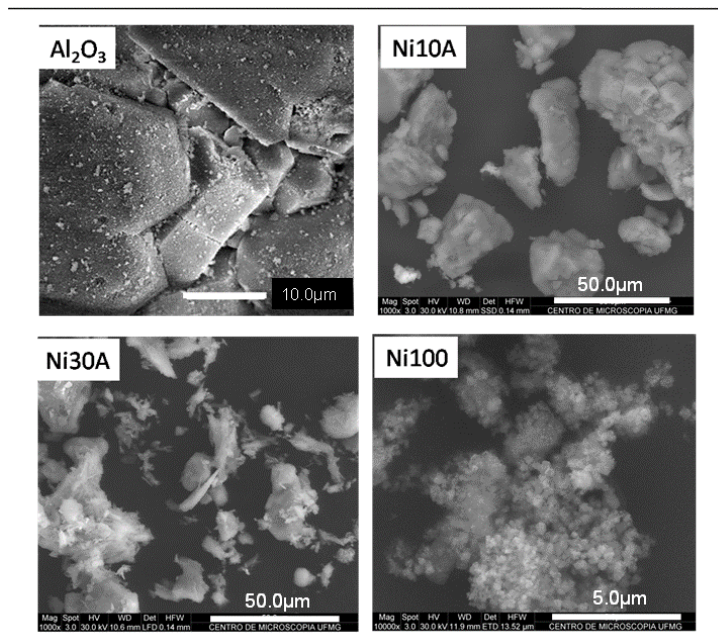
A partir da reflexão em $2\theta=43,3^\circ$ atribuída à fase NiO e utilizando-se a equação de Scherrer, foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos dessa fase nos catalisadores sintetizados (Figura A.4, Anexo III). Observa-se que o tamanho dos cristalitos cresce com o aumento do teor de óxido de níquel nos sistemas sendo, respectivamente, 5,0; 5,1 e 15,9 nm.

1616 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

1617

1618 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de óxido
1619 de níquel puro e suportado em alumina estão mostradas na Figura 3.30. Alumina pura
1620 foi acrescentada com fins comparativos.

1621



1622

1623 **Figura 3.30.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de óxido de níquel
1624 puro e suportado em alumina.

1625

1626 Observa-se, pelas imagens de MEV, que o sistema Ni10A apresenta partículas
1627 com aspecto irregular e tamanho da ordem de 25 μm, semelhantemente ao observado
1628 para a amostra de alumina pura. A semelhança morfológica entre o catalisador Ni10A
1629 e o suporte indicam uma boa dispersão do óxido metálico sobre a alumina. As
1630 imagens obtidas para o composto Ni30A, por sua vez, mostram tanto partículas
1631 maiores, semelhantes às de alumina, novamente sugerindo boa dispersão do óxido no
1632 suporte quanto partículas menores, cujo aspecto se assemelha ao observado para as
1633 partículas de óxido de níquel (Ni100). Para este último sistema, Ni100, verificam-se
1634 partículas aproximadamente esféricas, da ordem de 500 nm, que se agregam dando
1635 origem a grandes aglomerados de partículas.

1636

1637 Uma vez caracterizados, os materiais à base de níquel foram investigados
1638 como catalisadores nos processos de decomposição do metano (Etapa 1) e oxidação,
1639 através da H₂O, dos depósitos de carbono formados (Etapa 2).

1639

1640 3.2.2. Reação de decomposição do metano a temperaturas programadas

1641

1642 Os catalisadores à base de óxido de níquel suportado em alumina foram
1643 utilizados nas reações de decomposição de metano a temperaturas programadas.

1644 A Figura 3.31 mostra o consumo de metano (a) e a produção de H₂ (b) em
1645 função da temperatura para os sistemas estudados.

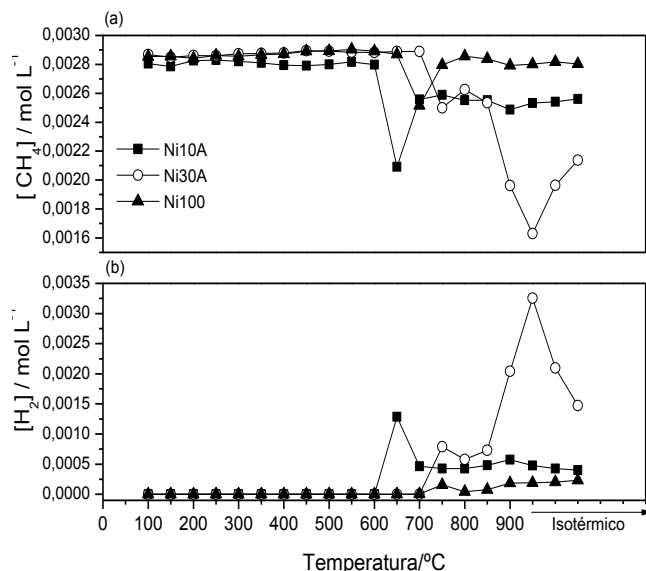


Figura 3.31. Consumo de metano (a) e produção de H₂ (b) em função da temperatura para os catalisadores de óxido de níquel suportado em alumina.

Pode-se constatar, através da Figura 3.31, que o sistema Ni10A mostra um consumo intenso de metano em temperaturas próximas a 650 °C. Este consumo está provavelmente relacionado com a redução do óxido de níquel por metano para a produção de Ni⁰ (Equação 3.9).

Observa-se, também pela Figura 3.31 (b), que nessa mesma temperatura ocorre produção de H₂, sugerindo a ocorrência de deposição de carbono nesse sistema (Equação 3.10).

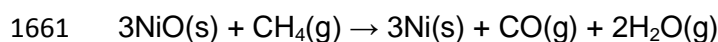
1646

1647 Todos os perfis apresentados mostram conversão de metano acompanhada
1648 por uma diminuição do valor da concentração, seguida por um retorno desse valor à
1649 linha base, sugerindo desativação dos catalisadores.

1650 Para a amostra Ni10A, nota-se que, em temperaturas acima de 700 °C, metano
1651 continua sendo consumido, o que deve estar relacionado à produção de carbono. O
1652 catalisador Ni30A mostra um comportamento diferente, uma vez que sua reação com
1653 metano começa somente a temperaturas maiores, i.e. 700 °C, com um máximo perto
1654 de 900 °C. Este resultado deve estar relacionado com a menor dispersão da fase NiO
1655 no suporte. Menor dispersão significa maior tamanho de partícula de catalisador, o
1656 que, de um modo geral, implica em menor atividade catalítica.

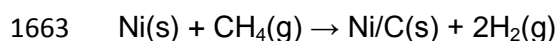
1657 O catalisador Ni100, por sua vez, apresenta apenas um sinal de consumo de
1658 metano e produção de H₂. A ausência do suporte nesse sistema provoca menor
1659 dispersão das partículas de Ni, diminuindo seu poder catalítico.

1660



Equação 3.9

1662



Equação 3.10

1664

1665 Além dos produtos observados na Figura 3.31, as reações de decomposição
 1666 do metano levam à formação de depósito de carbono na superfície do catalisador,
 1667 chamados, nesse trabalho, compósitos Ni/C. Esses compósitos foram caracterizados
 1668 por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia Raman e
 1669 análise térmica.

1670

1671 3.2.3. Caracterização dos compósitos Ni/C

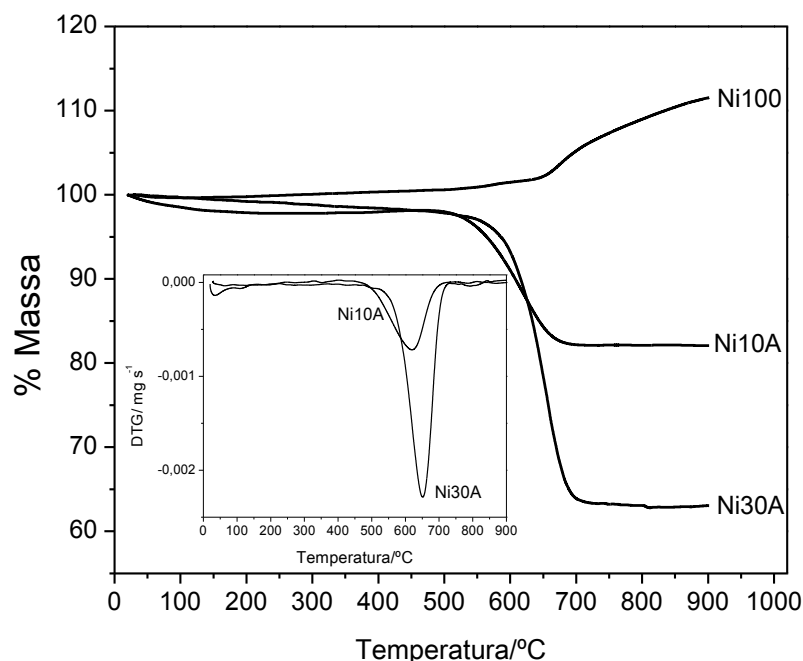
1672

- 1673 • **Análise Térmica**

1674

1675 Os compósitos Ni/C formados nas reações de decomposição do metano (Etapa
 1676 1) foram caracterizados por análise térmica, em atmosfera de ar. As curvas TG obtidas
 1677 estão mostradas na Figura 3.32.

1678



1679

1680 **Figura 3.32.** Curvas TG, em ar, para os compósitos Ni/C formados a partir dos catalisadores à
 1681 base de óxido de níquel suportado. (Detalhe: Curvas DTG)

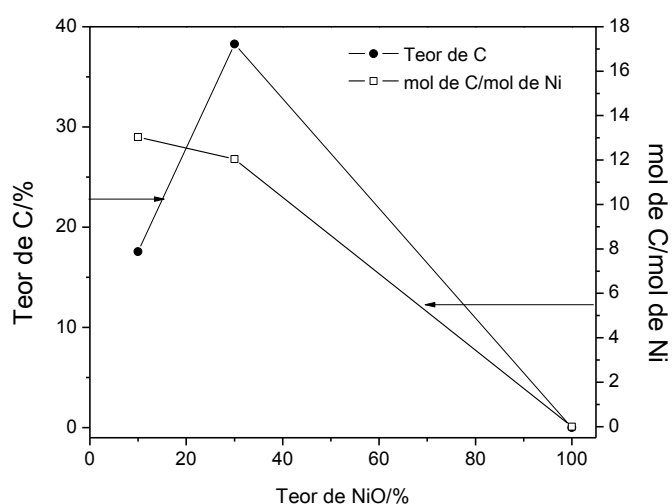
1682

1683 Pode-se notar, da Figura 3.32, que o sistema não suportado, Ni100, mostra
 1684 apenas ganho de massa na TG, apesar de esse sistema exibir um pequeno consumo
 1685 de metano na etapa de deposição de carbono. Esse fato sugere que a quantidade de
 1686 carbono depositada é bem pequena, menor que o ganho devido à oxidação do metal.

1687 Já para os sistemas suportados, Ni10A e Ni30A, constatam-se perdas de
 1688 massa iniciadas em temperaturas próximas de 550 °C, relacionadas à queima do
 1689 carbono depositado nesses sistemas. As curvas DTG (Figura 3.32-detalhe) mostram
 1690 maior temperatura de queima para o carbono depositado no sistema Ni30A em relação
 1691 ao Ni10A, sugerindo maior organização do carbono formado no primeiro catalisador.

1692 A Figura 3.33 relaciona o teor de carbono depositado com os materiais
 1693 investigados, bem como o número de mols de carbono depositado por mol de metal.

1694



1695

1696 **Figura 3.33.** Teor de carbono depositado e relação mol de C/mol de Ni obtida para os
 1697 catalisadores de óxido de níquel suportados após reação com metano.

1698

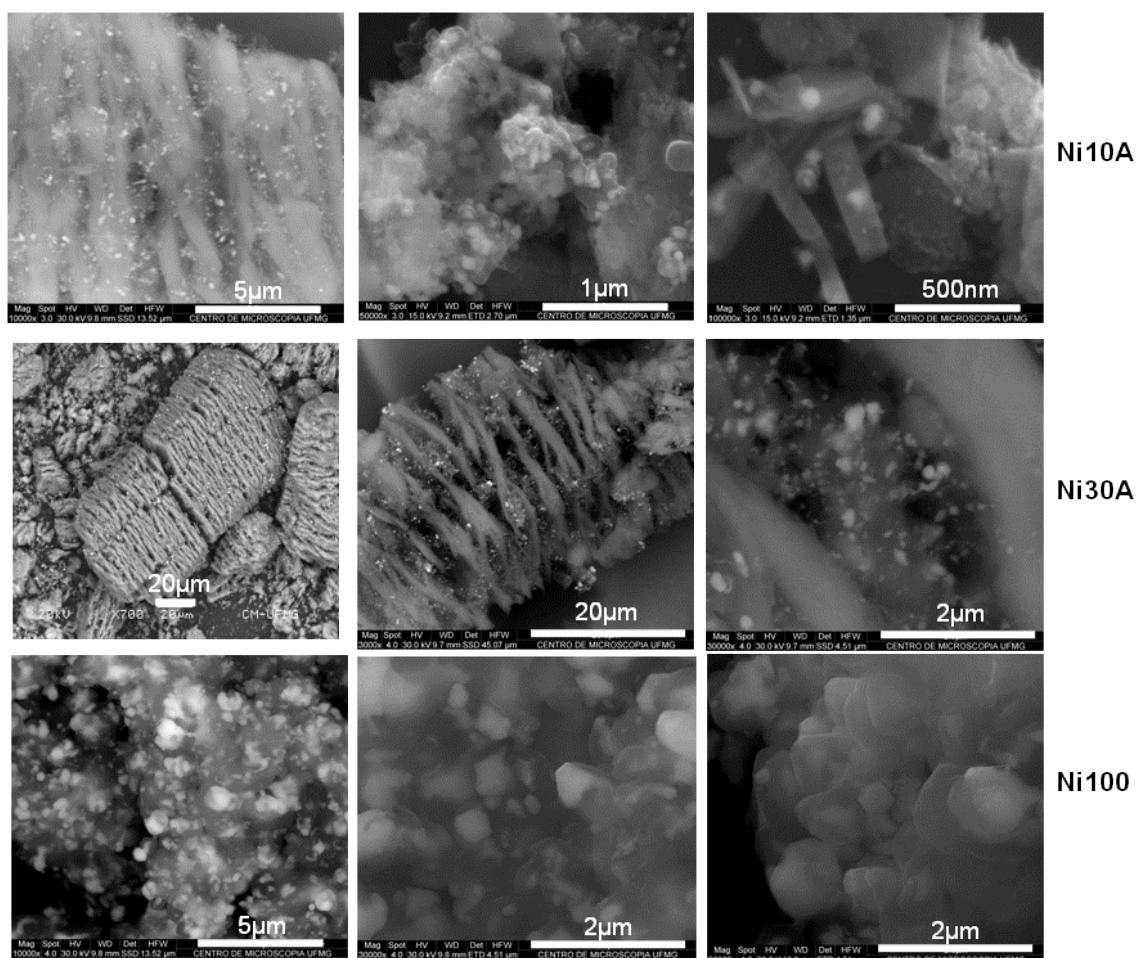
1699 A Figura 3.33 mostra que o sistema Ni30A foi o que promoveu a formação de
 1700 maior quantidade de depósitos de carbono, cerca de 38% em massa. A relação molar
 1701 de carbono depositado para o sistema Ni10A, 13 C/Ni, é muito próxima da observada
 1702 para o material Ni30A, 12 C/Ni. Dessa forma, pode-se dizer que o catalisador Ni30A é
 1703 o mais ativo dentre os sistemas, uma vez que levou à formação de 2,4 vezes mais
 1704 carbono que o material Ni10A.

1705

1706 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

1707

1708 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Ni/C
 1709 obtidos a partir dos catalisadores à base de óxido de níquel suportados em alumina
 1710 estão mostradas na Figura 3.34.



1711

1712 **Figura 3.34.** Imagens de MEV para os compostos Ni/C obtidos a partir da reação entre metano
 1713 e os catalisadores de níquel suportados.

1714

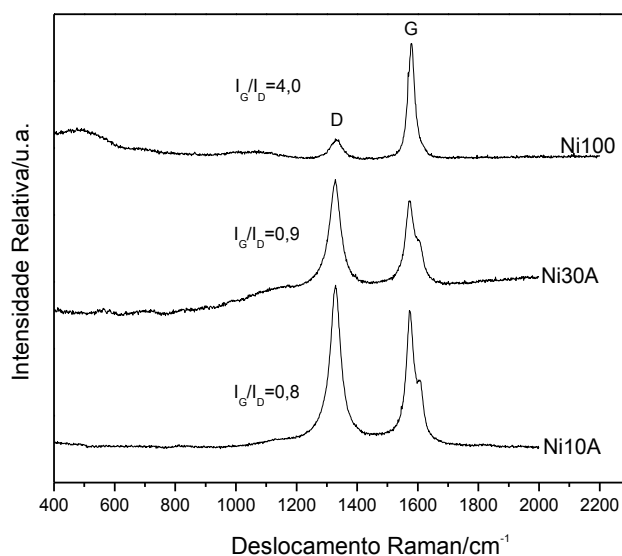
1715 É possível observar, da Figura 3.34, a formação, após a etapa de deposição de
 1716 carbono, de estruturas lamelares com partículas metálicas encapsuladas no interior
 1717 dessas lamelas para os sistemas suportados Ni10A e Ni30A. Além disso, as imagens
 1718 de MEV mostram partículas de Ni totalmente encapsuladas, cujo diâmetro médio é de
 1719 aproximadamente 130 nm para o sistema Ni10A e 300 nm para o material Ni30A.
 1720 Observa-se, ainda, uma grande semelhança morfológica entre o catalisador Ni100
 1721 antes (Figura 3.30) e após o processo de decomposição do metano, sugerindo,
 1722 novamente, a formação de pequenas quantidades de carbono nesse sistema.

1723

1724 • **Espectroscopia Raman**

1725

1726 A Figura 3.35 exibe os espectros Raman obtidos para os compostos Ni/C
 1727 formados na Etapa 1.



1728

1729 **Figura 3.35.** Espectros Raman para os compósitos Ni/C formados na etapa de decomposição
1730 do metano utilizando catalisadores de níquel suportado.

1731

1732 Através das intensidades das bandas G e D, foi possível calcular o índice I_G/I_D ,
1733 que relaciona a proporção entre as formas de carbono presentes no material. O
1734 sistema Ni100, apesar de promover a formação de pequenas quantidades de carbono,
1735 parece favorecer sua deposição em estruturas mais estáveis, considerando-se o alto
1736 índice I_G/I_D observado. As amostras Ni10A e Ni30A mostraram espectros Raman muito
1737 parecidos, sugerindo a formação de estruturas semelhantes de carbono.

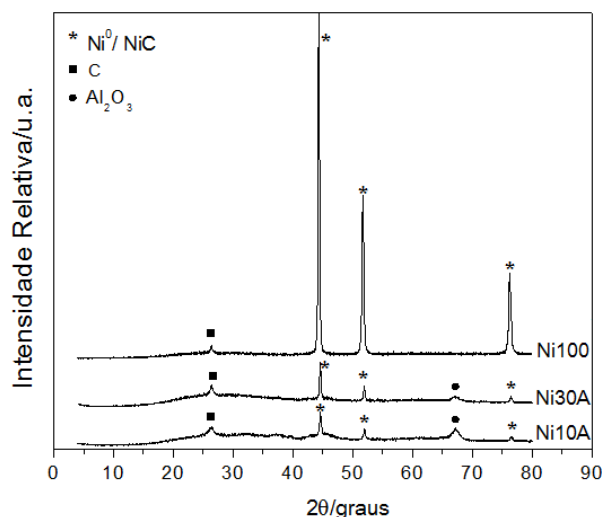
1738

1739 • **Difração de Raios-X**

1740

1741 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Ni/C formados estão
1742 mostrados na Figura 3.36

1743



1744

1745 **Figura 3.36.** Difratomogramas de raios-X para os compósitos Ni/C obtidos na Etapa 1.

1746

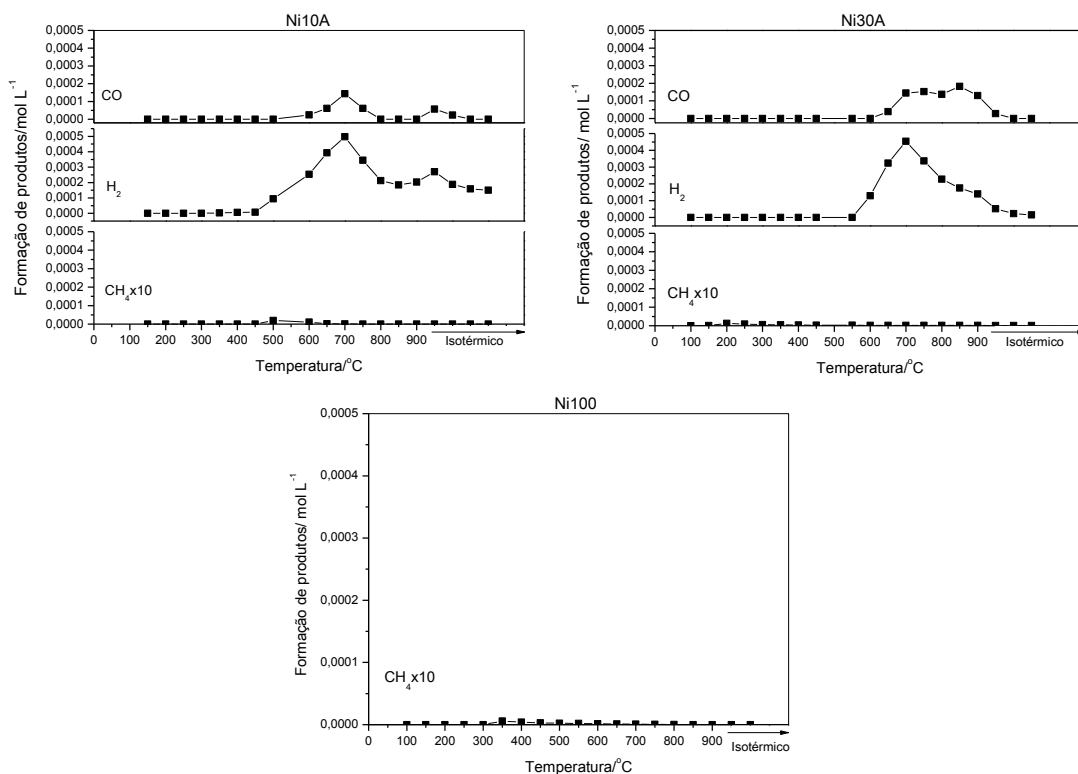
1747 Os compósitos Ni/C formados mostram a presença de fases de níquel
 1748 reduzidas, como níquel metálico, Ni⁰, e carbeto de níquel, NiC. Além disso, para todos
 1749 os sistemas, observa-se a presença do pico referente a carbono grafítico, em 2θ igual
 1750 a 27°, confirmando a boa organização do carbono depositado. Constata-se, ainda,
 1751 para os sistemas Ni10A e Ni30A a presença do pico atribuído à fase Al₂O₃, que
 1752 compõe o suporte, cuja intensidade diminui até desaparecer com o aumento do teor
 1753 de metal no compósito.

1754

1755 3.2.4. Oxidação a temperaturas programadas

1756

1757 A segunda etapa do processo estudado nesse trabalho envolve a oxidação, por
 1758 água, dos compósitos Ni/C obtidos na Etapa 1. Durante o processo de oxidação foi
 1759 verificada a formação de gás de síntese e metano. Os perfis de formação desses
 1760 compostos em função da temperatura estão mostrados na Figura 3.37.



1761

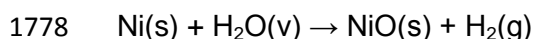
1762 **Figura 3.37.** Produção de gás de síntese e metano durante a oxidação com H₂O dos
 1763 compósitos Ni/C obtidos na Etapa 1.

1764

1765 O material Ni10A mostra dois máximos de produção tanto para CO quanto para
 1766 H₂: o primeiro pico, de menor intensidade com máximo centrado em 700 °C e o
 1767 segundo, a 900 °C. A formação concomitante de CO e H₂ indica que estes produtos
 1768 são resultantes da oxidação do carbono depositado (Equação 3.8). A diferença nas
 1769 temperaturas de oxidação do carbono sugere formação de diferentes estruturas
 1770 carbonáceas, sendo as menos organizadas oxidadas à temperaturas mais baixas e, as
 1771 mais, à temperaturas mais elevadas.

1772 Como a concentração de H₂ formado em temperaturas mais baixas é superior à
 1773 de CO, existe uma contribuição na formação desse primeiro gás relativa à oxidação do
 1774 metal (Equação 3.11). Assim, o primeiro sinal de produção de H₂ pode estar
 1775 relacionado tanto à oxidação do metal quanto à de formas menos organizadas de
 1776 carbono.

1777



Equação 3.11

1779

1780 Para o material Ni30A, novamente, constata-se a formação simultânea de CO e
 1781 H₂, marcada pela presença de apenas um sinal de produção desses compostos, na

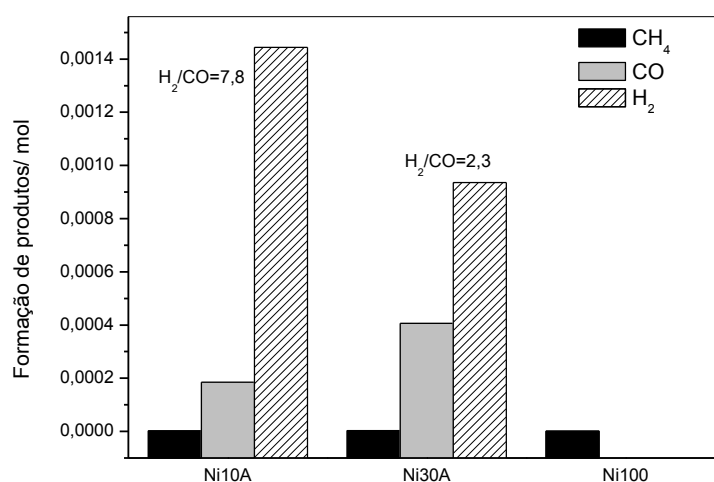
1782 forma de um pico largo. A presença desse pico mais alargado sugere a formação de
1783 distintas formas de carbono.

1784 Em ambos os sistemas suportados, verificou-se a formação de pequenas
1785 quantidades de metano, especialmente em temperaturas mais baixas, entre 400 e 600
1786 °C.

1787 Já para o sistema Ni100, não foi possível detectar produção de gás de síntese.
1788 Entretanto, foi observada a formação de pequenas quantidades de metano, sugerindo
1789 que todo CO e H₂ gerados são convertidos, *in situ*, nesse hidrocarboneto via síntese
1790 de Fischer-Tropsch.

1791 A Figura 3.38 relaciona a quantidade total de produtos formados com os
1792 catalisadores investigados.

1793



1794

1795 **Figura 3.38.** Quantidade total, em mol, de produtos formados durante a oxidação dos
1796 compósitos Ni/C formados na Etapa 1.

1797

1798 Como discutido anteriormente, os materiais suportados, ou seja, Ni10A e
1799 Ni30A, promovem a formação de maiores quantidades de gás de síntese. Contudo, o
1800 catalisador contendo menor teor de metal gera uma mistura pobre em CO, uma
1801 desvantagem considerando-se a síntese de Fischer-Tropsch, mas potencialmente
1802 interessante em reações que visem apenas a produção de H₂. O sistema Ni30A, por
1803 sua vez, leva à formação de uma mistura de H₂ e CO com razão entre esses gases
1804 muito próxima da ideal.

1805 Considerando-se a produção de CH₄, é possível verificar que todos os sistemas
1806 são capazes de gerar esse gás em quantidades muito próximas. De fato, Khodakov et
1807 al. mostram que catalisadores à base de Ni, em condições experimentais favoráveis,
1808 produzem preferencialmente metano a partir de gás de síntese [10].

1809

3.3. CATALISADORES BASEADOS EM Co SUPORTADOS EM ALUMINA

Óxidos de cobalto suportados em alumina foram sintetizados a fim de se investigar o uso de outros metais além do Fe nas reações de deposição/oxidação de C. Nos compósitos Co/Al₂O₃ estudados, o óxido metálico é produzido na forma de partículas dispersas sobre o suporte, estando o tamanho dessas partículas relacionado à proporção óxido metálico/suporte utilizada.

3.3.1. Caracterização dos óxidos de cobalto suportados

As amostras de óxidos de cobalto suportados em alumina foram caracterizadas por difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

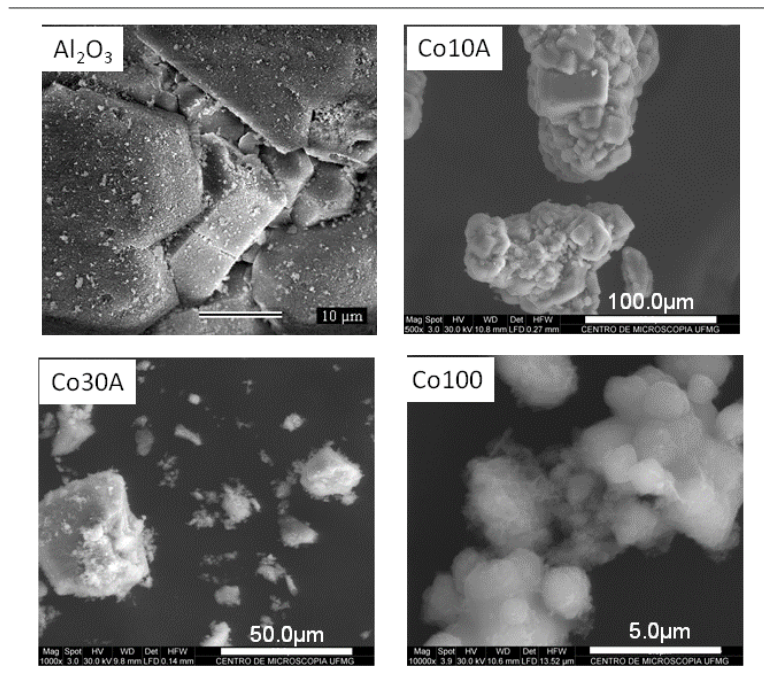
- ***Difração de Raios-X***

A Figura A.5 no Anexo III mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de óxido de cobalto puro e suportado em alumina. Duas possíveis fases de Co podem ser encontradas nesses catalisadores: um espinélio de Co (Co₃O₄) e um espinélio de Co e Al (Co₂AlO₄ ou CoAl₂O₄). Para os sistemas suportados, Co10A e Co30A, constata-se ainda a presença da fase Al₂O₃, usada como suporte. Pode-se ainda observar que a intensidade do sinal relativo à fase alumina diminui até desaparecer com o aumento do teor de metal.

A partir da reflexão em $2\theta=36,8^\circ$ atribuída à fase contendo Co (Co₂AlO₄, CoAl₂O₄ ou Co₃O₄) e utilizando-se a equação de Scherrer, foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos da fase contendo Co presentes nos catalisadores sintetizados (Figura A.6, Anexo III). Observa-se que o tamanho dos cristalitos cresce com o aumento do teor de óxido de cobalto nos sistemas sendo, respectivamente, 12, 22 e 32 nm.

- ***Microscopia Eletrônica de Varredura***

As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de óxido de cobalto puro e suportado em alumina estão mostradas na Figura 3.39. Alumina pura foi acrescentada com fins comparativos.



1845

1846 **Figura 3.39.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de óxido de
1847 cobalto puro e suportado em alumina.

1848

1849 O catalisador Co10A apresenta, de acordo com as imagens de MEV, partículas
1850 com formato irregular, cuja morfologia assemelha-se à do suporte, o que sugere uma
1851 boa dispersão do óxido na superfície da alumina. O material Co30A, por sua vez, não
1852 apresenta uma distribuição uniforme de partículas, podendo-se identificar pelos menos
1853 dois tipos: as que apresentam morfologia semelhante ao suporte, sinalizando boa
1854 dispersão do metal, e partículas menores, com tamanhos médios da ordem de 15 μm.
1855 O catalisador Co100 contém partículas de formato regular, com tamanhos uniformes
1856 que variam de 1,5 a 10 μm.

1857 Uma vez caracterizados, os materiais à base de cobalto foram investigados
1858 como catalisadores nos processos de decomposição do metano (Etapa 1) e oxidação,
1859 através da H₂O, dos depósitos de carbono formados (Etapa 2).

1860

1861 3.3.2. Reação de decomposição do metano a temperaturas programadas

1862

1863 Os sistemas à base de óxido de cobalto suportado em alumina foram utilizados
1864 nas reações de decomposição de metano a temperaturas programadas.

1865 A Figura 3.40 mostra o consumo de metano (a) e a produção de H₂ (b) em
1866 função da temperatura para os sistemas estudados.

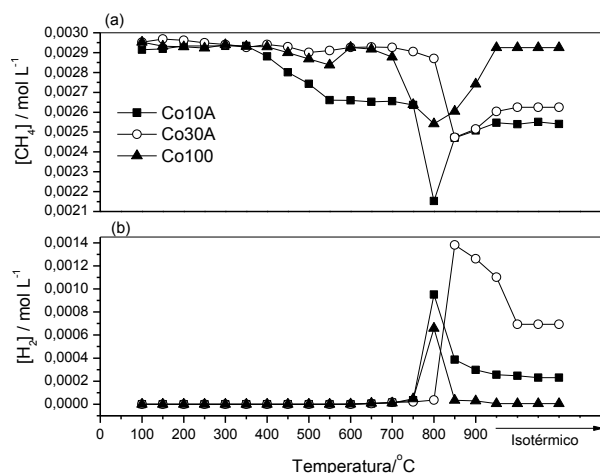


Figura 3.40. Consumo de metano (a) e produção de H₂ (b) em função da temperatura para os catalisadores de óxido de cobalto suportado em alumina.

É possível perceber, da Figura 3.40 (a), que o material Co10A promoveu a decomposição do CH₄ em temperaturas próximas de 800 °C, enquanto que Co30A apresenta um máximo consumo desse hidrocarboneto a 850 °C. A maior temperatura de reação deste sistema quando comparado ao material Co10A pode estar relacionado à menor dispersão e maior tamanho das partículas metálicas.

1867

1868 Inicialmente, o óxido de cobalto presente nos catalisadores é reduzido à Co⁰.
 1869 Este, por sua vez, catalisa a decomposição do metano, levando à produção de H₂.
 1870 Observa-se a formação desse gás no material Co10A a partir de 800 °C e no sistema
 1871 Co30A, à 900 °C, o que sugere formação de C conjuntamente à redução do óxido
 1872 metálico.

1873 O sistema Co100, por apresentar partículas maiores e pouco dispersas, exhibe
 1874 menor atividade na decomposição do metano.

1875 As reações de decomposição do metano levam à redução do metal,
 1876 acompanhada pela formação de subprodutos como CO e H₂, além da formação de
 1877 depósitos de C na superfície do catalisador. Os compósitos Co/C formados na etapa
 1878 de decomposição do metano foram caracterizados por microscopia eletrônica de
 1879 varredura, difração de raios-X, espectroscopia Raman e análise térmica.

1880

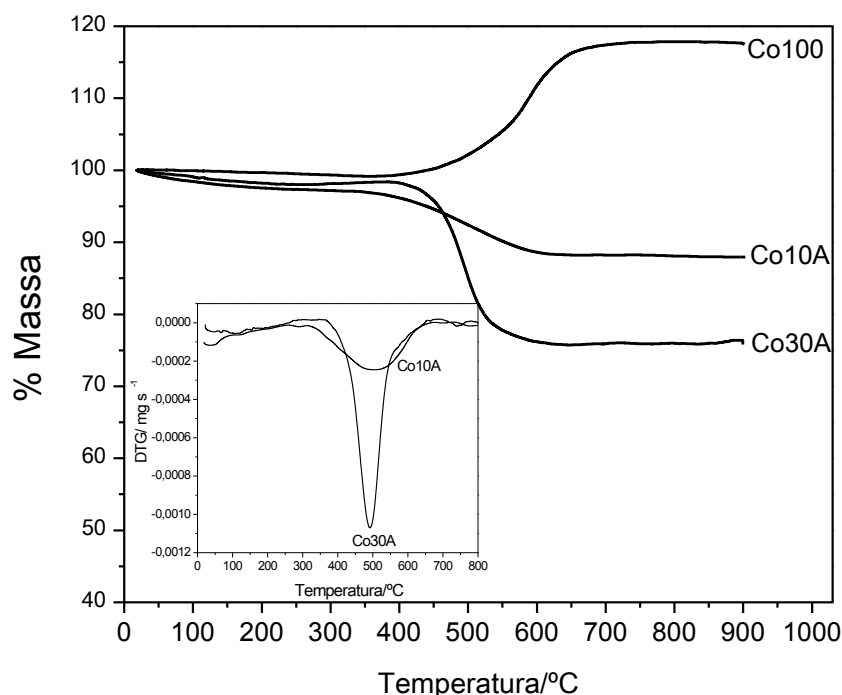
1881 3.3.3. Caracterização dos compósitos Co/C

1882

- 1883 • **Análise Térmica**

1884

1885 Os compósitos Co/C formados nas reações de decomposição do metano
 1886 (Etapa 1) foram caracterizados por análise térmica, em atmosfera de ar. As curvas TG
 1887 obtidas estão mostradas na Figura 3.41.



1888

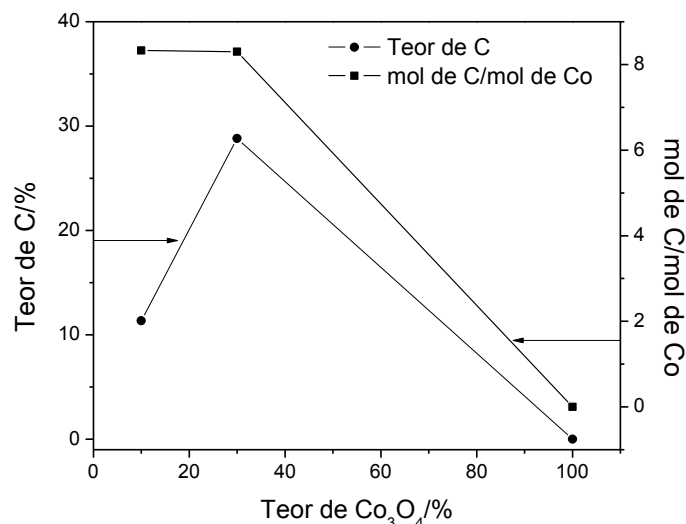
1889 **Figura 3.41.** Curvas TG, em ar, para os compósitos Co/C formados a partir dos catalisadores à
 1890 base de óxido de cobalto suportado. (Detalhe: Curvas DTG para Co10A e Co30A)

1891

1892 Pode-se notar, da Figura 3.41, que o sistema não suportado, Co100,
 1893 apresentou apenas ganho de massa na TG. Esse fato sugere que a quantidade de
 1894 carbono depositada é bem pequena, menor que o ganho devido à oxidação do metal.

1895 Já para os sistemas suportados, Co10A e Co30A, constatam-se perdas de
 1896 massa iniciadas em temperaturas próximas de 350 °C. Essas perdas estão
 1897 relacionadas à queima do carbono depositado nesses sistemas. As curvas DTG
 1898 (Figura 3.41-detalhe) mostram temperaturas de queima semelhantes para o carbono
 1899 depositado nos sistemas Co10A e Co30A, podendo-se constatar um valor ligeiramente
 1900 maior para o segundo sistema. Além disso, a faixa de temperatura na qual o carbono
 1901 depositado no sistema Co10A sofre combustão é muito extensa, conforme mostrado
 1902 pelo pico alargado na curva DTG, indicando a presença de diferentes formas de
 1903 carbono nesse material.

1904 A Figura 3.42 relaciona o teor de carbono depositado com os materiais
 1905 investigados, bem como o número de mols de carbono depositado por mol de metal.



1906

1907 **Figura 3.42.** Teor de carbono depositado e relação mol de C/mol de Co obtida para os
 1908 catalisadores de óxido de cobalto suportados após reação com metano.

1909

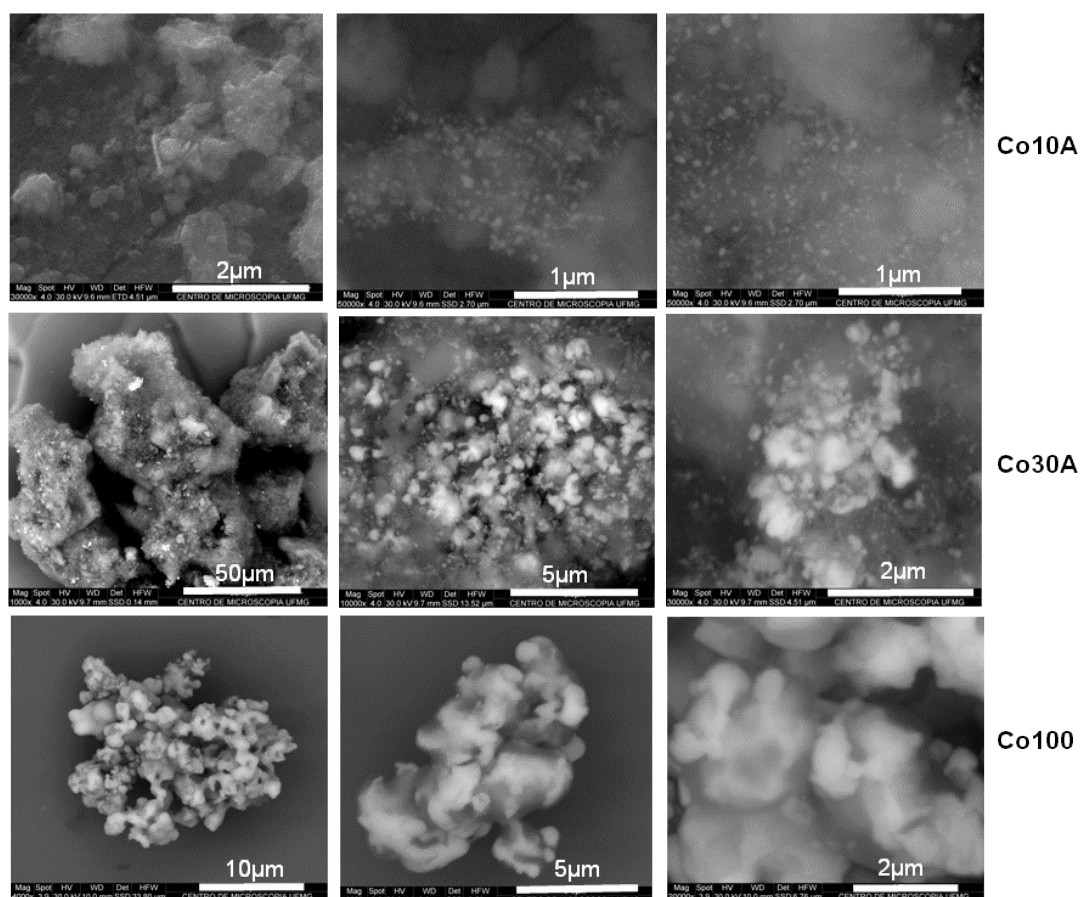
1910 A Figura 3.42 mostra que o sistema Co30A foi o que promoveu a formação de
 1911 maior quantidade de depósitos de carbono, cerca de 30% em massa. A relação
 1912 atômica de carbono depositado é bastante semelhante para os materiais Co10A e
 1913 Co30A, respectivamente, 8,3 e 8,2. Assim, por apresentar teor de carbono depositado
 1914 aproximadamente 3 vezes maior que o sistema Co10A, o catalisador Co30A pode ser
 1915 considerado o mais ativos dentre os relacionados nessa série.

1916

1917 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

1918

1919 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Co/C
 1920 obtidos a partir dos catalisadores à base de óxido de cobalto suportados estão
 1921 mostradas na Figura 3.43.



1922

1923 **Figura 3.43.** Imagens de MEV para os compósitos Co/C obtidos a partir da reação entre
 1924 metano e os catalisadores de cobalto suportados.

1925

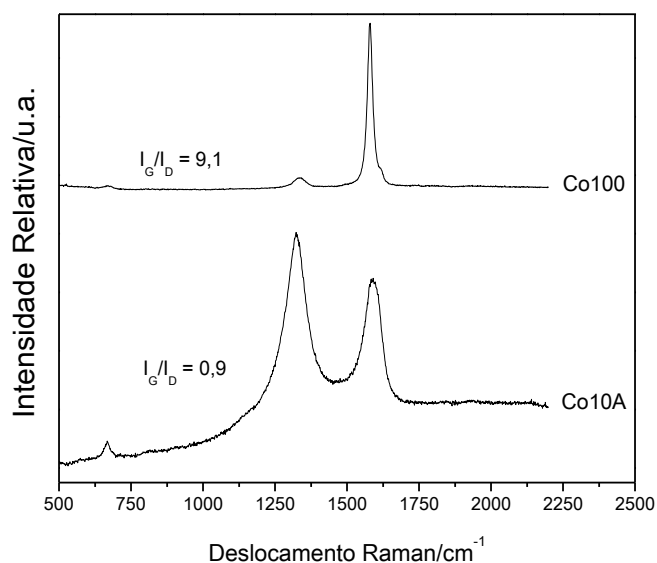
1926 As imagens de MEV obtidas através de um detector de elétrons
 1927 retroespalhados mostram que compósito Co/C formado para o catalisador Co10A
 1928 apresenta partículas metálicas (pontos brilhantes), com diâmetros da ordem de 60 nm,
 1929 bem dispersas na matriz carbonácea. O material Co30A, por sua vez, gera partículas
 1930 metálicas maiores, de aproximadamente 1,0 µm de diâmetro, encapsuladas por
 1931 carbono e dispersas no suporte. O sistema Co100, por sua vez, promove a formação
 1932 de uma camada de carbono que recobre as partículas metálicas, semelhantemente ao
 1933 observado para o catalisador Co30A.

1934

1935 • **Espectroscopia Raman**

1936

1937 A Figura 3.44 exhibe os espectros Raman obtidos para os compósitos Co/C
 1938 formados na Etapa 1.



1939

1940 **Figura 3.44.** Espectros Raman para os compósitos Co/C formados na etapa de decomposição
1941 do metano utilizando catalisadores de cobalto.

1942

1943 Das intensidades das bandas G e D, foi possível calcular o índice I_G/I_D , que
1944 relaciona a proporção entre as formas de carbono presentes no material. Como os
1945 sistemas Co10A e Co30A apresentaram espectros Raman e índices I_G/I_D parecidos,
1946 optou-se por apresentar apenas um espectro. Esse resultado sugere deposição de
1947 formas semelhantes de carbono, conforme anteriormente sugerido pelas curvas TG e
1948 DTG. O sistema Co100, apesar de promover a formação de pequenas quantidades de
1949 carbono, parece favorecer sua deposição em estruturas mais estáveis, considerando-
1950 se o alto índice I_G/I_D observado.

1951

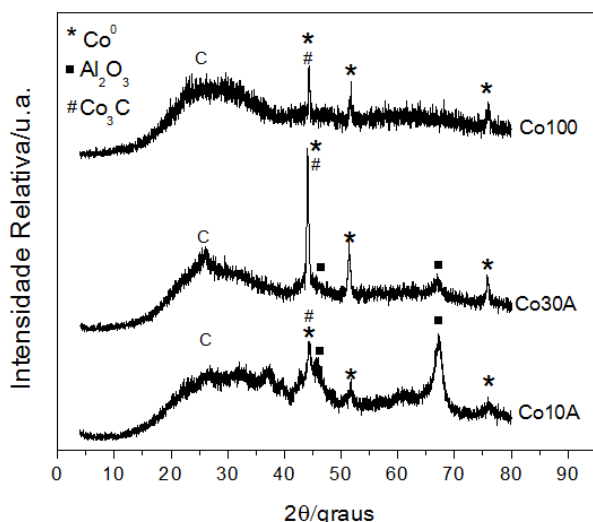
1952 Além disso, é possível notar, para todos os materiais, a presença de bandas
1953 com deslocamentos Raman na região entre 450 e 700 cm^{-1} , principalmente nos
1954 sistemas suportados. Essas bandas podem ser atribuídas às vibrações características
1955 dos diferentes óxidos de cobalto presentes [11].

1955

1956 • **Difração de Raios-X**

1957

1958 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Co/C formados estão
1959 mostrados na Figura 3.45.



1960

1961 **Figura 3.45.** Difratogramas de raios-X para os compósitos Co/C obtidos na Etapa 1.

1962

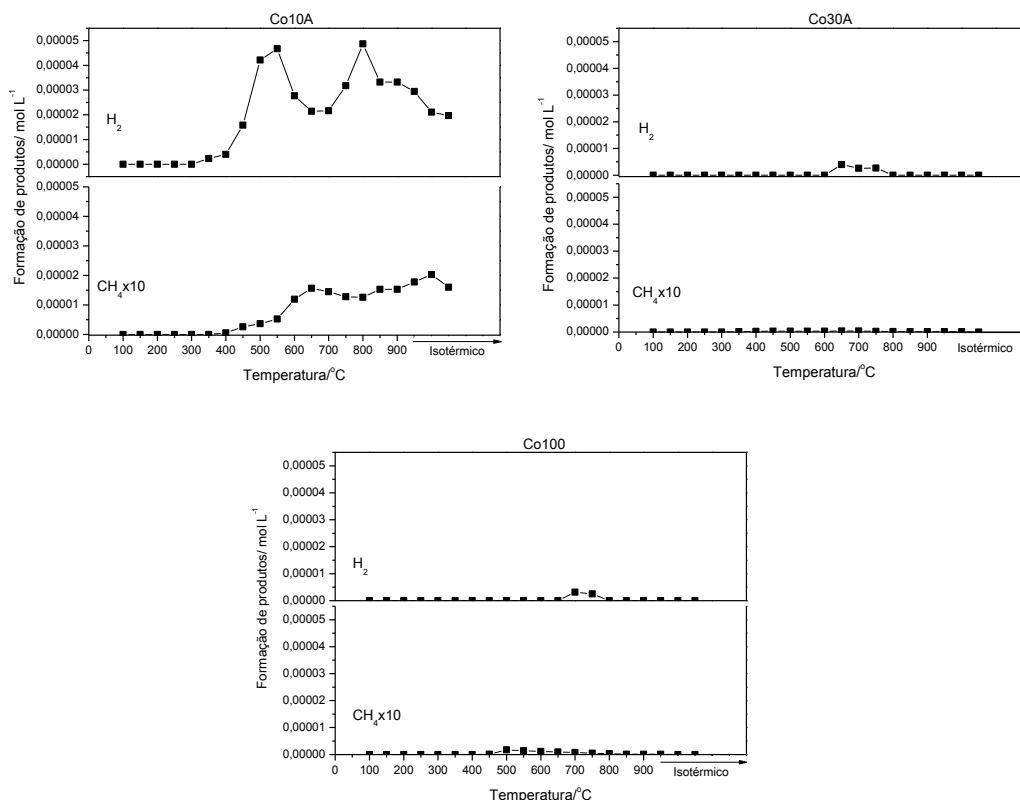
1963 Os compósitos Co/C formados mostraram a presença de duas fases reduzidas
 1964 de cobalto, Co^0 e Co_3C . Apesar dos espectros Raman indicarem vibrações relativas a
 1965 óxidos de cobalto, estes não puderam ser identificados pela difração de raios-X. Esse
 1966 fato pode ser justificado pela baixa quantidade dessa fase nos compósitos. Além
 1967 disso, observa-se, em todos os sistemas, a presença de um pico alargado, em 2θ igual
 1968 a 27° , referente a carbono grafítico. Esse pico alargado pode indicar não só a
 1969 formação de carbono grafite, mas também de outras estruturas mais desorganizadas
 1970 de carbono. Constata-se, ainda, a presença do pico atribuído à fase Al_2O_3 , que
 1971 compõe o suporte, cuja intensidade diminui até desaparecer com o aumento do teor
 1972 de metal no compósito.

1973

1974 3.3.4. Oxidação a temperaturas programadas

1975

1976 A segunda etapa do processo estudado nesse trabalho envolve a oxidação, por
 1977 água, dos compósitos Co/C obtidos na Etapa 1. Conforme dito anteriormente, o
 1978 produto principal esperado nessas reações é o gás de síntese, CO e H_2 . Para os
 1979 catalisadores baseados em Co, contudo, detectou-se apenas a produção de H_2 . A
 1980 formação de hidrocarbonetos, como metano, foi novamente identificada. Os perfis de
 1981 produção desses compostos em função da temperatura estão mostrados na Figura
 1982 3.46.



1983

1984 **Figura 3.46.** Produção de H₂ e CH₄ durante a oxidação com H₂O dos compósitos Co/C obtidos
 1985 na Etapa 1.

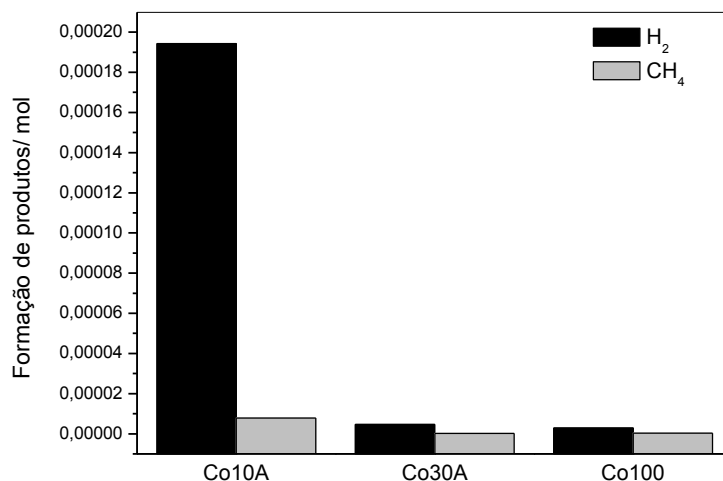
1986

1987 A Figura 3.46 mostra dois máximos de produção de H₂ para o sistema Co10A,
 1988 o primeiro entre 400-600 °C e o segundo, iniciado a 700 °C. O primeiro sinal pode
 1989 estar relacionado tanto à oxidação do metal quanto à de formas menos organizadas
 1990 de carbono. O segundo sinal, com máximo centrado em 800 °C, pode ser atribuído à
 1991 oxidação de formas mais organizadas de carbono presentes nesse sistema. A
 1992 oxidação do carbono pela água, conforme discutido anteriormente, leva à formação de
 1993 H₂ e CO. Contudo, para os catalisadores à base de Co, não foi possível detectar a
 1994 formação de monóxido de carbono. Conforme mostrado na Figura 3.46, durante a
 1995 etapa de oxidação, esses sistemas levam à formação de metano e outros
 1996 hidrocarbonetos. Assim, todo o monóxido de carbono gerado converte-se, *in situ*, em
 1997 metano através da reação com H₂ (hidrogenação e Fischer-Tropsch).

1998 O catalisador Co30A, por sua vez, não exhibe sinal de produção de H₂ em razão
 1999 da oxidação do metal, sugerindo total recobrimento das partículas metálicas por
 2000 carbono nesse sistema. Contudo, nota-se um pico relativo à formação de H₂, entre 600
 2001 e 800 °C, resultante da oxidação do carbono depositado. Já o catalisador Co100,
 2002 conforme mostrado pelas curvas TG, promove a deposição de pequenas quantidades
 2003 de carbono, justificando o baixo sinal de produção de H₂ observado.

2004 O sistema Co10A produz metano entre 400 e 900 °C, com máximos em 650 e
2005 900 °C. Os catalisadores Co30A e Co100, de igual maneira, promovem a formação
2006 deste composto na mesma faixa de temperatura, porém em quantidades inferiores.
2007 Óxidos de cobalto suportados são conhecidamente bons catalisadores da síntese de
2008 Fischer-Tropsch [12-14].

2009 A Figura 3.47 relaciona a quantidade total, em mols, de produtos gerados
2010 durante a oxidação.



2011 **Figura 3.47.** Quantidade total, em mol, de produtos formados durante a oxidação dos
2012 compósitos Co/C.
2013

2014 É possível perceber, através da Figura 3.47, que o material contendo menor
2015 teor metálico, Co10A, apresentou atividade catalítica consideravelmente maior que os
2016 sistemas Co30A e Co100, principalmente no tocante à produção de H₂. Por
2017 produzirem esse gás livre de CO, catalisadores baseados em cobalto representam
2018 uma interessante alternativa na geração de H₂ em células a combustíveis.
2019

2020

2021 **3.4. CATALISADOR BIMETÁLICO BASEADO EM Fe E Co SUPORTADO**
2022 **EM ALUMINA**

2023

2024 Investigou-se o uso de um sistema bimetálico formado por Fe_2O_3 e Co_2O_3
2025 suportado em alumina nas reações catalíticas de deposição/oxidação de carbono.

2026

2027 3.4.1. Caracterização do óxido de ferro e cobalto suportado

2028

2029 • ***Difração de Raios-X***

2030

2031 A Figura A.7 no Anexo III mostra o difratograma de raios-X obtido para o
2032 material Co10Fe20A. Os difratogramas dos catalisadores contendo apenas um metal,
2033 Fe30A ou Co30A, foram incluídos com fins comparativos.

2034 O difratograma de raios-X obtido para o sistema bimetálico Co10Fe20A
2035 confirmou a presença das mesmas fases anteriormente identificadas para os
2036 catalisadores contendo apenas um metal, Fe10A e Co10A. Além dessas fases,
2037 verificou-se a formação de um novo composto, CoFe_2O_4 , resultante da combinação
2038 dos dois metais utilizados.

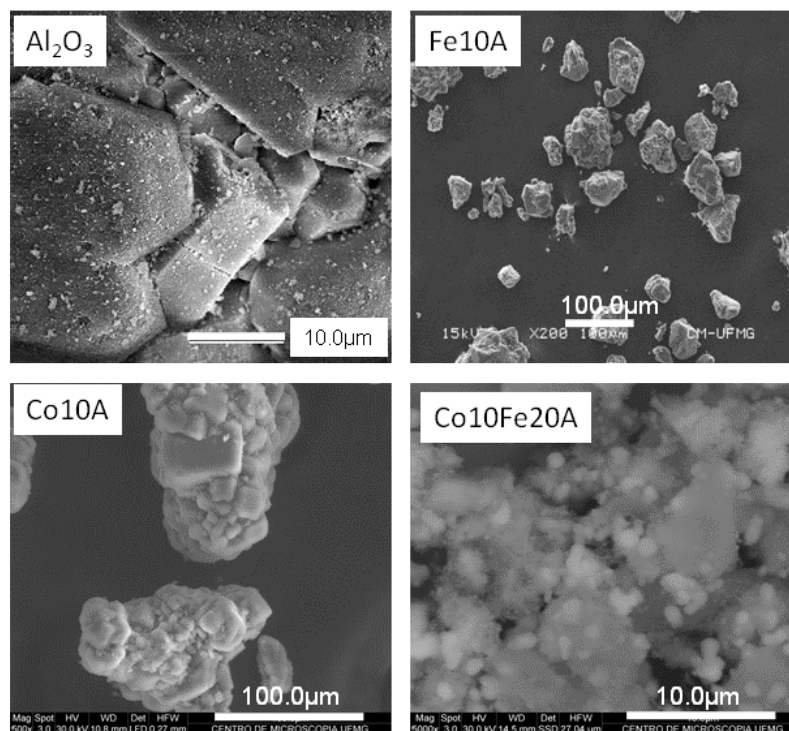
2039

2040 • ***Microscopia Eletrônica de Varredura***

2041

2042 Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o catalisador
2043 Co10Fe20A, bem como para os materiais Fe10A, Co10A e alumina pura estão
2044 mostradas na Figura 3.48.

2045



2046

2047

2048

2049

2050

2051

2052

2053

2054

2055

2056

2057

2058

2059

2060

2061

2062

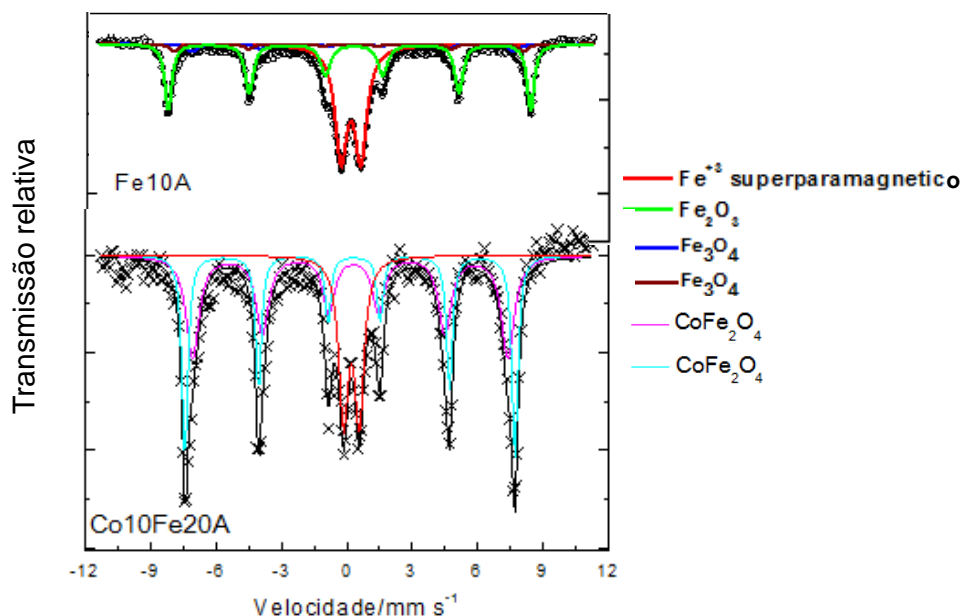
2063

Figura 3.48. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de óxido de ferro e/ou cobalto suportado em alumina.

Os catalisadores Co10A e Fe10A apresentam, de acordo com as imagens de MEV, partículas com formato irregular, cuja morfologia assemelha-se à da amostra contendo apenas o suporte, o que sugere uma boa dispersão do óxido na superfície da alumina. O sistema bimetálico Co10Fe20A apresenta partículas relativamente esféricas, com diâmetro médio de 1 µm, dispersas na matriz de alumina, de aspecto irregular.

- ***Espectroscopia Mössbauer***

A fim de se identificarem as fases de Fe presentes no catalisador bimetálico Co10Fe20A, o sistema foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer, cujo espectro, obtido a temperatura ambiente, está mostrado na Figura 3.49. O espectro do material Fe10A foi adicionado para comparação.



2064

2065 **Figura 3.49.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os catalisadores
2066 Fe10A e Co10Fe20A.

2067

2068 Os parâmetros hiperfinos referentes aos sistemas preparados estão mostrados
2069 na Tabela A5, no Anexo I.

2070 Conforme mostrado no difratograma de raios-X (Figura A6, Anexo II), a
2071 preparação do catalisador bimetálico Co10Fe20A levou à formação de uma ferrita de
2072 Co, CoFe_2O_4 , provavelmente provocada pelo aquecimento do sistema durante sua
2073 preparação (etapa de calcinação dos catalisadores). Além disso, constata-se, assim
2074 como no catalisador Fe10A, a presença de uma fase de Fe^{+3} superparamagnético.

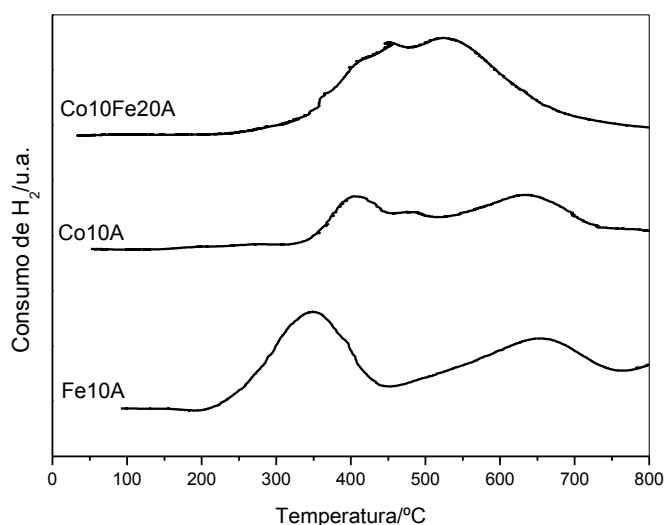
2075

2076 • **Redução à temperatura programada**

2077

2078 O perfil de redução do catalisador bimetálico Co10Fe20A está mostrado na Figura
2079 3.50. Para fins comparativos, os padrões de redução para os catalisadores
2080 monometálicos correspondentes (Fe10A e Co10A) foram acrescentados.

2081



2082

2083 **Figura 3.50.** Perfis de redução para os catalisadores Fe10A, Co10A e Co10Fe20A.

2084

2085 Pode-se perceber que o material bimetálico inicia sua redução a uma
2086 temperatura semelhante a do catalisador de Co (350 °C), diferenciando-se dos outros
2087 sistemas por terminar esse processo em temperaturas mais baixas, próximas de 700
2088 °C.

2089 Uma vez caracterizado, o sistema bimetálico Co10Fe20A foi investigado como
2090 catalisador nos processos de decomposição do metano (Etapa 1) e oxidação, através
2091 da H₂O, dos depósitos de carbono formados (Etapa 2).

2092

2093 3.4.2. Reação de decomposição do metano a temperaturas programadas

2094

2095 O material bimetálico Co10Fe20A foi testado como catalisador na reação de
2096 decomposição de metano a temperaturas programadas.

2097 A Figura 3.51 (a) mostra o consumo de metano e a produção de H₂ (b) em
2098 função da temperatura para o sistema bimetálico estudado, bem como para os
2099 catalisadores Fe10A e Co10A.

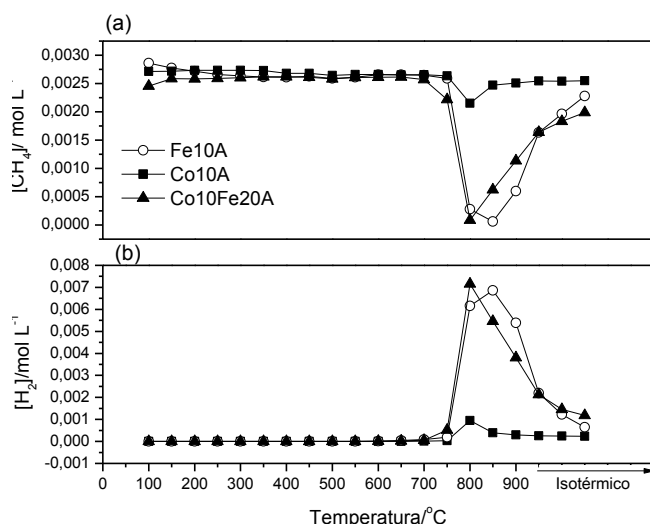


Figura 3.51. Consumo de metano (a) e produção de H_2 (b) em função da temperatura para os catalisadores de óxido de cobalto e/ou ferro suportados.

Pode-se perceber, da Figura 3.51 (a), um aumento na quantidade de metano consumido para o sistema Co10Fe20A quando comparado ao material Co10A, com atividade muito semelhante à do catalisador Fe10A. Além disso, o catalisador bimetalico apresenta um máximo de decomposição numa temperatura mais baixa do que o material Fe10A, 800 °C, a mesma observada para o catalisador Co10A.

2100 A maior atividade do sistema bimetalico, quando comparada à dos
 2101 monometalicos, pode ser explicada pelos perfis de redução desses catalisadores
 2102 (Figura 3.51). O material Co10Fe20A encontra-se completamente reduzido em
 2103 temperaturas relativamente mais baixas do que os catalisadores Fe10A e Co10A.
 2104 Desde que partículas reduzidas são requeridas no processo de decomposição de
 2105 metano, esse sistema apresentará maior atividade, uma vez que haverá mais
 2106 partículas cataliticamente ativas.

2107 O consumo de metano é acompanhado pela produção de H_2 , sugerindo
 2108 ocorrência de deposição de carbono nessas reações.

2109

2110 3.4.3. Caracterização do compósito M/C (M=Fe/Co)

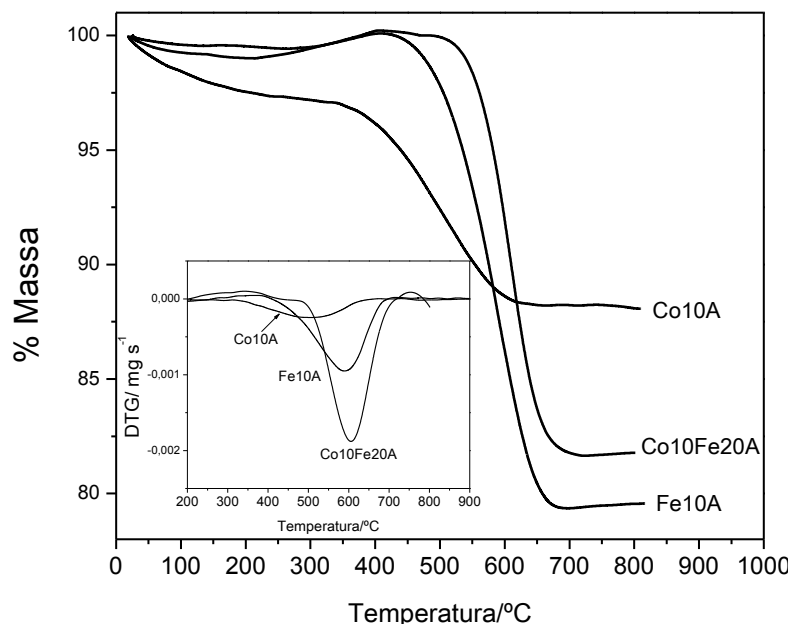
2111

- 2112 • **Análise Térmica**

2113

2114 O compósito M/C (M=Fe/Co) formado na reação de decomposição do metano
 2115 (Etapa 1) foi caracterizado por análise térmica, em atmosfera de ar. As curvas TG
 2116 obtidas para os compósitos gerados pelos catalisadores Co10A, Fe10A e Co10Fe20A
 2117 estão mostradas na Figura 3.52.

2118



2119

2120 **Figura 3.52.** Curvas TG, em ar, para os compósitos M/C (M=Fe/Co) formados a partir dos
2121 catalisadores à base de Fe e/ou Co suportados. (Detalhe: Curvas DTG)

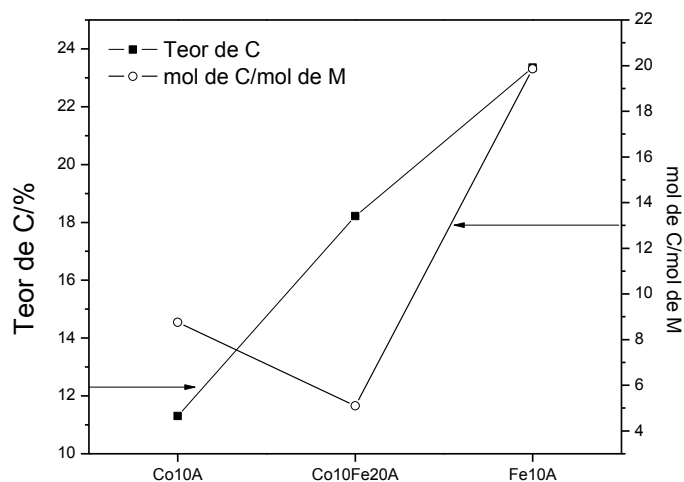
2122

2123 Pode-se notar, pelas perdas de massa apresentadas pelas curvas TG, que o
2124 material Co10Fe20A apresentou deposição de maior quantidade de carbono que o
2125 catalisador contendo apenas Co (Co10A), mas inferior a do sistema Fe10A. De fato, o
2126 material que apresentou maior produção de H₂ durante a decomposição do metano é
2127 o que promove formação de mais depósitos de carbono.

2128 As curvas DTG (Figura 3.52-detalhe) mostram uma menor temperatura de
2129 queima para o carbono depositado no sistema Co10A, seguido pelos catalisadores
2130 Fe10A e Co10Fe20A, sugerindo uma maior organização do carbono formado pelo
2131 catalisador bimetálico.

2132 A Figura 3.53 relaciona o teor de carbono depositado com os materiais
2133 investigados, bem como o número de mols de carbono depositado por mol de metal.

2134



2135

2136 **Figura 3.53.** Teor de carbono depositado e relação mol de C/mol de M (M=Fe/Co) obtida para
 2137 os catalisadores à base de Fe e Co suportados após reação com metano.

2138

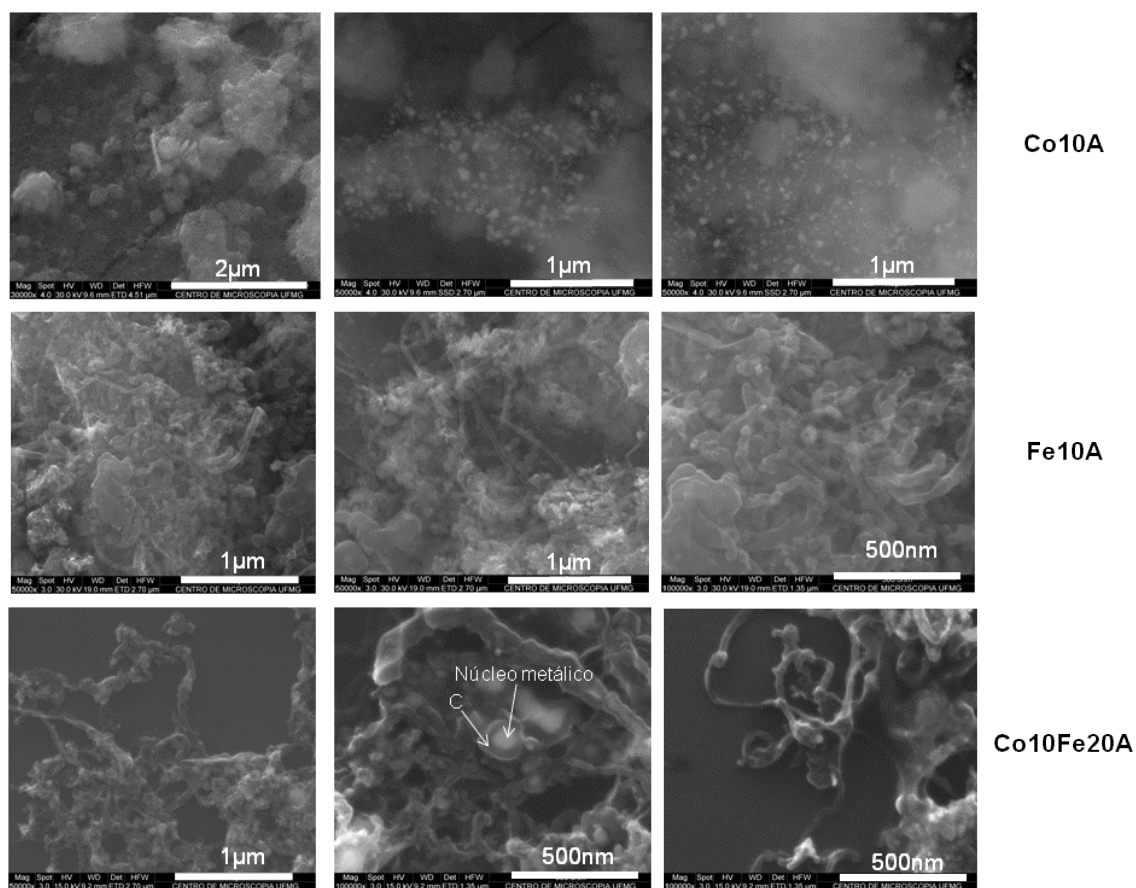
2139 PODE-SE perceber, através da Figura 3.53, que o sistema Fe10A foi o que
 2140 promoveu a formação de mais depósitos de carbono, 23% em massa, bem como a
 2141 maior relação atômica de carbono depositado, 18C/Fe. O catalisador bimetálico
 2142 apresentou comportamento intermediário em relação à quantidade, em massa, de
 2143 carbono depositado, mas configurou-se como a pior relação atômica de carbono
 2144 formado, 5C/metal.

2145

2146 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2147

2148 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compostos M/C
 2149 (M=Fe e/ou Co) obtidos a partir dos catalisadores Co10Fe20A, Fe10A e Co10A são
 2150 mostradas na Figura 3.54.



2151

2152

2153 **Figura 3.54.** Imagens de MEV para os compósitos M/C (M=Fe/Co) obtidos a partir da reação
 2154 entre metano e os catalisadores à base de Fe e Co suportados.

2155

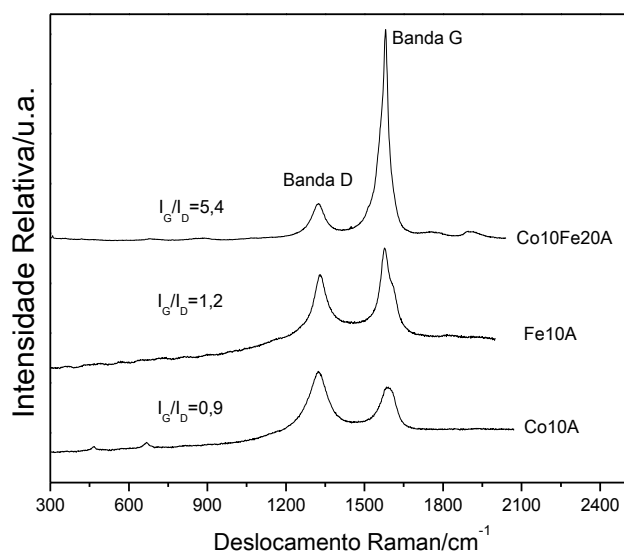
2156 As imagens de MEV mostram que o compósito formado pelo catalisador
 2157 bimetalico à base de Fe e Co exibe formas organizadas de carbono, como filamentos,
 2158 com diâmetro médio da ordem de 80 nm, além de partículas metálicas, com diâmetro
 2159 próximo de 100 nm, totalmente recobertas por uma camada de carbono, com
 2160 espessuras da ordem de 45 nm. Pode-se ainda perceber que a maior organização do
 2161 carbono depositado no catalisador bimetalico pode ser atribuída à presença do Fe
 2162 nesse material, considerando-se o fato de o catalisador Co10A não levar à formação
 2163 de estruturas organizadas de C.

2164

2165 • **Espectroscopia Raman**

2166

2167 A Figura 3.55 exibe os espectros Raman obtidos para os compósitos M/C
 2168 (M=Fe/Co) formados na Etapa 1.



2169

2170 **Figura 3.55.** Espectros Raman para os compósitos M/C (M=Fe/Co) formados na etapa de
2171 decomposição do metano utilizando catalisadores à base de ferro e cobalto suportados.

2172

2173 Através do alto índice I_G/I_D apresentado pelo compósito M/C formado pelo
2174 catalisador Co10Fe20A, pode-se perceber o caráter organizado do carbono formado.
2175 Conforme mostrado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, o material
2176 promove a deposição de carbono, principalmente na forma de filamentos. É importante
2177 ainda destacar o maior índice I_G/I_D exibido pelo catalisador Fe10A, quando comparado
2178 ao material Co10A, novamente sugerindo a influência do Fe na forma do carbono
2179 depositado no sistema bimetálico.

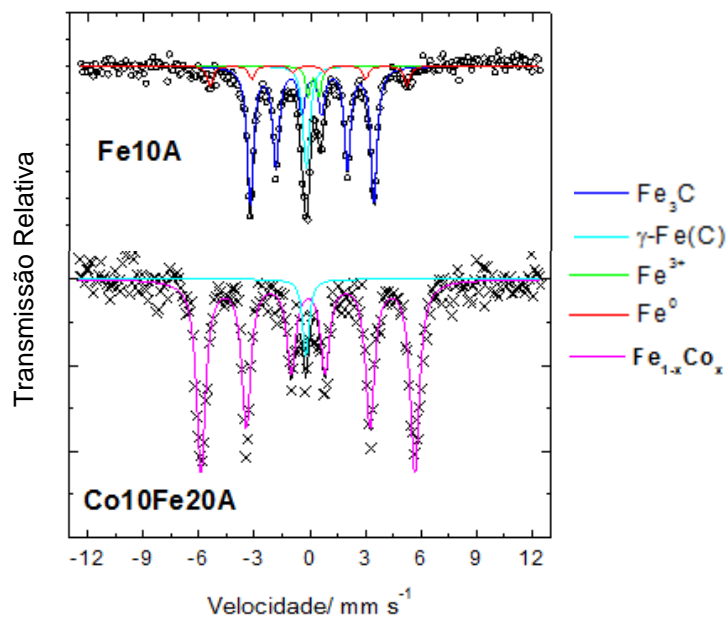
2180

2181 • ***Espectroscopia Mössbauer***

2182

2183 O espectro Mössbauer obtido para o catalisador Co10Fe20A após reação com
2184 metano encontra-se na Figura 3.56. O espectro do compósito Fe/C gerado pelo
2185 sistema Fe10A foi incluído com fins comparativos.

2186



2187

2188 **Figura 3.56.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compósitos M/C
2189 formados após a reação entre os catalisadores Fe10A e Co10Fe20A e metano.

2190

2191 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos M/C (M=Fe/Co) estão
2192 mostrados na Tabela A6, no Anexo I.

2193 Tanto no compósito M/C (M=Fe/Co) formado pelo sistema Fe10A quanto para
2194 o material Co10Fe20A observa-se a formação de uma liga de Fe-C, porém em baixas
2195 quantidades. Enquanto constata-se a presença majoritária de carbeto de ferro, Fe₃C,
2196 no sistema contendo apenas Fe, verifica-se, para o catalisador bimetálico, a
2197 substituição desta fase por uma liga Fe-Co.

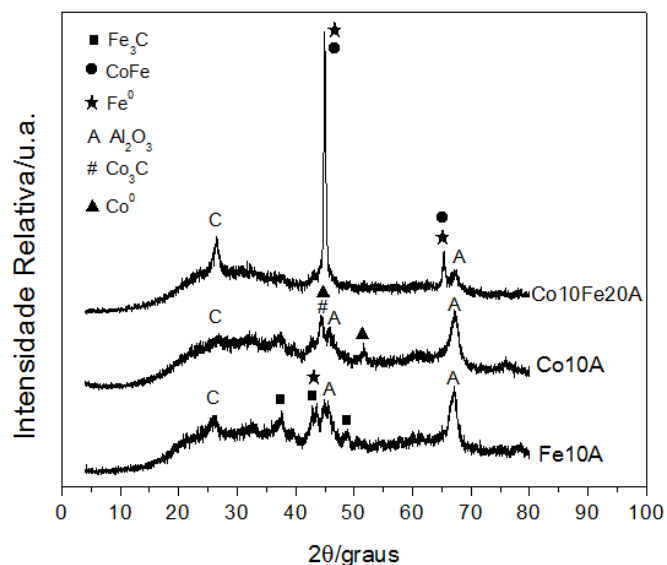
2198

2199 • **Difração de Raios-X**

2200

2201 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos M/C (M=Fe/Co)
2202 formados estão mostrados na Figura 3.57.

2203



2204

2205 **Figura 3.57.** Difratomogramas de raios-X para os compostos M/C (M=Fe/Co) obtidos na Etapa 1.

2206

2207 O difratograma de raios-X obtido para o composto M/C (M=Fe/Co) formado a
 2208 partir do sistema Co10Fe20A confirma a presença das fases de Fe anteriormente
 2209 sugeridas pelos resultados Mössbauer, CoFe e Fe⁰ (na forma de liga Fe-C). Além
 2210 disso, nota-se, para esse mesmo composto, a presença de um pico mais estreito e
 2211 intenso, em 2θ igual a 27°, característico de carbono grafite. A maior intensidade
 2212 desse pico e sua melhor definição confirmam a maior organização do carbono
 2213 depositado nesse material, como mostrado anteriormente pelas imagens de MEV e
 2214 pelos espectros Raman. A intensidade do pico relativo à fase alumina também é
 2215 menos intenso no sistema bimetálico, tendo-se em vista o maior teor de metal nesse
 2216 material.

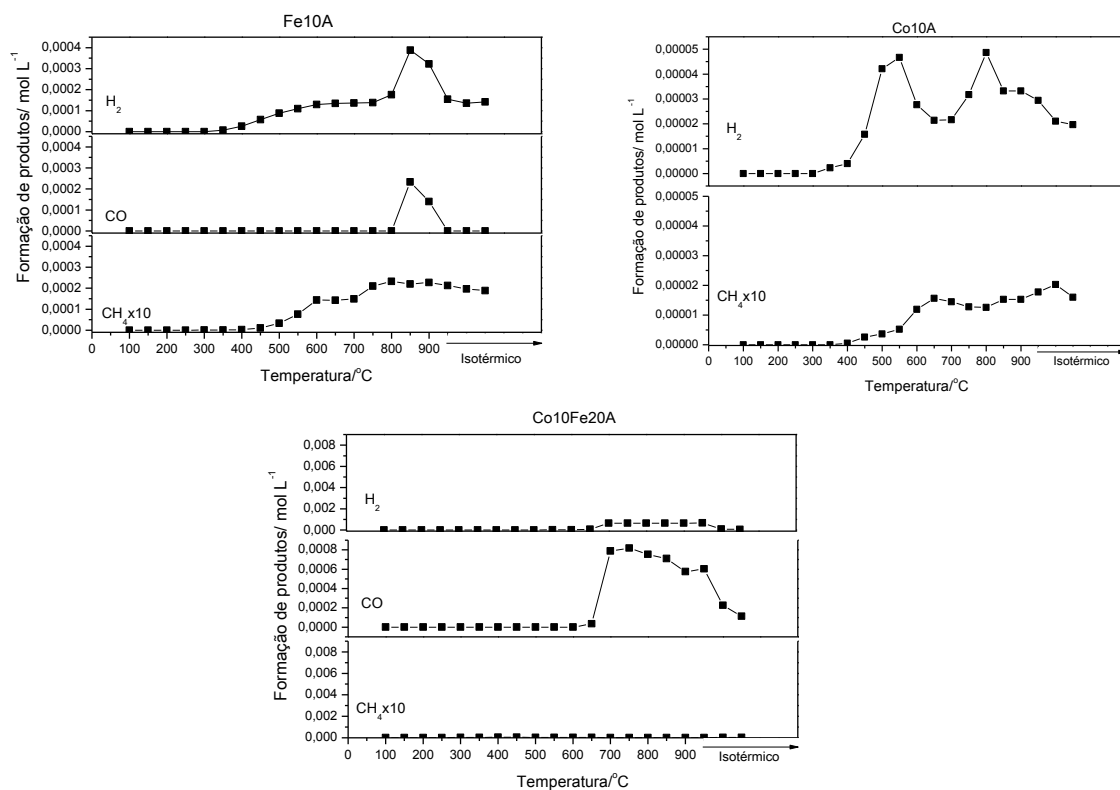
2217

2218 3.4.4. Oxidação a temperaturas programadas

2219

2220 Os perfis de formação de gás de síntese e metano em função da temperatura
 2221 para os catalisadores à base de Fe e Co estão mostrados na Figura 3.58.

2222



2223

2224 **Figura 3.58.** Produção de gás de síntese e metano durante a oxidação com H₂O dos
 2225 compostos M/C (M=Fe/Co) obtidos na Etapa 1.

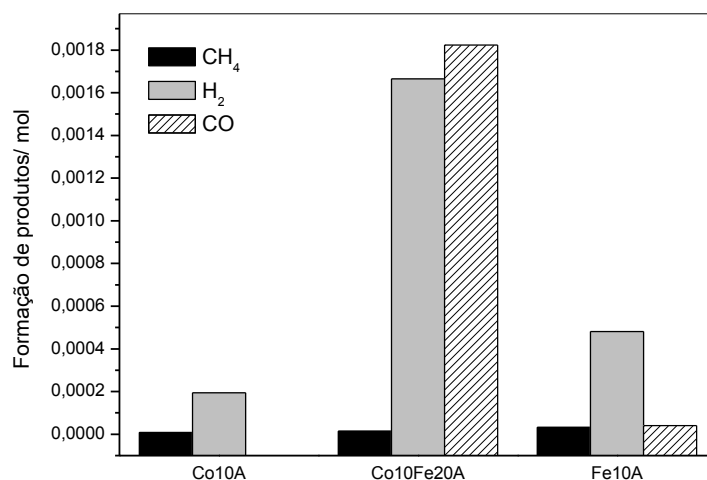
2226

2227 Diferentemente dos sistemas Fe10A e Co10A, o material Co10Fe20A
 2228 apresentou apenas um sinal constante de produção de H₂, iniciado a 650 e mantido
 2229 até 900 °C. Esse sinal contínuo, relacionado à oxidação do carbono depositado,
 2230 sugere que a reação seja limitada pela quantidade de água no meio reacional.

2231 Conforme mostrado no Tópico 3.3.4, os catalisadores à base de cobalto
 2232 (Co10A) não são capazes de produzir CO na etapa da oxidação. Entretanto, a adição
 2233 de Fe a esse sistema (Co10Fe20A) aumentou a quantidade de carbono depositado e,
 2234 consequentemente, o volume de gás de síntese produzido.

2235 No tocante à geração de metano, o sistema Co10Fe20A, produz esse gás
 2236 preferencialmente entre 250 e 700 °C, em quantidades semelhantes às observadas
 2237 para os catalisadores monometálicos.

2238 A Figura 3.59 relaciona os catalisadores investigados às quantidades totais de
 2239 produtos formados durante a oxidação.



2240

2241 **Figura 3.59.** Quantidades totais, em mol, de produtos gerados durante a oxidação dos
2242 compósitos M/C (M=Fe e/ou Co).

2243

2244 Consta-se, da Figura 3.59, que o material bimetálico produz grandes
2245 quantidades de gás de síntese, quando comparado aos sistemas contendo apenas um
2246 metal. Contudo, a razão H₂/CO presente nessa mistura, 0,92, é muito baixa, sendo
2247 pobre em H₂. Comparando-se a quantidade de hidrocarboneto produzida, é possível
2248 perceber que todos os sistemas mostram atividades semelhantes, levando à formação
2249 de pequenas quantidades de CH₄. Estes resultados sugerem que a combinação dos
2250 dois metais cataliticamente ativos na síntese de Fischer-Tropsch, Fe e Co, não
2251 favoreceu a formação de hidrocarbonetos.

2252

2253 3.5. CATALISADOR BIMETÁLICO BASEADO EM Fe E Ni SUPORTADO 2254 EM ALUMINA

2255

2256 Investigou-se o uso de um sistema bimetálico formado por Fe₂O₃ e NiO
2257 suportado em alumina nas reações catalíticas de deposição/oxidação de carbono.

2258

2259 3.5.1. Caracterização do óxido de ferro e níquel suportado

2260

- 2261 • **Difração de Raios-X**

2262

2263 A Figura A.8 no Anexo III mostra o difratograma de raios-X obtido para o
2264 material Ni10Fe20A. Os difratogramas dos catalisadores contendo apenas um metal,
2265 Fe10A e Ni10A, foram incluídos com fins comparativos.

2266 O difratograma obtido para o sistema bimetálico Ni10Fe20A mostrou, além das
2267 fases anteriormente identificadas para os catalisadores Fe10A e Ni10A, a formação de
2268 uma ferrita de Ni (NiFe_2O_4) e de um espinélio de Ni e Al, Ni_2AlO_4 .

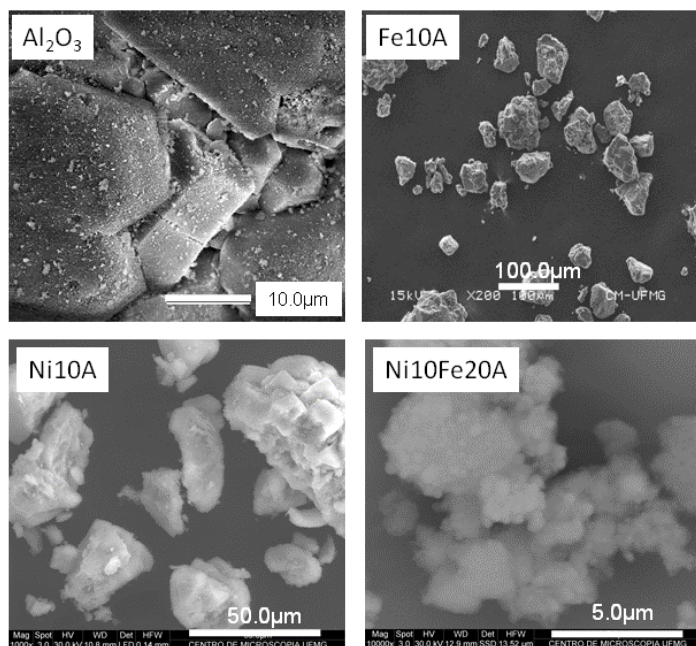
2269

2270 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2271

2272 Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Ni10Fe20A,
2273 bem como para os materiais Fe10A, Ni10A e alumina pura estão mostradas na Figura
2274 3.60.

2275



2276

2277

2278 **Figura 3.60.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para amostras de óxido de ferro
2279 e/ou níquel suportado em alumina.

2280

2281 Os catalisadores Ni10A e Fe10A apresentam, de acordo com as imagens de
2282 MEV, partículas com formato irregular, cuja morfologia assemelha-se à da amostra
2283 contendo apenas o suporte, o que sugere uma boa dispersão do óxido na superfície
2284 da alumina. Para o sistema bimetálico Ni10Fe20A, notam-se partículas relativamente
2285 esféricas totalmente dispersas em uma matriz de alumina, de aspecto irregular,
2286 sugerindo boa dispersão dos metais Ni e Fe no suporte.

2287

2288

2289

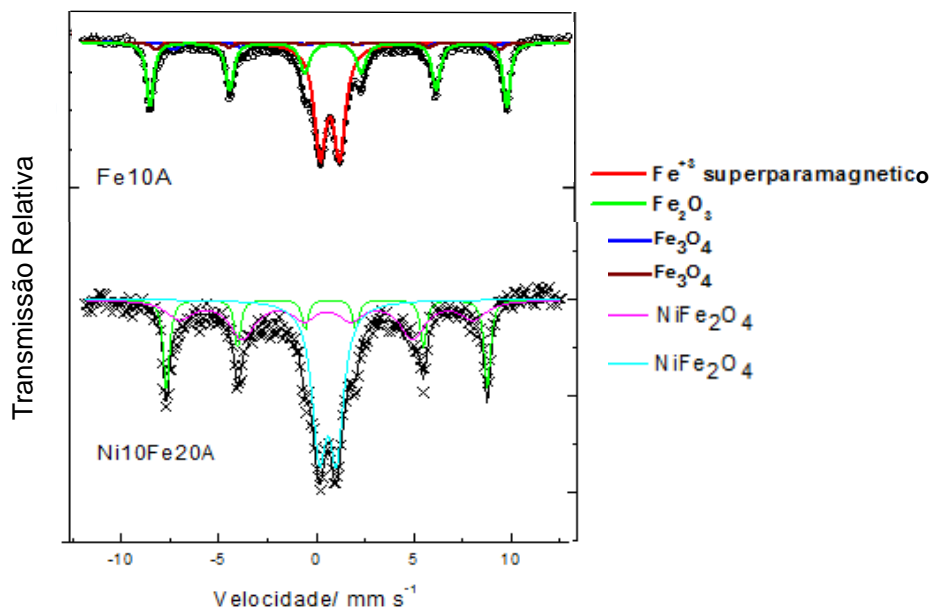
2290

2291 • **Espectroscopia Mössbauer**

2292

2293 A identificação das fases de Fe presentes no catalisador Ni10Fe20A foi
 2294 possível da análise por espectroscopia Mössbauer. Os espectros obtidos para o
 2295 sistema bimetálico, bem como para o material Fe10A estão mostrados na Figura 3.61.

2296



2297

2298 **Figura 3.61.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os catalisadores
 2299 Fe10A e Ni10Fe20A.

2300

2301 Os parâmetros hiperfinos referentes aos sistemas desenvolvidos estão
 2302 mostrados na Tabela A7, no Anexo I.

2303 Conforme mostrado anteriormente no difratograma de raios-X (Figura A7,
 2304 Anexo II), constatou-se a formação de uma ferrita de Ni, NiFe₂O₄, com diversos
 2305 tamanhos de partículas e comportamento superparamagnético [15].

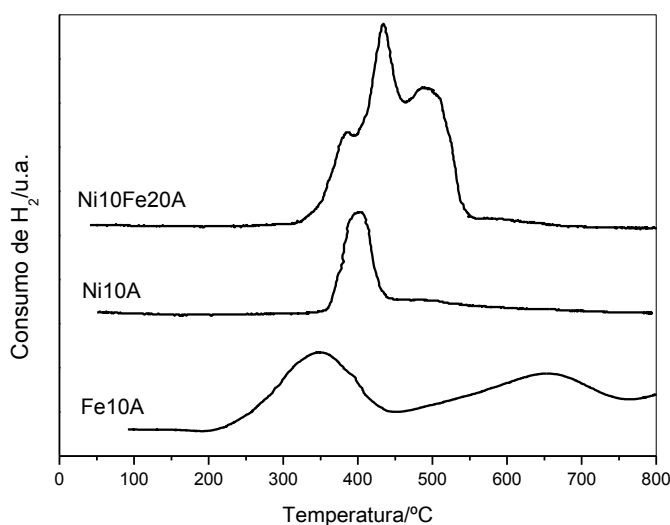
2306

2307 • **Redução a temperaturas programadas**

2308

2309 O perfil de redução do catalisador bimetálico Ni10Fe20A é mostrado na Figura
 2310 3.62. Para fins comparativos, os padrões de redução para os catalisadores
 2311 monometálicos correspondentes (Fe10A e Ni10A) foram acrescentados.

2312



2313

2314

Figura 3.62. Perfis de redução para os catalisadores Fe10A, Ni10A e Ni10Fe20A.

2315

2316

2317

2318

2319

2320

2321

2322

2323

2324

2325

2326

3.5.2. Reação de decomposição do metano a temperaturas programadas

2327

2328

2329

2330

2331

2332

O material bimetálico Ni10Fe20A foi testado como catalisador na reação de decomposição de metano a temperaturas programadas.

A Figura 3.63 mostra o consumo de metano (a) e a produção de H₂ (b) em função da temperatura para o sistema bimetálico estudado, bem como para os catalisadores Fe10A e Ni10A.

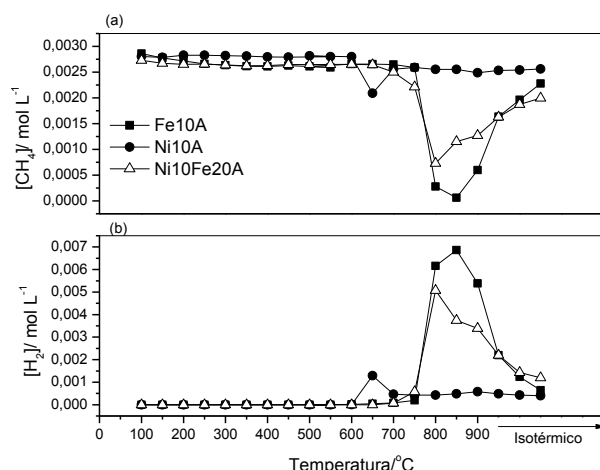


Figura 3.63. Consumo de metano (a) e produção de H₂ (b) em função da temperatura para os catalisadores de óxido de níquel e/ou ferro suportados.

Pode-se perceber, através da Figura 3.63 (a), que a adição de níquel ao sistema contendo apenas Fe diminui a temperatura de decomposição do metano. Entretanto, essa diminuição da temperatura é acompanhada por uma considerável perda de atividade do catalisador quando se compara o catalisador Fe10A ao sistema bimetálico. Além disso, o consumo de metano foi acompanhado pela produção de H₂, sugerindo formação de depósitos de carbono nesses sistemas.

2333

2334 Conforme mostrado anteriormente, durante as reações de decomposição do
 2335 metano, os metais presentes no catalisador são reduzidos, sendo formados depósitos
 2336 de C na superfície do catalisador. O composto M/C (M=Fe/Ni) formado nessa etapa
 2337 foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X,
 2338 espectroscopia Mössbauer e análise térmica.

2339

2340 3.5.3. Caracterização do composto M/C (M=Fe/Ni)

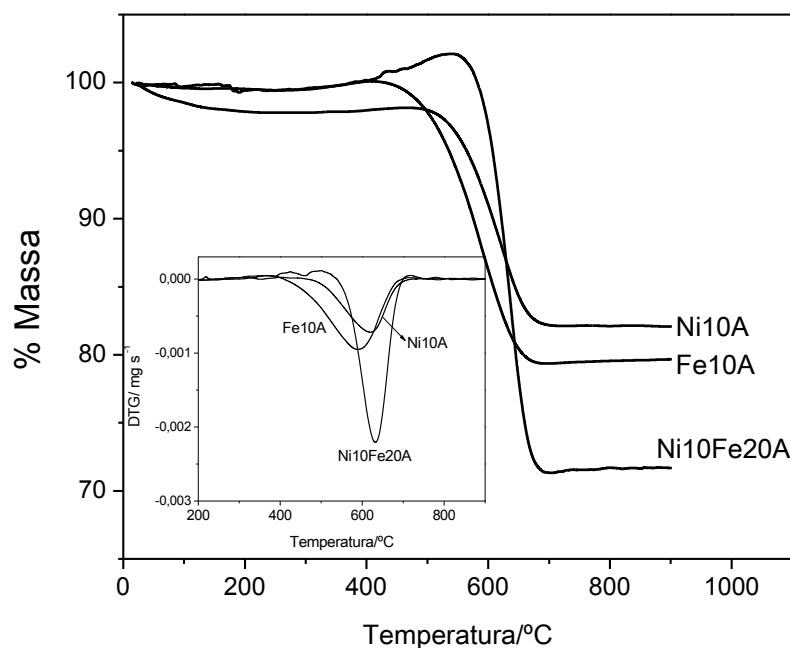
2341

- 2342 • **Análise Térmica**

2343

2344 O composto M/C (M=Fe/Ni) formado na reação de decomposição do metano
 2345 (Etapa 1) foi caracterizado por análise térmica, em atmosfera de ar. As curvas TG
 2346 obtidas para os compostos gerados pelos catalisadores Ni10A, Fe10A e Ni10Fe20A
 2347 estão mostradas na Figura 3.64.

2348



2349

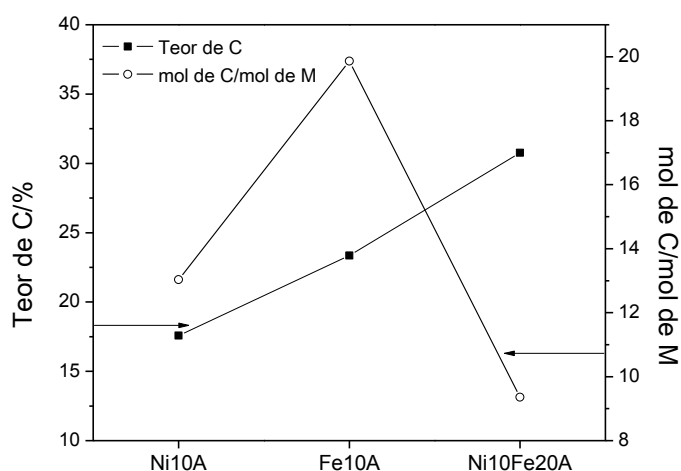
2350 **Figura 3.64.** Curvas TG, em ar, para os compostos M/C (M=Fe/Ni) formados a partir dos
 2351 catalisadores à base de Fe e/ou Ni suportados. (Detalhe: Curvas DTG)

2352

2353 As perdas de massa apresentadas pelas curvas TG mostram que o sistema
 2354 Ni10Fe20A foi o que promoveu formação de maiores quantidades de carbono
 2355 depositado, seguido pelos sistemas Fe10A e Ni10A. As curvas DTG (Figura 3.64-
 2356 detalhe) mostram uma menor temperatura de queima para o carbono depositado no
 2357 sistema Ni10A, seguido pelos catalisadores Fe10A e Ni10Fe20A, sugerindo uma maior
 2358 organização do carbono formado pelo catalisador bimetalico.

2359 A Figura 3.65 relaciona o teor de carbono depositado com os materiais
 2360 investigados, bem como o número de mols de carbono depositado por mol de metal.

2361



2362

2363 **Figura 3.65.** Teor de carbono depositado e relação mol de C/mol de M (M=Fe/Ni) obtida para
 2364 os catalisadores à base de Fe e Ni suportados após reação com metano.

2365 PODE-SE perceber, da Figura 3.65, que apesar de o catalisador bimetálico levar
 2366 à formação de mais depósitos de carbono, 31% em massa, esse material é o que
 2367 fornece a menor relação atômica de carbono depositado, 9C/1M. O catalisador Fe10A,
 2368 que apresentou o maior consumo normalizado de metano e, conseqüentemente, maior
 2369 produção de H₂, mostra a maior relação atômica de carbono depositado, 20C/1Fe

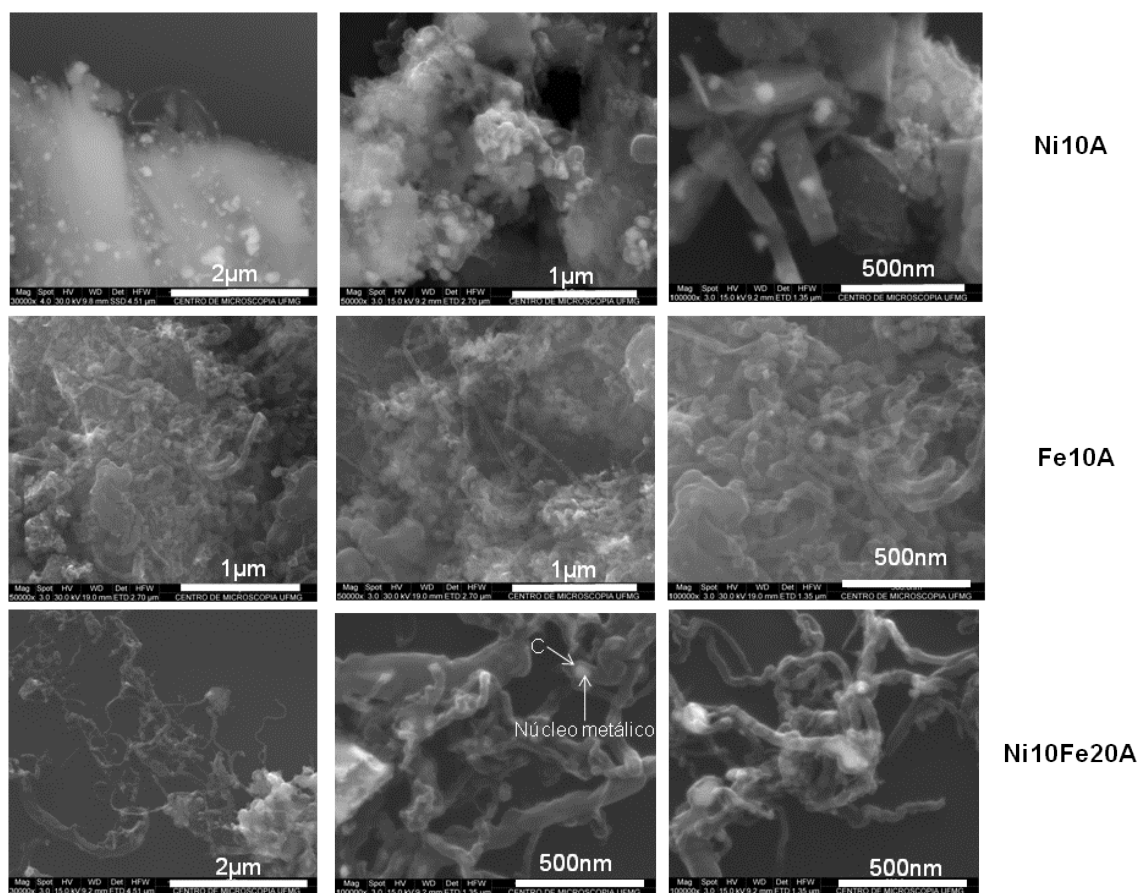
2370

2371 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2372

2373 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos M/C
 2374 (M=Fe e/ou Ni) obtidos a partir dos catalisadores Ni10Fe20A, Fe10A e Ni10A estão
 2375 mostradas na Figura 3.66.

2376



2377

2378 **Figura 3.66.** Imagens de MEV para os compósitos M/C (M=Fe/Ni) obtidos a partir da reação
 2379 entre metano e os catalisadores à base de Fe e Ni suportados.

2380

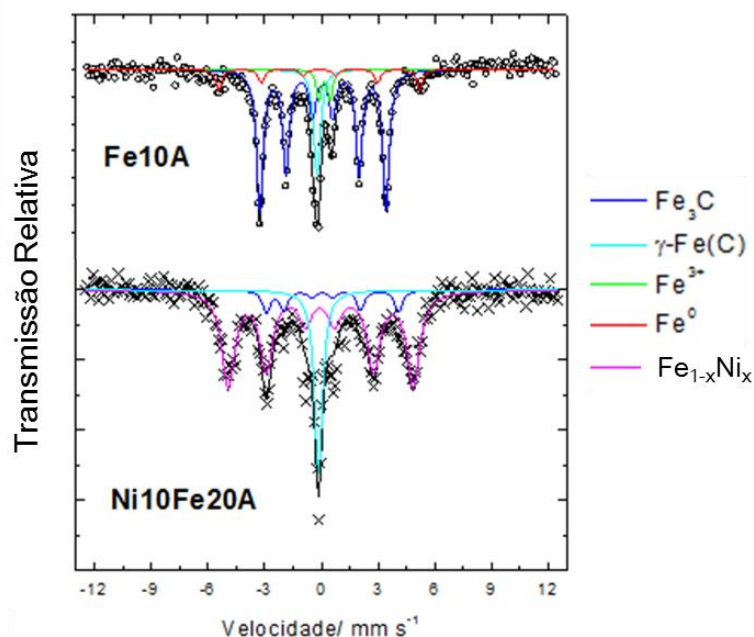
2381 As imagens de MEV mostram que o compósito formado pelo catalisador
 2382 bimetálico à base de Fe e Ni exibe formas organizadas de carbono, como filamentos e
 2383 fibras, com diâmetro médio da ordem de 70 nm. Além disso, notam-se partículas
 2384 metálicas ao longo dos filamentos ou totalmente recobertas por carbono. Pode-se

2385 ainda perceber, que a maior organização do carbono depositado no catalisador
 2386 bimetalico pode ser atribuída à presença do Fe nesse material, considerando-se o fato
 2387 de o catalisador Ni10A não levar à formação de estruturas organizadas de C.
 2388

2389 • **Espectroscopia Mössbauer**

2390

2391 O espectro Mössbauer obtido para o catalisador Ni10Fe20A após reação com
 2392 metano encontra-se na Figura 3.67. O espectro do composto Fe/C gerado pelo
 2393 sistema Fe10A foi incluído com fins comparativos.



2394

2395 **Figura 3.67.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compostos M/C
 2396 formados após a reação entre os catalisadores Fe10A e Ni10Fe20A e metano.

2397

2398 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compostos M/C (M=Fe/Ni) estão
 2399 mostrados na Tabela A8, no Anexo I.

2400 O espectro Mössbauer para o composto M/C obtido a partir do catalisador
 2401 bimetalico mostra a formação majoritária (70%) de um composto de Fe e Ni ($Fe_{1-x}Ni_x$).
 2402 Além dessa fase, constata-se a presença de outras duas fases de ferro, Fe_3C e γ -
 2403 $Fe(C)$, comuns ao sistema Fe10A, porém em pequenas quantidades relativas, 10 e
 2404 20%, respectivamente.

2405

2406

2407

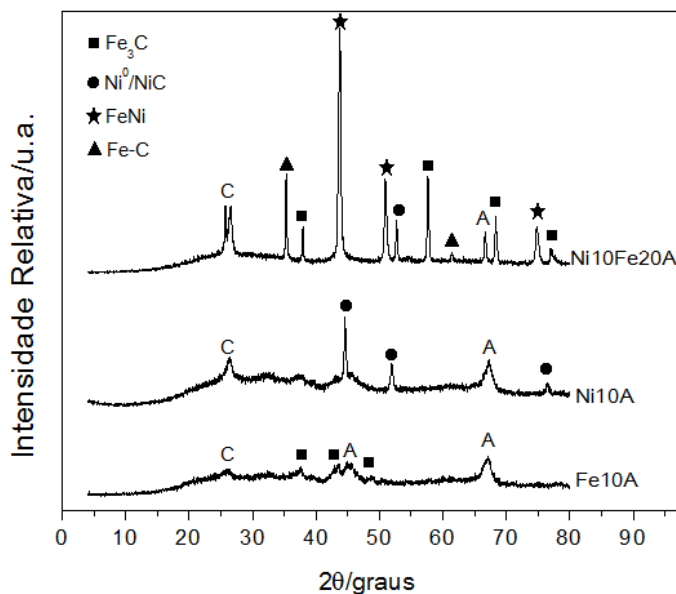
2408

2409 • **Difração de Raios-X**

2410

2411 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos M/C (M=Fe/Ni)
 2412 formados estão mostrados na Figura 3.68.

2413



2414

2415 **Figura 3.68.** Difratogramas de raios-X para os compósitos M/C (M=Fe/Ni) obtidos na Etapa 1.

2416

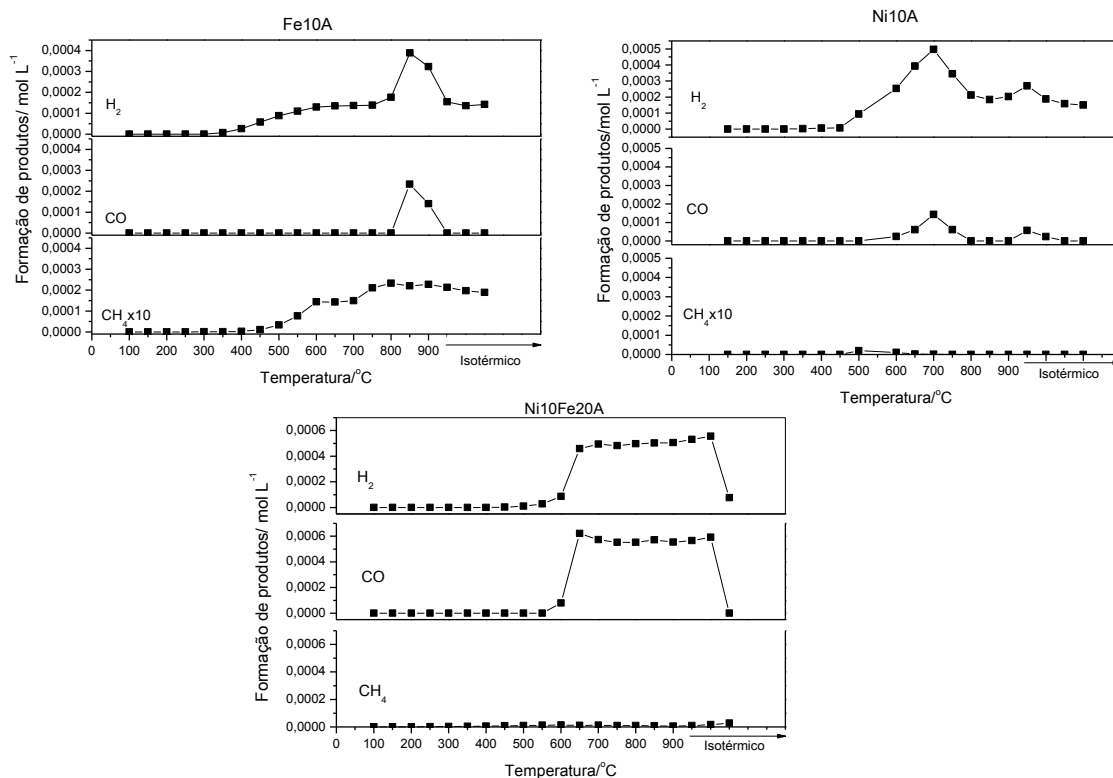
2417 O difratograma de raios-X (Figura 3.68) obtido para o compósito M/C (M=Fe/Ni)
 2418 formado a partir do sistema Ni10Fe20A confirma a presença das fases de Fe
 2419 anteriormente sugeridas por Mössbauer, FeNi, Fe₃C e γ-Fe(C). Fases reduzidas de Ni,
 2420 como Ni⁰ e carbeto de níquel, NiC, também foram observadas. Além disso, nota-se,
 2421 para esse mesmo compósito, a presença de um pico em 2θ igual a 27°, característico
 2422 de carbono grafite. A maior intensidade desse pico e sua melhor definição confirmam a
 2423 maior organização do carbono depositado nesse material, como mostrado
 2424 anteriormente pelas imagens de MEV e pelos espectros Raman. A intensidade do pico
 2425 relativo à fase alumina também é menos intenso no sistema bimetálico, tendo-se em
 2426 vista o maior teor de metal nesse material.

2427

2428 3.5.4. Oxidação a temperaturas programadas

2429

2430 Os perfis de formação de gás de síntese e metano em função da temperatura
 2431 para os catalisadores à base de Fe e Ni estão mostrados na Figura 3.69.



2432

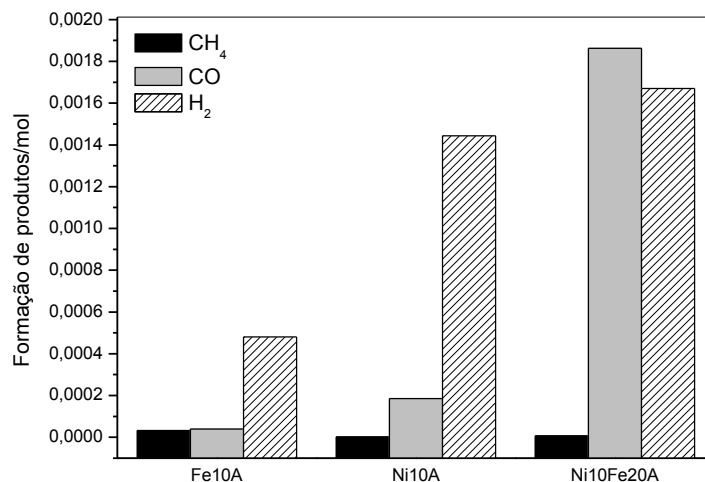
2433 **Figura 3.69.** Produção de gás de síntese e metano durante a oxidação com H₂O dos
 2434 compósitos M/C (M=Fe/Ni) obtidos na Etapa 1.

2435

2436 O catalisador bimetálico, Ni10Fe20A, exibiu apenas um sinal contínuo de
 2437 produção de gás de síntese, iniciado a 600 e mantido até 900 °C. Esse sinal, assim
 2438 como anteriormente relatado para o catalisador bimetálico baseado em ferro e cobalto,
 2439 sugere uma quantidade limitante de água no sistema.

2440 A Figura 3.70 correlaciona os materiais estudados com a quantidade total de
 2441 produtos formados durante a etapa de oxidação.

2442



2443

2444 **Figura 3.70.** Quantidades totais, em mol, de produtos obtidos durante a oxidação dos
 2445 compósitos M/C (M=Fe e/ou Ni).

2446

2447 O sistema Ni10Fe20A não apresenta grande atividade na produção de metano
 2448 assim como os sistemas monometálicos. Contudo, ele foi capaz de produzir metano a
 2449 partir de 250 °C, mostrando-se ativo até o final da reação, ao contrário do catalisador
 2450 contendo apenas Ni, que levou à formação de metano apenas no intervalo entre 400 e
 2451 550 °C.

2452 Assim como demonstrado para o catalisador bimetálico baseado em Fe e em
 2453 Co, o material Ni10Fe20A exibiu uma boa capacidade de gerar gás de síntese,
 2454 novamente com uma razão H₂/CO baixa, 0,89.

2455 É possível constatar que a associação de metais como Ni e Co a catalisadores
 2456 de Fe promove um aumento na capacidade desses sistemas em gerar gás de síntese.

2457

2458 3.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS CATALISADORES

2459

2460 A partir dos resultados apresentados, é possível determinar, para cada série de
 2461 catalisadores, aquele que se mostrou mais ativo na geração de gás de síntese na
 2462 segunda etapa da tecnologia desenvolvida neste trabalho. A Tabela 3.1 apresenta um
 2463 resumo dos catalisadores investigados nesse Capítulo, destacando-se o melhor
 2464 material de cada série.

2465

2466 **Tabela 3.1.** Composição, em óxido metálico, para os catalisadores investigados, quantidade de
 2467 H₂ e CO produzidos, em mmol, e razão H₂/CO

2468

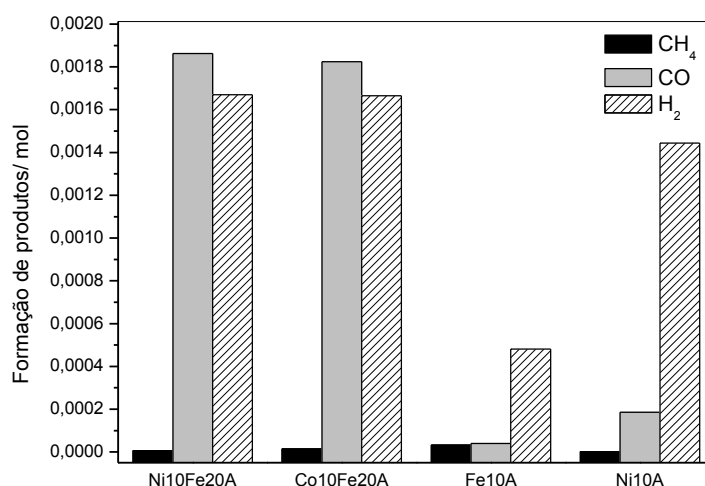
METAL	TEOR DE ÓXIDO METÁLICO (% m/m)	CATALISADOR	PRODUÇÃO DE H ₂ / mmol	PRODUÇÃO DE CO/ mmol	RAZÃO H ₂ /CO
Fe	10	Fe10A	0,48	0,039	12,1
Fe	30	Fe30A	0,36	0,024	14,5
Fe	50	Fe50A	0,12	0,074	1,6
Fe	100	Fe100	0,24	0,032	7,3
Ni	10	Ni10A	1,44	0,18	7,8
Ni	30	Ni30A	0,94	0,41	2,3
Ni	100	Ni100	0	0	0
Co	10	Co10A	0,91	0	0
Co	30	Co30A	0,0046	0	0
Co	100	Co100	0,0028	0	0
Co e Fe	10 e 20	Co10Fe20A	1,67	1,82	0,91
Ni e Fe	10 e 20	Ni10Fe20A	1,67	1,86	0,89

2469

2470 Conforme observado na Tabela 3.1, os sistemas contendo 10% em massa de
 2471 óxido de metálico apresentaram os melhores desempenhos na produção de H₂ e CO
 2472 durante a etapa de oxidação para os materiais monometálicos, sugerindo haver, para
 2473 as reações envolvendo o metano como fonte de carbono, um teor ideal de óxido
 2474 metálico. Os catalisadores à base de Co não foram considerados, uma vez que não se
 2475 detectou a produção de CO nesses materiais.

2476 A Figura 3.71 compara as quantidades totais de produtos formados durante a
 2477 etapa da oxidação para os sistemas em destaque.

2478



2479

2480 **Figura 3.71.** Quantidade total de produtos formados durante a Etapa 2 da tecnologia
 2481 desenvolvida nesse trabalho.

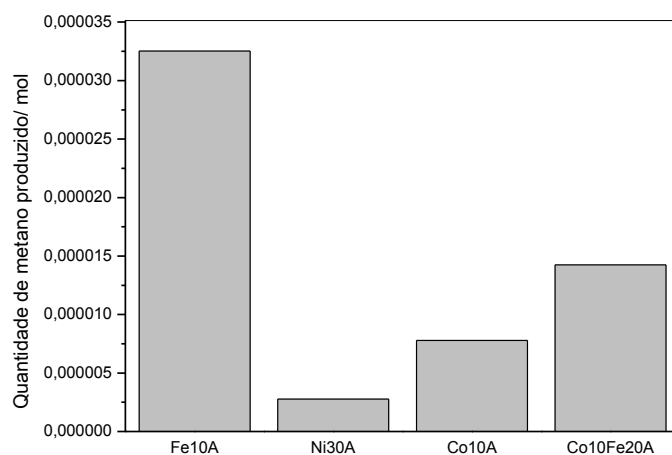
2482

2483 Os catalisadores bimetálicos configuraram-se como os materiais com maior
 2484 capacidade de geração de gás de síntese, levando à formação de misturas com razão
 2485 H₂/CO baixas, ou seja, pobres em hidrogênio. Por outro lado, apesar de produzido em
 2486 menor quantidade, o gás de síntese formado pelos materiais monometálicos exibe
 2487 uma relação H₂/CO bastante elevada, o que pode ser interessante em sistemas que
 2488 visem apenas a produção de H₂.

2489

2490 Observou-se, ao longo deste trabalho, que os sistemas investigados foram
 2491 capazes de produzir hidrocarbonetos juntamente com o gás de síntese durante a
 2492 etapa de oxidação. Considerando os catalisadores apresentados na Tabela 3.1,
 2493 destacam-se, como os mais ativos na formação de metano, os materiais Fe10A,
 2494 Ni30A, Co10A e Co10Fe20A. A Figura 3.72 relaciona a quantidade, em mol, deste gás
 2495 produzido durante a Etapa 2 da tecnologia apresentada.

2495



2496

2497 **Figura 3.72.** Produção total de metano durante a etapa da oxidação para os materiais Fe10A,
2498 Ni30A, Co10A e Co10Fe20A.

2499

2500 Considerando-se a formação de metano, o sistema Fe10A exibiu maior
2501 capacidade de geração desse hidrocarboneto, seguido do sistema bimetálico
2502 Co10Fe20A. Os materiais com maior desempenho na formação do metano contem em
2503 sua composição metais cataliticamente ativos na síntese de Fischer-Tropsch, uma rota
2504 importante na formação desse composto.

2505

3.7. CONCLUSÕES

2506

2507

2508 Óxidos metálicos baseados em Fe, Ni, Co ou na combinação desses metais
2509 suportados em alumina foram investigados como catalisadores nos processos de
2510 deposição/oxidação de carbono, tendo-se o metano como substrato.

2511

2512 Para os catalisadores baseados em Fe, destaca-se, na etapa de decomposição
2513 do metano, o material Fe10A que promoveu uma relação atômica de carbono
2514 depositado de 20C/1Fe. Na etapa de oxidação, novamente, o catalisador contendo
2515 menor teor de metal merece destaque, uma vez que levou à formação de grandes
2516 quantidades de gás de síntese e metano. Experimentos de investigação do
2517 mecanismo de produção de CH₄ durante a oxidação mostraram que tanto a ocorrência
2518 da síntese de Fischer-Tropsch quanto a hidrogenação direta do C depositado
representam duas possíveis rotas de formação desse hidrocarboneto.

2519

2520 Considerando-se a série de catalisadores baseados em Ni, observou-se uma
2521 redução na temperatura de decomposição do metano e maior atividade catalítica para
2522 o sistema Ni30A, tanto na etapa de deposição quanto na de oxidação do carbono, no
tocante à geração de metano.

2523

2524 Dentre os catalisadores de Co, Co30A também mostrou a maior atividade na
2525 etapa de deposição de C, levando à formação de 30% de material carbonáceo. Na
2526 etapa de oxidação, não foi possível detectar a formação de CO, mas de
2527 hidrocarbonetos, como metano, sugerindo, novamente, a ocorrência da síntese de
Fischer-Tropsch.

2528

2529 A adição de Co ao catalisador de Fe, Co10Fe20A, diminuiu sua atividade para
2530 a deposição de carbono. Imagens MEV e espectros Raman mostraram que o carbono
2531 depositado pelo catalisador bimetálico apresenta-se em formas de filamentos de
2532 carbono. Na etapa da oxidação, este catalisador mostrou-se mais ativo na geração de
gás de síntese.

2533

2534 O catalisador Ni10Fe20A mostrou resultados semelhantes ao sistema
2535 bimetálico à base de Fe e Co. Na etapa de decomposição do metano, observou-se
2536 aumento da quantidade de carbono depositado, bem como uma maior organização
2537 desse carbono, encontrado principalmente na forma de filamentos com diâmetros da
2538 ordem de 70 nm. Na etapa de oxidação, novamente, o catalisador bimetálico foi capaz
2539 de gerar grandes quantidades de gás de síntese, mas mostrou-se pouco ativo na
formação de hidrocarbonetos.

2540

2541 Comparando-se os melhores materiais de cada série no que diz respeito à
2542 geração de gás de síntese, os catalisadores bimetálicos configuraram-se como os
mais promissores, levando à formação de misturas com baixa razão H₂/CO. Os

2543 materiais monometálicos, por sua vez, produziram H₂ e CO em menor quantidade,
2544 mas com relação H₂/CO bastante elevada, o que pode ser interessante em sistemas
2545 que visem apenas a produção de H₂.

2546 Considerando-se a formação de metano, o sistema Fe10A exibiu maior
2547 capacidade de geração desse hidrocarboneto, seguido do sistema bimetálico
2548 Co10Fe20A, cujas atividades podem ser atribuídas à presença de Fe e Co, dois
2549 metais cataliticamente ativos na síntese de Fischer-Tropsch.

2550

2551

2552

2553

2554

2555

2556

2557

2558

2559

2560

2561

2562

2563

2564

2565

2566

2567

2568

2569

2570

2571

2572

2573

2574

2575

2576

2577

2578

2579

3.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 2580
2581
- 2582 [1] M.G. Rosmaninho, Sistemas Redox reversíveis Fe⁰/óxido de ferro para a
2583 produção de hidrogênio, UFMG, Belo Horizonte, 2010.
- 2584 [2] D.L.A. deFaria, S.V. Silva, M.T. deOliveira, Journal of Raman Spectroscopy 28
2585 (1997) 873-878.
- 2586 [3] M. Kollar, A. De Stefanis, H.E. Solt, M.R. Mihalyi, J. Valyon, A.A.G. Tomlinson,
2587 Journal of Molecular Catalysis a-Chemical 333 (2010) 37-45.
- 2588 [4] K.Z. Li, R. Zhang, J.C. Bi, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010)
2589 2722-2726.
- 2590 [5] Y. Cao, Z.Y. Gao, J. Jin, H.C. Zhou, M. Cohron, H.Y. Zhao, H.Y. Liu, W.P. Pan,
2591 Energy & Fuels 22 (2008) 1720-1730.
- 2592 [6] J.P.W. J R Ladebeck, Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and
2593 Applications, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2003.
- 2594 [7] W.C. Conner, J.L. Falconer, Chemical Reviews 95 (1995) 759-788.
- 2595 [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Physics Reports-Review
2596 Section of Physics Letters 409 (2005) 47-99.
- 2597 [9] S.H. Kang, J.W. Bae, J.Y. Cheon, Y.J. Lee, K.S. Ha, K.W. Jun, D.H. Lee, B.W.
2598 Kim, Applied Catalysis B-Environmental 103 (2011) 169-180.
- 2599 [10] A.Y. Khodakov, W. Chu, P. Fongarland, Chemical Reviews 107 (2007) 1692-
2600 1744.
- 2601 [11] L.L. Zhang, L.H. Dong, W.J. Yu, L.J. Liu, Y. Deng, B. Liu, H.Q. Wan, F. Gao,
2602 K.Q. Sun, L. Dong, Journal of Colloid and Interface Science 355 (2011) 464-471.
- 2603 [12] A.K. Dalai, B.H. Davis, Applied Catalysis a-General 348 (2008) 1-15.
- 2604 [13] A.M. Saib, D.J. Moodley, I.M. Ciobica, M.M. Hauman, B.H. Sigwebela, C.J.
2605 Weststrate, J.W. Niemantsverdriet, J. van de Loosdrecht, Catalysis Today 154 (2010)-
2606 271-282.
- 2607 [14] N.E. Tsakoumis, M. Ronning, O. Borg, E. Rytter, A. Holmen, Catalysis Today
2608 154 (2010) 162-182.
- 2609 [15] A.P. Kazin, M.N. Romyantseva, V.E. Prusakov, I.P. Suzdalev, Y.V. Maksimov,
2610 V.K. Imshennik, S.V. Novochikhin, A.M. Gaskov, Inorganic Materials 46 (2010) 1254-
2611 1259.
- 2612
- 2613

Capítulo 4: Produção de gás de síntese a partir do glicerol

2507

RESUMO

2508

2509 Nesse Capítulo, óxidos de ferro suportados em diferentes matrizes foram
2510 estudados como catalisadores nos processos de deposição/oxidação de carbono,
2511 tendo-se o glicerol como substrato.

2512 Para a matriz alumina, além do óxido metálico e do suporte puros, foram
2513 testados sistemas suportados contendo 10, 30 e 50 % em massa de óxido de ferro.
2514 Nas reações com o glicerol, verificou-se um aumento na atividade dos catalisadores
2515 com a adição de metal, com máximo para o sistema Fe30A, que gerou ca. 0,014 mol
2516 de H₂ durante a reação. Durante as reações de oxidação, o sistema Fe100 mostrou-se
2517 mais ativo, promovendo a formação de grandes quantidades de gás de síntese,
2518 entretanto com razão H₂/CO pobre em H₂, 0,72. Outro catalisador que merece
2519 destaque é o Fe30A, capaz de gerar gás de síntese com razão H₂/CO igual a 1,9,
2520 muito próxima da requerida para a síntese de Fischer-Tropsch (2,0).

2521 Os catalisadores suportados em bentonita contendo 10 e 30% de óxido de ferro
2522 configuraram-se como os menos ativos nas reações envolvendo glicerol. Dentre os
2523 sistemas investigados tanto no processo de deposição quanto no de oxidação do
2524 carbono, o material Fe30B destacou-se como o mais ativo, levando à formação de
2525 0,007 mol de H₂ durante a reação com o glicerol e à geração de uma mistura de H₂ e
2526 CO com elevada relação entre esses gases, 3,8.

2527 Foram também preparados catalisadores suportados em MCM-41 contendo 10
2528 e 30% do óxido metálico. Além desses, um material contendo ferro substituindo o
2529 silício na estrutura do silicato também foi preparado. Durante as reações com o
2530 glicerol, esse último catalisador mostrou-se mais ativo na geração de H₂, ao passo que
2531 o suporte promoveu formação de maior quantidade total de carbono depositado. Na
2532 etapa da oxidação, destacam-se os catalisadores suportados, especialmente o
2533 material Fe30MCM, capaz de produzir cerca de 4 mmol de H₂ e a mesma quantidade
2534 de CO.

2535 Para todos os materiais investigados verificou-se, durante a oxidação, a
2536 formação de hidrocarbonetos, tal como metano, formados, principalmente, via síntese
2537 de Fischer-Tropsch, uma vez que ocorrem conjuntamente com o gás de síntese.
2538 Nesse sentido, merecem destaque os catalisadores Fe10MCM e Fe100, que levaram
2539 à formação de ca. 1 mmol desse gás.

2540

2541 O Capítulo 3 contemplou a utilização de catalisadores baseados em Fe, Co e
 2542 Ni, bem como a combinação desses metais, em reações de deposição/oxidação de
 2543 carbono a partir do metano. Foi possível constatar que os sistemas baseados em Fe
 2544 mostraram-se mais promissores na geração de gás de síntese e hidrocarbonetos,
 2545 quando comparados aos demais catalisadores testados. Dessa forma, para as
 2546 reações utilizando o glicerol, escolheu-se trabalhar com esse metal, variando-se a
 2547 composição do suporte dos catalisadores. Primeiramente, serão mostrados os
 2548 resultados obtidos para os catalisadores de Fe suportados em alumina, cujas síntese e
 2549 caracterização estão mostradas no Capítulo 3. Na sequência, experimentos
 2550 envolvendo catalisadores suportados em bentonita ativada e MCM-41 serão
 2551 apresentados.

2552

2553 **4.1. CATALISADORES BASEADOS EM Fe SUPORTADOS EM ALUMINA**

2554

2555 4.1.1. Reações de deposição de carbono

2556

2557 Os catalisadores à base de Fe depositados sobre alumina foram utilizados nas
 2558 reações de decomposição de glicerol à temperatura programada. Um padrão de
 2559 alumina também foi testado nessas reações. Durante o aquecimento, várias reações
 2560 envolvendo o glicerol poderão acontecer, estando sua ocorrência diretamente
 2561 relacionada à temperatura do sistema. Segundo Sutton *et al* [1], as reações primárias
 2562 nesse processo são dadas por:

2563

2564 Reforma à vapor: $2\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 5\text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 9\text{H}_2(\text{g})$ **Equação 4.1**

2565 Decomposição: $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{CO}(\text{g}) + 4\text{H}_2(\text{g})$ **Equação 4.2**

2566 Reação de gás d'água: $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ **Equação 4.3**

2567

2568 Baixas pressões e elevadas razões H_2O /glicerol favorecem a produção de H_2 ,
 2569 uma vez que levam à ocorrência da reação de gás d'água (Equação 4.3). Altas
 2570 temperaturas promovem a reação inversa da mostrada na Equação 4.3, levando à um
 2571 aumento na seletividade do CO.

2572 Outra reação comumente observada nesse processo é a reação de metanação
 2573 que leva à formação de metano e é favorecida por elevadas pressões. Seu rendimento
 2574 diminui com o aumento da temperatura e da razão água/glicerol [2].

2575

2576 $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ **Equação 4.4**

2577

2578 A formação de carbono na superfície dos catalisadores é bastante comum,
 2579 conforme mostrado nas equações 4.5-4.8.

2580



2585

2586 As Equações 4.5 e 4.6 representam a decomposição de CO e CH₄, enquanto
 2587 que as Equações 4.7 e 4.8 denotam reações entre CO e CO₂ com H₂. O rendimento
 2588 de H₂ é máximo em temperaturas acima de 627 °C e razão molar H₂O/glicerol igual a
 2589 9. Nessas condições, a formação de CH₄ é desfavorável e a produção de depósitos de
 2590 carbono é termodinamicamente inibida [3, 4].

2591 Nesse trabalho, a quantidade de glicerol consumida foi indiretamente
 2592 monitorada a partir da quantidade de H₂ produzido. Além desse produto, também foi
 2593 medida a formação de CO e CH₄. A Figura 4.1 mostra o perfil de produção de H₂ em
 2594 função da temperatura (a), bem como a quantidade desse gás gerada durante o
 2595 processo (b).

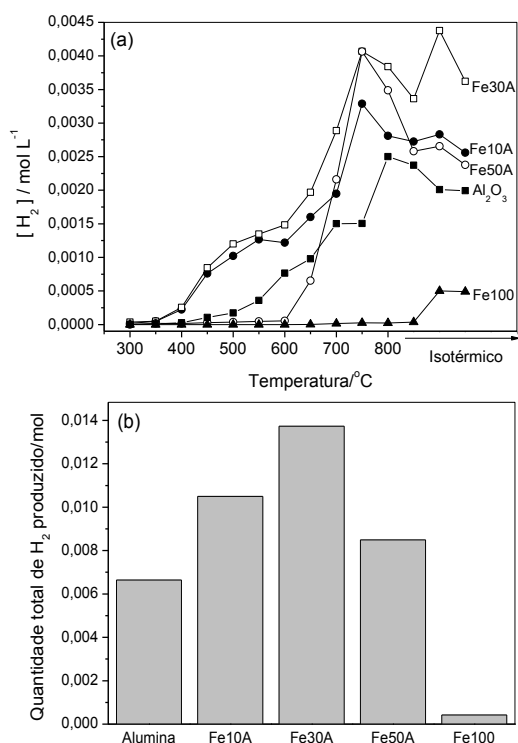


Figura 4.1. (a) Perfis de produção de H₂ em função da temperatura e (b) quantidade desse gás produzida para os catalisadores baseados em Fe suportados em alumina.

É possível observar, através da Figura 4.1(a), que a alumina, utilizada como suporte nos catalisadores, mostrou-se capaz de reagir com o glicerol. Este fato pode ser justificado pela acidez do suporte, uma vez que essa é uma propriedade interessante para a ocorrência dessas reações. A alumina apresentou capacidade de formação de H₂ de aproximadamente 2 mmol/L a 800 °C. Comparando-se os sistemas à base de Fe, constatou-se que o material não suportado, Fe100, promoveu a formação de pequena quantidade de H₂, evidenciando o importante papel do suporte nesses catalisadores.

2596 Considerando-se a temperatura inicial de produção de H₂, notou-se que a
2597 mesma aumenta com o acréscimo de metal no catalisador, sendo os materiais Fe10A
2598 e Fe30A os que apresentaram menor temperatura inicial, ca 400 °C.

2599 A atividade dos catalisadores na geração de H₂ pode ser observada na Figura
2600 4.1. (b). Verifica-se um aumento gradativo nessa atividade à medida que se adiciona
2601 metal ao sistema, atingindo um máximo no sistema Fe30A, que se configurou como o
2602 mais ativo, gerando ca 0,014 mol de H₂ durante a reação. Os materiais Fe50A e Fe100
2603 demonstraram-se pouco ativos, sendo capazes de levar à formação de pequenas
2604 quantidades desse gás.

2605 Além dos produtos gasosos, as reações de decomposição do glicerol levaram à
2606 formação de depósito de carbono na superfície dos catalisadores. Nesse trabalho, os
2607 catalisadores recobertos por carbono são chamados compósitos Fe/C. Esses
2608 compósitos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de
2609 raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e análise térmica.

2610

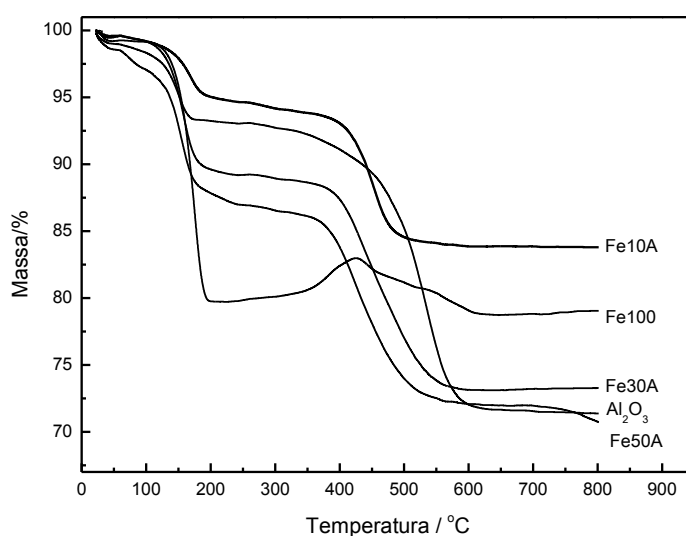
2611 4.1.2. Caracterização dos compósitos Fe/C

2612

- 2613 • **Termogravimetria**

2614

2615 Os compósitos Fe/C formados nas reações de decomposição do glicerol (Etapa
2616 1) foram caracterizados por termogravimetria, em atmosfera de ar. As curvas TG
2617 obtidas estão mostradas na Figura 4.2.



2618

2619 **Figura 4.2.** Curvas TG, em ar, para os compósitos M/C formados a partir dos catalisadores à
2620 base de Fe suportados em alumina.

2621 PODE-SE notar, para todos os sistemas estudados, um primeiro evento
 2622 acompanhado de perda de massa ocorrido entre 100 e 200 °C, que pode estar
 2623 relacionado à queima de um material carbonáceo oligomerizado instável formado
 2624 durante o resfriamento do sistema. Apesar de se interromper a injeção de glicerol a
 2625 800 °C, o sistema é resfriado em atmosfera de N₂, que pode arrastar para dentro do
 2626 reator vestígios de glicerol contidos na linha, levando à formação de oligômeros na
 2627 superfície dos catalisadores. Entre 400 e 600 °C, constatou-se uma nova perda de
 2628 massa, atribuída à queima do carbono mais estável depositado com a decomposição
 2629 do glicerol. Para o material não suportado, Fe100, observou-se um ganho de massa
 2630 entre 350 e 450 °C devido à oxidação de fases mais reduzidas de ferro formadas
 2631 durante a reação com o glicerol. A Tabela 4.1 relaciona os teores de material
 2632 oligomerizado (200 °C) e carbono depositado (350-450 °C).

2633

2634 **Tabela 4.1.** Teores de material carbonáceo oligomerizado e carbono depositado nos
 2635 catalisadores investigados

Catalisador	Teor de material carbonáceo oligomerizado/%	Teor de C depositado/%
Alumina	9,8	19,9
Fe10A	5,4	9,2
Fe30A	11,8	16,6
Fe50A	9,2	14,2
Fe100	21,4	5,2

2636

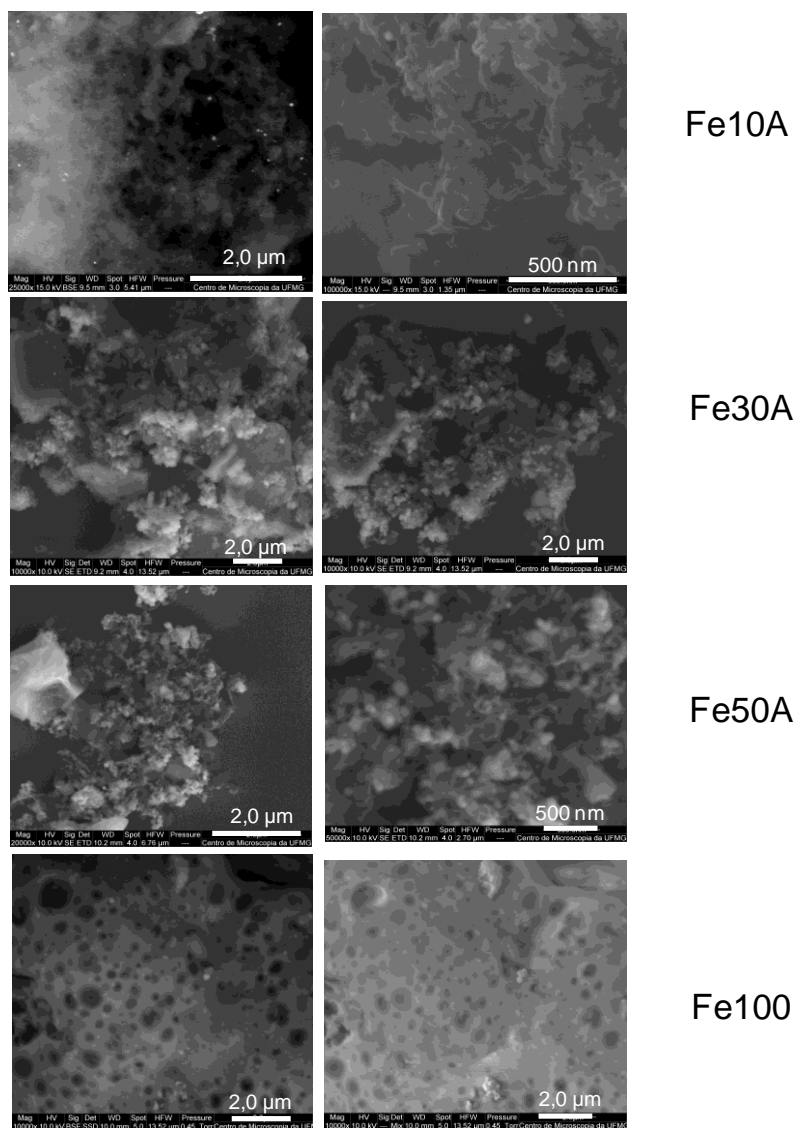
2637 É possível perceber que o material Fe100 promoveu a formação de maior
 2638 quantidade de massa oligomerizada, enquanto que a alumina promoveu deposição de
 2639 grande quantidade de C, ca 20%. Considerando-se o teor total de carbono formado,
 2640 ou seja, levando-se em conta tanto a formação da massa carbonácea oligomerizada
 2641 quanto do C depositado, verifica-se que os sistemas mais ativos foram a alumina e o
 2642 material Fe30A.

2643

2644 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2645

2646 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Fe/C
 2647 obtidos a partir dos catalisadores à base de Fe estão mostradas na Figura 4.3.



2648

2649 **Figura 4.3.** Imagens de MEV para os compósitos Fe/C obtidos a partir da reação entre glicerol
 2650 e os catalisadores de ferro suportados em alumina.

2651

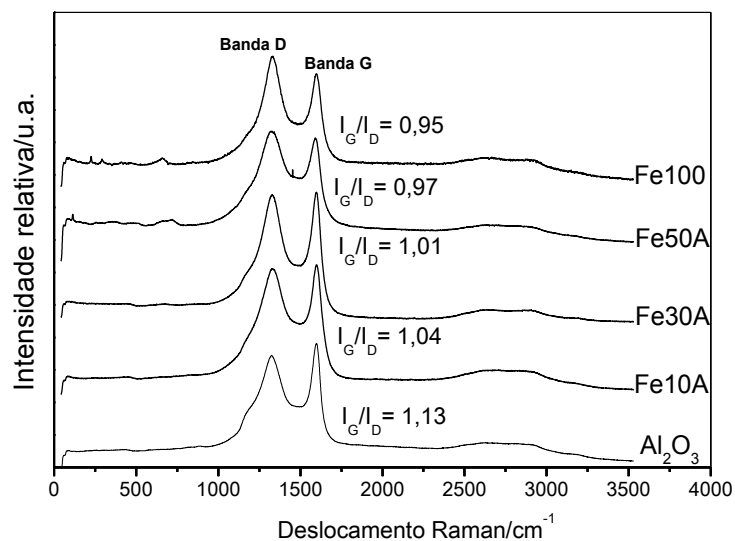
2652 As imagens de MEV para os sistemas suportados mostraram a formação de C
 2653 estruturado principalmente na forma de filamentos, destacando-se o sistema Fe50A. O
 2654 material não suportado, Fe100, promoveu a deposição de formas diferentes de
 2655 carbono, cuja morfologia sugere a formação de um material extremamente poroso.
 2656 Além disso, imagens obtidas por elétrons retroespalhados (Fe10A) permitiram verificar
 2657 a presença de partículas metálicas encapsuladas por carbono.

2658

2659 • ***Spectroscopia Raman***

2660

2661 Os espectros Raman obtidos para os compósitos Fe/C formados estão
 2662 mostrados na Figura 4.4.



2663

2664 **Figura 4.4.** Espectros Raman para os compósitos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
 2665 base de Fe suportados em alumina.

2666

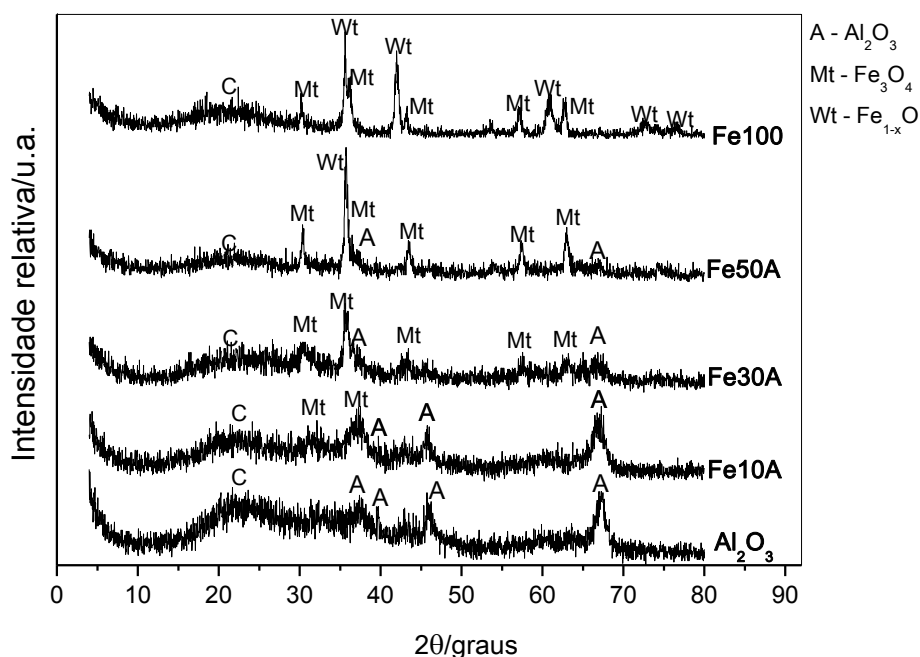
2667 Através da Figura 4.4 é possível identificar sinais típicos referentes a materiais
 2668 contendo carbono. Além disso, pôde-se calcular a relação entre as intensidades das
 2669 bandas G e D, ou seja, os índices I_G/I_D . É possível constatar que à medida que se
 2670 aumenta o teor de óxido metálico no catalisador esse índice diminui, sugerindo a
 2671 formação de estruturas carbonáceas menos organizadas. Esses resultados
 2672 corroboram os dados anteriormente observados nas imagens de MEV, que mostraram
 2673 formação de carbono com estrutura filamentosa para os catalisadores suportados.

2674

2675 • **Difração de Raios-X**

2676

2677 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C formados estão
 2678 mostrados na Figura 4.5.



2679

2680 **Figura 4.5.** Difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C.

2681

2682 Os difratogramas de raios-X (DRX) mostrados na Figura 4.5 exibem, para
 2683 todos os compósitos Fe/C, a presença majoritária das fases magnetita, Fe_3O_4 , e
 2684 wüstita, Fe_{1-x}O . Esses resultados mostram que a reação entre o óxido de ferro
 2685 presente nos catalisadores e o glicerol leva apenas à redução parcial do metal. Além
 2686 disso, observa-se o aparecimento de um pico largo, em 2θ igual a $26,5^\circ$, relativo à
 2687 formação de carbono gráfico. Como a DRX pode apresentar ambiguidade em
 2688 algumas fases de ferro, a espectroscopia Mössbauer apresenta-se como uma
 2689 importante técnica devido à sua especificidade na identificação desses óxidos. Dessa
 2690 forma, a seguir apresentam-se os dados referentes ao estudo pela técnica Mössbauer.

2691 Pode-se, ainda, notar uma diminuição na intensidade do sinal referente à
 2692 alumina com o aumento do teor de metal no catalisador.

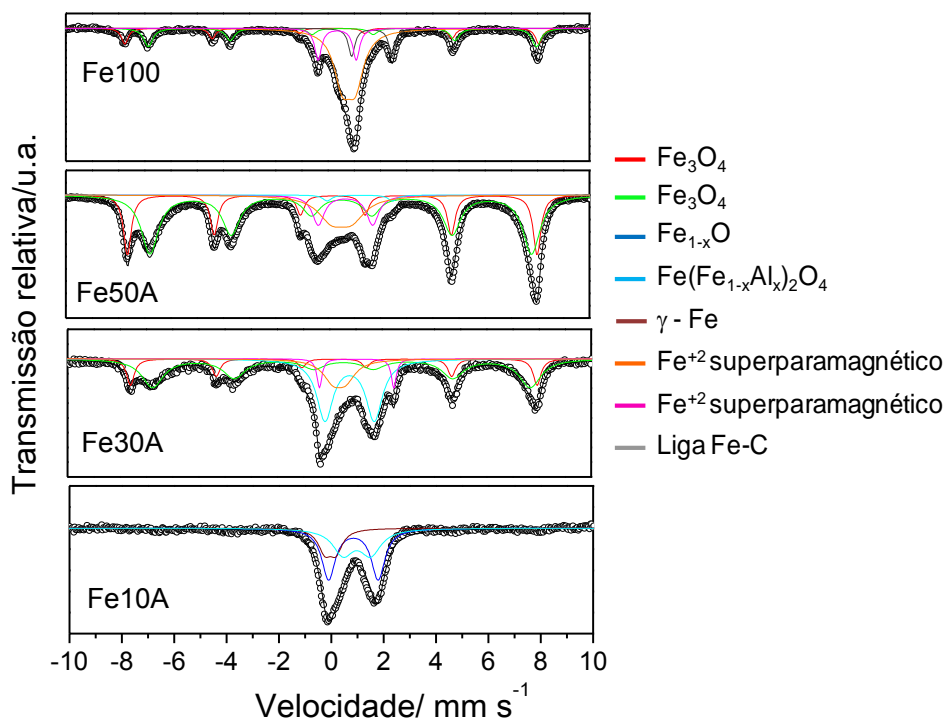
2693

2694 • **Espectroscopia Mössbauer**

2695

2696 Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os
 2697 compósitos Fe/C estão mostrados na Figura 4.6.

2698



2699

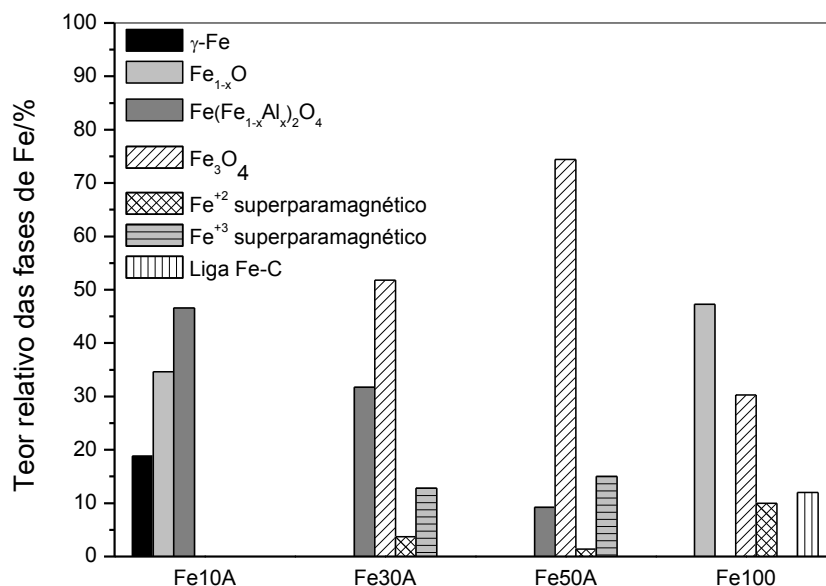
2700

2701 **Figura 4.6.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compósitos Fe/C
 2702 formados na reação com o glicerol.

2703

2704 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C estão mostrados na
 2705 Tabela A9 no Anexo I. Esses parâmetros identificam as diferentes fases de ferro
 2706 formadas. Por exemplo, para a fase wüstita, a partir de valores obtidos com o ajuste,
 2707 puderam-se identificar os valores de deslocamento isomérico ($\delta=1,05$) e deslocamento
 2708 quadrupolar ($\Delta=1,08$) que, segundo dados tabelados, identifica esse óxido. Além
 2709 disso, a quantidade relativa de cada espécie formada pode ser estimada pela área
 2710 relativa do pico ajustado (Figura 4.7).

2711



2712

2713 **Figura 4.7.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para os
2714 compósitos Fe/C formados.

2715

2716 É possível identificar, através da Figura 4.7, a formação da fase aluminato de
2717 ferro, $Fe(Fe_{1-x}Al_x)_2O_4$, nos sistemas suportados, observando-se uma diminuição no teor
2718 dessa fase de 47% para 9% com o aumento do teor de óxido metálico. Além disso,
2719 constatou-se a presença de fases reduzidas de Fe como $Fe_{1-x}O$ e Fe_3O_4 , formadas
2720 durante a reação dos materiais desenvolvidos com o glicerol. As fases Fe^{+2} e Fe^{+3}
2721 superparamagnéticos em sítios octaédricos sugerem a formação de magnetitas com
2722 pequeno tamanho de partícula.

2723

2724 Constata-se ainda que o aumento do teor metálico no catalisador leva à
2725 formação de fases de ferro mais complexas, inclusive favorecendo a interação entre o
2726 carbono e o ferro, verificada pela presença da fase Fe-C. As espécies de ferro
2727 formadas parecem influenciar diretamente no tipo de carbono depositado, confirmando
2728 os dados obtidos pela espectroscopia Raman.

2728

2729 4.1.3. Oxidação a temperaturas programadas

2730

2731 A segunda etapa do processo estudado envolve a oxidação, pela reação com
2732 água, dos compósitos Fe/C obtidos. Conforme observado no Capítulo 3, a quantidade
2733 de H_2O inserida no reator durante a etapa de oxidação não foi suficiente para
2734 promover a conversão de todo o carbono depositado. Portanto, nas reações
2735 envolvendo o glicerol como fonte de carbono, a inserção de água no sistema reacional
2736 foi alterada, sendo feita com o auxílio de um injetor automático, conforme mostrado no

2737 Capítulo 2. Dessa forma, pretende-se promover a entrada de maior quantidade de
 2738 água, a fim de se garantir a oxidação total do carbono.

2739 Observou-se a formação de uma mistura de CO e H₂, conhecida como gás de
 2740 síntese, obtida como produto da oxidação, tanto do metal reduzido como do carbono
 2741 depositado. Os perfis de formação desses compostos em função da temperatura estão
 2742 mostrados na Figura 4.8. Além disso, também foi verificada a formação de metano
 2743 durante a oxidação.

2744

2745

2746

2747

2748

2749

2750

2751

2752

2753

2754

2755

2756

2757

2758

2759

2760

2761

2762

2763

2764

2765

2766

2767

2768

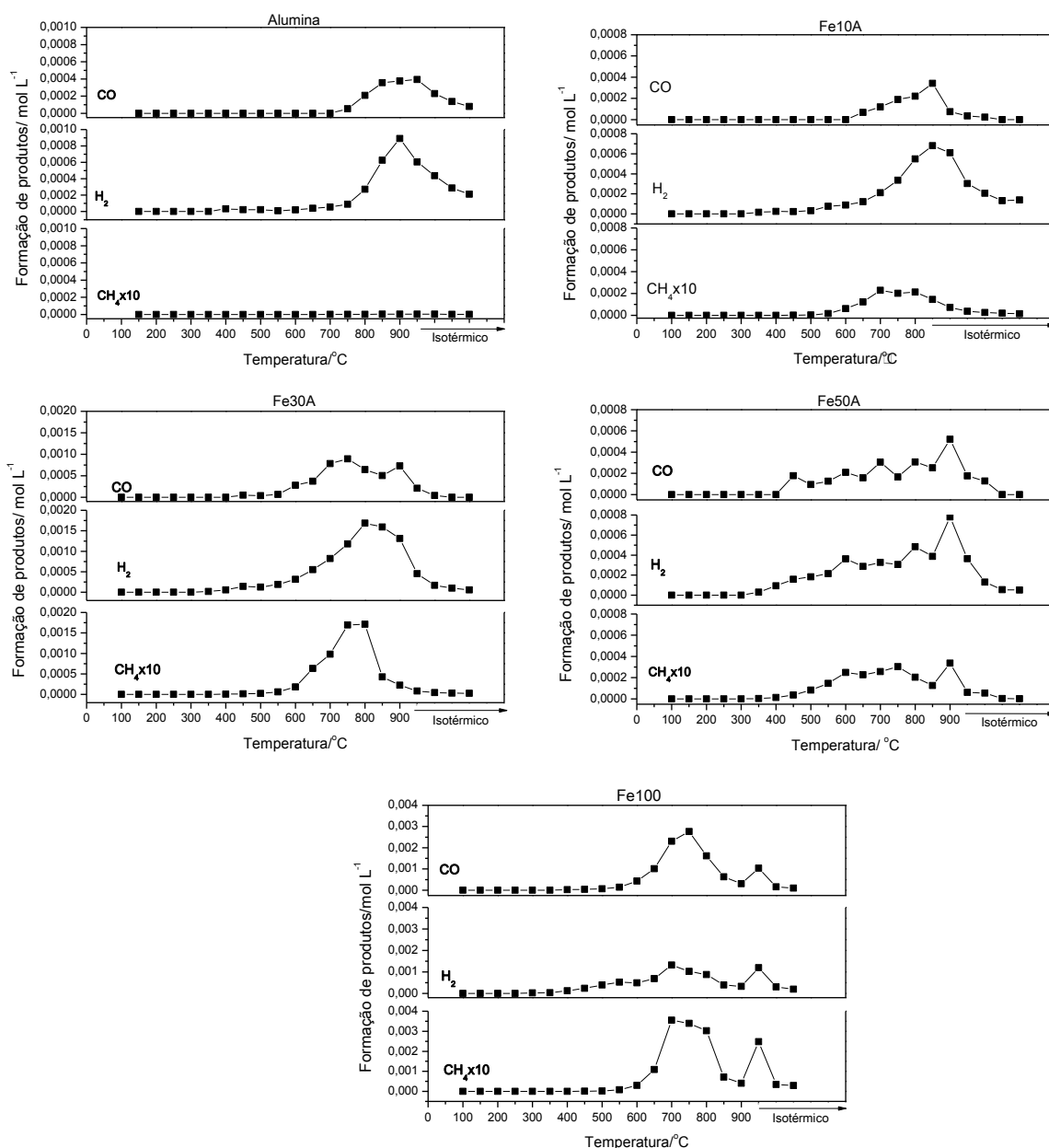
2769

2770

2771

2772

2773



2769 **Figura 4.8.** Produção de gás de síntese durante a oxidação com H₂O dos compostos Fe/C.

2771 A alumina e o catalisador com menor teor de óxido metálico, Fe10A, exibiram
 2772 comportamentos semelhantes durante a oxidação, produzindo CO e H₂ na mesma
 2773 faixa de temperatura.

2774 Em ambos os casos, o gás de síntese foi gerado a partir de 750 °C, com
2775 máxima produção desse gás a 900 °C. Considerando-se o metano, observou-se que o
2776 material Fe10A exibiu formação desse gás, enquanto que o sistema não metálico
2777 (alumina) não foi capaz de fazê-lo, evidenciando o papel catalítico do metal na
2778 geração de hidrocarbonetos.

2779 O sistema Fe30A mostrou-se mais ativo que a alumina e o catalisador Fe10A,
2780 iniciando a produção de gás de síntese e metano a temperaturas relativamente mais
2781 baixas, 550 °C. O material Fe50A, por sua vez, levou à formação de quantidades
2782 menores de CO e H₂, entretanto em temperaturas ainda menores, a partir de 450 °C.

2783 Considerando-se o catalisador não suportado, Fe100, pode-se perceber que o
2784 mesmo exibiu dois sinais de formação de produtos, o primeiro com máximo em 750 °C
2785 e o segundo em 900 °C. A presença dos dois sinais indica a formação de duas formas
2786 distintas de carbono nesse material. As estruturas menos organizadas, capazes de
2787 oxidar em temperaturas mais baixas, correspondem ao material carbonáceo
2788 oligomerizado e as mais organizadas, ao carbono mais estável depositado na
2789 superfície do material. É possível perceber ainda, para esse sistema, que a
2790 intensidade dos sinais está intimamente ligada com a quantidade de cada uma das
2791 formas de carbono presentes, conforme mostrado nos experimentos de análise
2792 térmica (Tabela 4.1).

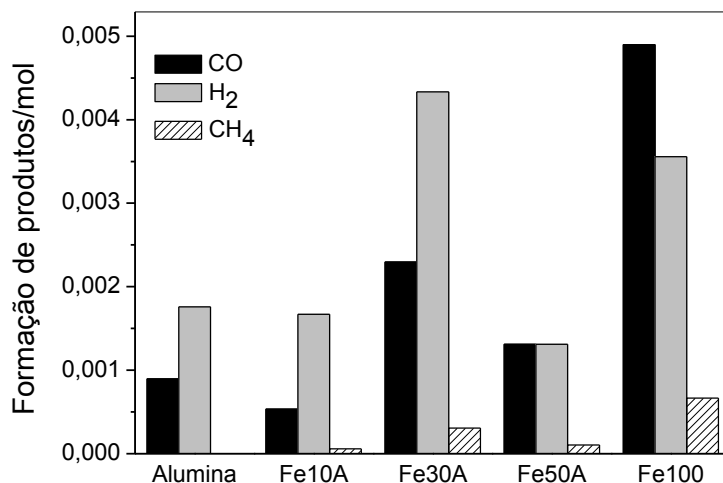
2793 Nos catalisadores baseados em Fe, nota-se que a geração de metano ocorre
2794 conjuntamente com a produção de gás de síntese, sinalizando a ocorrência da síntese
2795 de Fischer-Tropsch nesses sistemas. Novamente, destaca-se o papel catalítico do Fe
2796 nessas reações, uma vez que o suporte não levou à formação do hidrocarboneto.

2797 A Figura 4.9 relaciona os catalisadores investigados com quantidade total de
2798 produtos formados durante a etapa de oxidação.

2799

2800

2801



2802

2803 **Figura 4.9.** Quantidade total de produtos formados, em mol, durante a oxidação para os
2804 sistemas investigados.

2805

2806 É possível perceber, através da Figura 4.9, que os materiais alumina e Fe10A,
2807 conforme mostrado anteriormente, formaram gás de síntese com características muito
2808 parecidas, sendo esses sistemas diferenciados pela capacidade do catalisador
2809 baseado em Fe de gerar metano.

2810 O sistema Fe30A configurou-se como um dos mais ativos na geração de gás
2811 de síntese, produzindo uma mistura com razão H₂/CO de 1,9, muito próxima da
2812 requerida para a realização da síntese de Fischer-Tropsch (H₂/CO= 2). Outro material
2813 que se destacou na geração de gás de síntese foi o Fe100, responsável pela formação
2814 desse gás com razão H₂/CO correspondente a 0,72, uma mistura muito pobre em H₂ e
2815 não ideal para conversão em combustível.

2816 No tocante à produção de CH₄, observou-se que os materiais à base de Fe
2817 foram capazes de promover sua formação, destacando o sistema Fe100, por conter
2818 mais quantidade de partículas metálicas disponíveis para a catálise.

2819

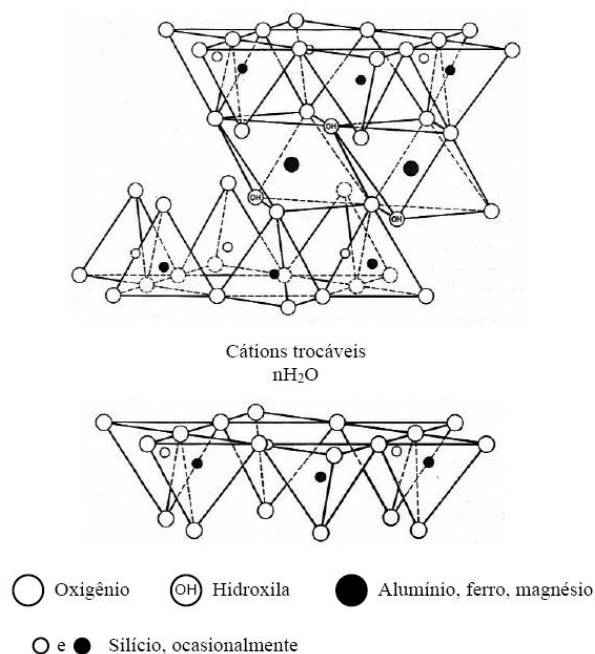
2820 4.2. CATALISADORES BASEADOS EM Fe SUPORTADOS EM 2821 BENTONITA

2822

2823 Catalisadores baseados em ferro suportados em bentonita foram sintetizados a
2824 fim de se investigar os efeitos do suporte na dispersão metálica e no papel catalítico
2825 desse metal. Além disso, hematita sintética pura e o suporte (bentonita calcinada-BC)
2826 foram utilizados nesse estudo com fins comparativos.

2827 A bentonita é um aluminossilicato de estrutura lamelar formado por camadas
2828 de silício tetraédrico (tetracoordenado) e de alumínio octaédrico (hexacoordenado). Os
2829 vértices dos grupos tetraédricos e octaédricos são compostos por átomos ou íons
2830 oxigênio e por íons hidroxila, que estão ao redor de pequenos cátions, principalmente
2831 Si^{4+} e Al^{3+} nos grupos tetraédricos e Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} nos grupos octaédricos. A
2832 Figura 4.10 mostra uma representação esquemática de um filossilicato com estrutura
2833 2:1, ou seja, duas camadas tetraédricas de silício intercaladas por uma lamela
2834 octaédrica de alumínio [5-7].

2835



2836

2837

2838 **Figura 4.10.** Representação esquemática da estrutura cristalina de um filossilicato 2:1.

2839

2840 4.2.1. Caracterização dos Óxidos Suportados

2841

2842 As amostras de hematita suportada em bentonita foram caracterizadas por
2843 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura.

2844

2845 • **Difração de Raios-X**

2846

2847 A Figura A.9 no Anexo III mostra os difratogramas de raios-X obtidos para as
 2848 amostras de bentonita pura e de óxidos de ferro suportados. Foi possível observar,
 2849 para todas as amostras, picos característicos das fases quartzo e $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ presentes
 2850 na bentonita. Conforme esperado, notou-se uma redução gradual na intensidade
 2851 relativa dessas reflexões em função do aumento do teor de óxido metálico no
 2852 catalisador. Para os sistemas suportados, observou-se a presença de sinais
 2853 relacionados à fase hematita, Fe_2O_3 .

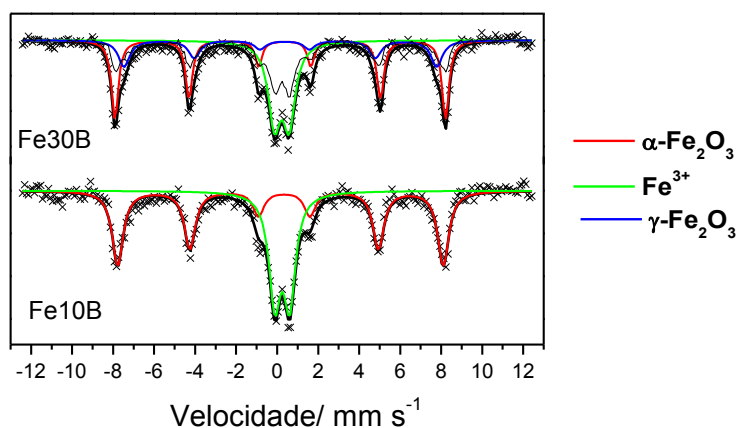
2854 A partir da reflexão em $2\theta = 33,4^\circ$ atribuída à fase hematita e utilizando-se a
 2855 equação de Scherrer, foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos dos
 2856 catalisadores sintetizados. Observou-se que o tamanho dos cristalitos cresce
 2857 ligeiramente com o aumento do teor de hematita suportada, variando de
 2858 aproximadamente 7,1 nm (Fe10B) até cerca de 8,1 nm (Fe30B).

2859

2860 • **Espectroscopia Mössbauer**

2861

2862 Os espectros Mössbauer obtidos para as amostras de óxidos de ferro
 2863 suportados estão mostrados na Figura 4.11.



2864

2865 **Figura 4.11.** Espectros Mössbauer para os catalisadores baseados em Fe suportados em
 2866 bentonita.

2867

2868 Os parâmetros hiperfinos referentes a todos os sistemas desenvolvidos estão
 2869 mostrados na Tabela A10, no Anexo I.

2870 Conforme esperado, os catalisadores baseados em Fe suportados em
 2871 bentonita exibiram, como principal fase de ferro presente, a fase hematita, Fe_2O_3 ,

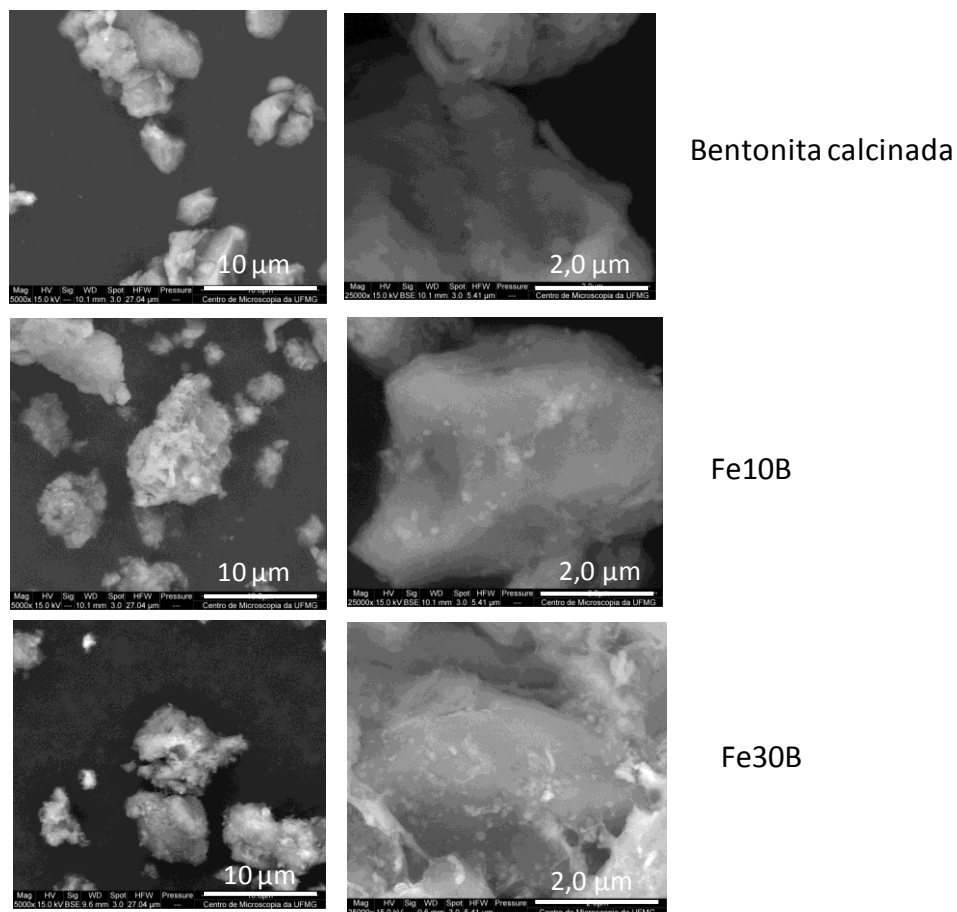
2872 verificando-se ainda a presença das fases Fe^{+3} disperso (referente a alguma fase de
2873 ferro com pequeno tamanho de partícula) e maghemita.

2874

2875 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2876

2877 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de óxidos
2878 de ferro suportados em bentonita e para bentonita calcinada estão mostradas na
2879 Figura 4.12.



2880

2881 **Figura 4.12.** Imagens de microscopia eletrônica de varredura para bentonita calcinada (BC) e
2882 para os catalisadores de ferro suportados em bentonita.

2883

2884 É possível observar, através das imagens obtidas para os sistemas suportados,
2885 partículas metálicas (pontos brilhantes) dispersas sobre a matriz (bentonita). Como
2886 esperado, pode-se também perceber, ainda que sutilmente pelas imagens obtidas,
2887 que a quantidade de partículas espalhadas sobre o suporte é proporcional ao teor de
2888 óxido metálico presente no material.

2889

2890 Uma vez caracterizados, os sistemas baseados em óxidos de ferro suportados
em bentonita foram investigados como catalisadores nos processos de deposição de

2891 carbono a partir do glicerol (Etapa 1) e oxidação, através da H₂O, do compósito
 2892 metal/carbono formado (Etapa 2).

2893 4.2.2. Reações de deposição de carbono

2894

2895 As reações de deposição de carbono foram novamente acompanhadas pela
 2896 quantidade de H₂ produzida. Além desse produto, também foi observada a formação
 2897 de CO e CH₄. A Figura 4.13 mostra o perfil de produção de H₂ em função da
 2898 temperatura (a), bem como a quantidade desse gás gerada durante o processo (b).

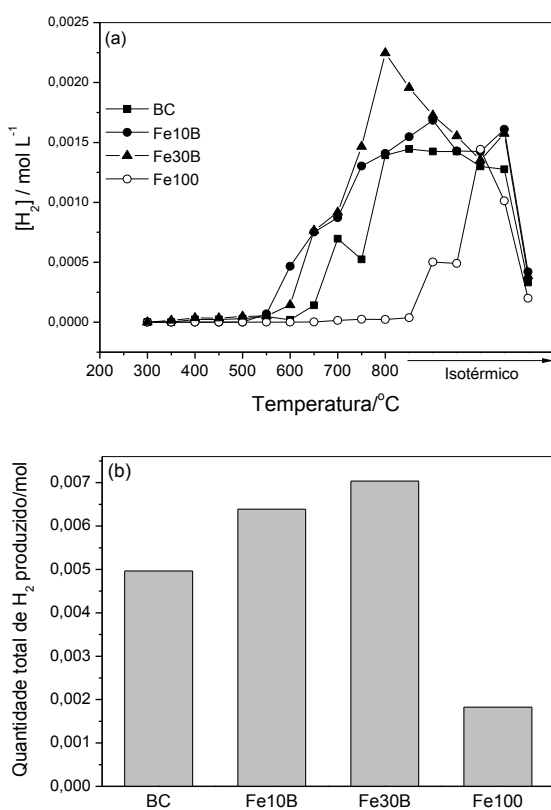


Figura 4.13. (a) Perfis de produção de H₂ em função da temperatura e (b) quantidade desse gás produzido para os catalisadores baseados em Fe.

2899 Além do efeito de abaixamento na temperatura de reação, observa-se o
 2900 importante papel do metal na quantidade total de H₂ produzido. Foi possível constatar
 2901 um aumento nessa quantidade à medida que se adiciona metal ao catalisador,
 2902 destacando-se o sistema Fe30B, que gerou 0,007 mol de H₂.

2903 Além dos produtos gasosos, as reações de decomposição do glicerol levaram à
 2904 formação de compósitos Fe/C, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura,

2905 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e análise
2906 térmica.

2907 4.2.3. Caracterização dos compósitos Fe/C

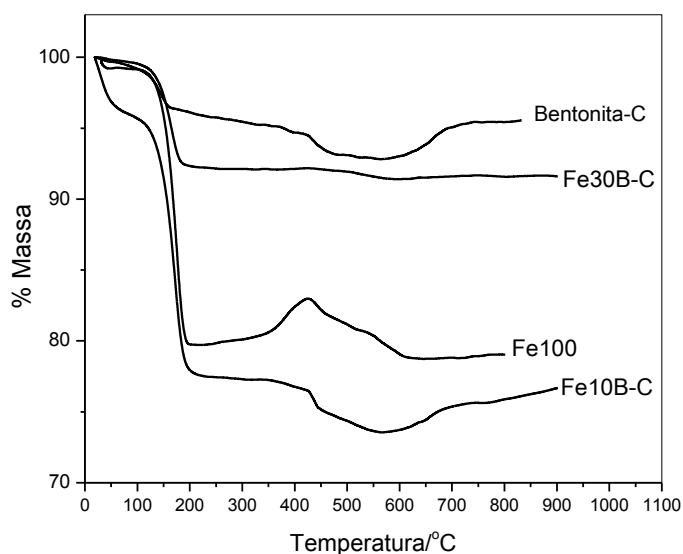
2908

2909 • **Termogravimetria**

2910

2911 Os compósitos Fe/C formados nas reações de decomposição do glicerol (Etapa
2912 1) foram caracterizados por termogravimetria, em atmosfera de ar. As curvas TG
2913 obtidas estão mostradas na Figura 4.14.

2914



2915

2916 **Figura 4.14.** Curvas TG, em ar, para os compósitos M/C formados a partir dos catalisadores à
2917 base de Fe.

2918

2919 Em todos os materiais, observou-se um evento entre 25 e 100 °C relacionado à
2920 perda de H₂O, resultante da desidratação da sílica. Outro evento acompanhado de
2921 perda de massa foi verificado entre 100 e 200 °C e pode ser atribuído à queima de um
2922 material carbonáceo oligomerizado formado durante o resfriamento do sistema
2923 reacional. Para os sistemas bentonita e Fe10B, observou-se uma redução constante
2924 de massa entre 200 e 400 °C, justificada por processos de desidroxilação dos grupos
2925 silanóis superficiais presentes na bentonita [8]. Essa perda não foi observada para o
2926 catalisador contendo maior teor de metal (Fe30B), uma vez que neste material o
2927 elevado teor metálico na superfície provoca substituição dos grupos superficiais. Entre
2928 400 e 600 °C, o carbono depositado durante a reação com o glicerol é queimado,
2929 resultando num evento acompanhado de perda de massa para todos os materiais.
2930 Para o catalisador Fe100, verificou-se um ganho de massa entre 200 e 400 °C,

2931 enquanto que os sistemas bentonita calcinada (BC) e Fe10B apresentaram um evento
 2932 de aumento de massa a partir de 600 °C. O ganho de massa observado à
 2933 temperaturas mais baixas está relacionado à oxidação de fases reduzidas de Fe, tais
 2934 como wüstita e liga Fe-C formadas durante a reação com o glicerol. Temperaturas
 2935 mais altas de oxidação sugerem presença de fases mais oxidadas, como magnetita.
 2936 Resultados de espectroscopia Mössbauer confirmam a presença dessas fases nos
 2937 materiais relacionados.

2938 A Tabela 4.2 relaciona os catalisadores investigados e os teores de material
 2939 oligomerizado e carbono depositado presentes.

2940

2941 **Tabela 4.2.** Teores de material carbonáceo oligomerizado e carbono depositado nos
 2942 catalisadores investigados determinados por termogravimetria

2943

Catalisador	Teor de material carbonáceo oligomerizado/%	Teor de C depositado/%
BC	3,3	2,47
Fe10B	18,6	3,81
Fe30B	7,5	0,68
Fe100	21,4	5,2

2944

2945 É possível perceber que o material Fe100 novamente levou à formação de
 2946 maior quantidade de massa oligomerizada, seguido pelo sistema Fe10B, que
 2947 promoveu deposição de ca. 4% de C e 19% de oligômeros. Considerando-se o teor
 2948 total de carbono formado, o catalisado Fe10B, juntamente com o material Fe100,
 2949 configuraram-se como os mais ativos.

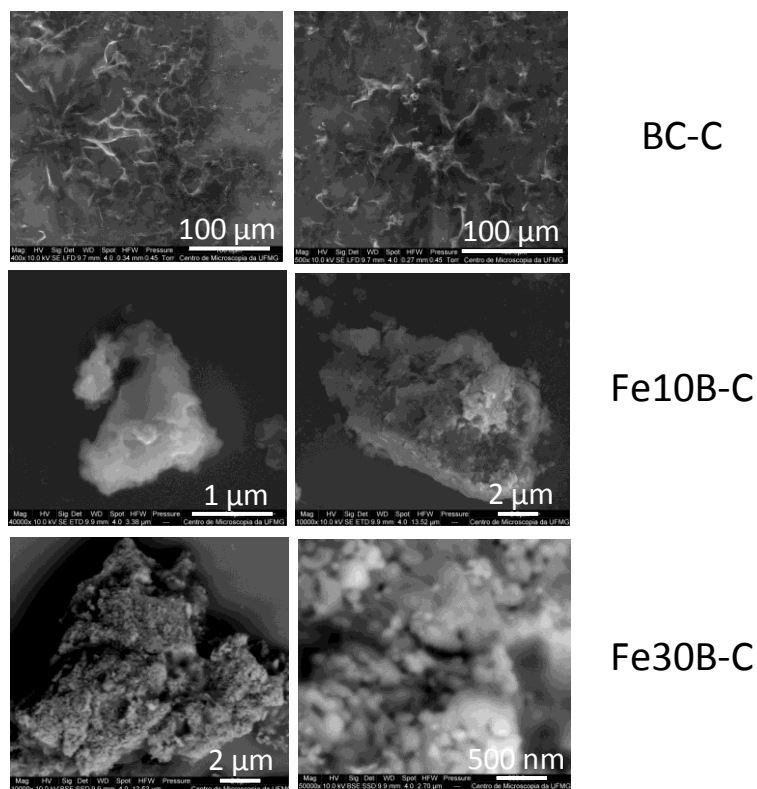
2950

2951 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

2952

2953 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Fe/C
 2954 obtidos a partir dos catalisadores à base de Fe suportados em bentonita estão
 2955 mostradas na Figura 4.15.

2956



2957

2958

2959 **Figura 4.15.** Imagens de MEV para os compósitos Fe/C obtidos a partir da reação entre
2960 glicerol e os catalisadores de ferro suportados em bentonita.

2961

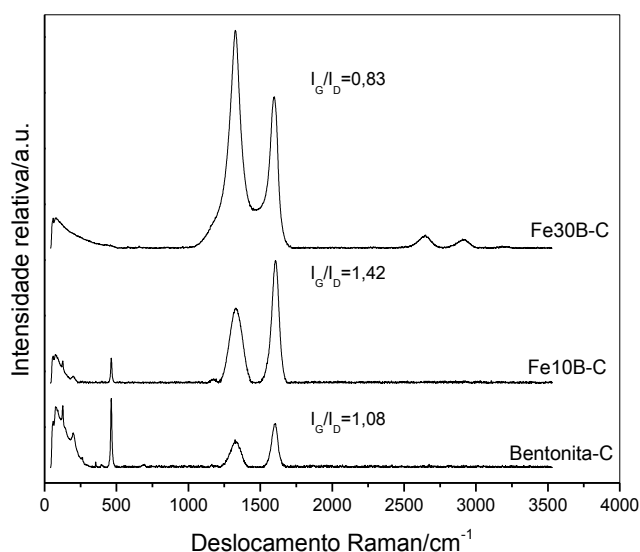
2962 Comparando-se a morfologia dos catalisadores antes e após a reação com
2963 glicerol, é possível perceber mudanças morfológicas marcadas pela presença de
2964 rugosidades superficiais possivelmente decorrentes da deposição de carbono. As
2965 imagens MEV para bentonita calcinada exibiram estruturas filamentosas de carbono,
2966 diferentemente dos sistemas suportados, nos quais não foi possível observar
2967 formação de estruturas carbonáceas organizadas na superfície.

2968

2969 • ***Spectroscopia Raman***

2970

2971 Os espectros Raman obtidos para os compósitos Fe/C estão mostrados na
2972 Figura 4.16.



2973

2974 **Figura 4.16.** Espectros Raman para os compósitos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
 2975 base de Fe suportados em bentonita.

2976

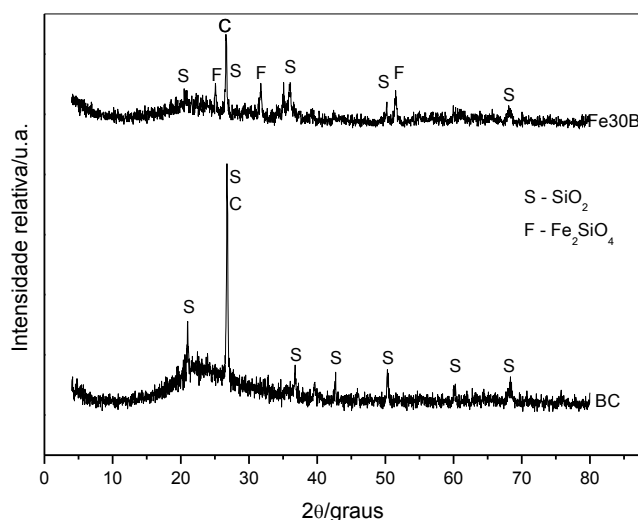
2977 Observam-se, tanto para os sistemas suportados quanto para a bentonita
 2978 calcinada, picos característicos em menores valores de número de onda (abaixo de
 2979 500 cm^{-1}) [9]. Esses sinais podem ser atribuídos aos óxidos de ferro presentes nos
 2980 materiais. Além disso, foi possível calcular a relação entre as intensidades das bandas
 2981 G e D, ou seja, os índices I_G/I_D . É possível constatar que à medida que se aumenta o
 2982 teor de óxido metálico no catalisador esse índice diminui, sugerindo a formação de
 2983 estruturas carbonáceas menos organizadas.

2984

2985 • **Difração de Raios X**

2986

2987 Os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em
 2988 bentonita estão mostrados na Figura 4.17.

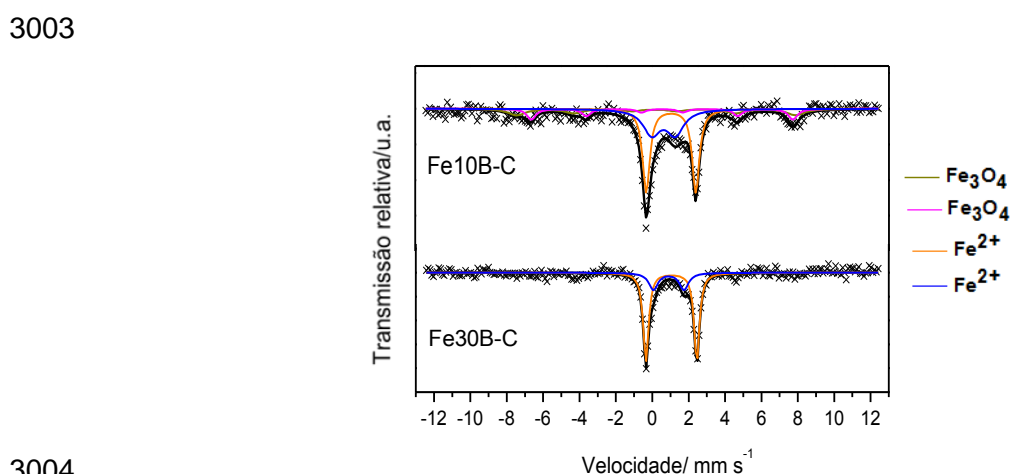


2989
 2990 **Figura 4.17.** Difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em
 2991 bentonita.

2992
 2993 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em
 2994 bentonita apresentam, para todos os sistemas, picos característicos referentes às
 2995 fases sílica, SiO_2 , presente no suporte e carbono grafítico, produzido durante a reação
 2996 com o glicerol. Para o catalisador Fe30B, constata-se a formação da fase faialita,
 2997 Fe_2SiO_4 , resultante da reação do metal com o suporte.

2998
 2999 • **Espectroscopia Mössbauer**

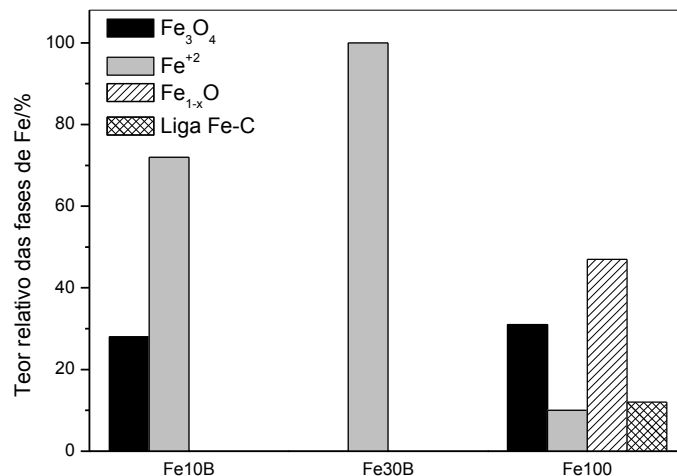
3000
 3001 Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os
 3002 compósitos Fe/C suportados em bentonita estão mostrados na Figura 4.18.



3004
 3005 **Figura 4.18.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compósitos Fe/C
 3006 suportados em bentonita.

3007 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C formados estão
 3008 mostrados na Tabela A11, no Anexo I.

3009 A Figura 4.19 relaciona os compósitos formados com o teor das fases de ferro
 3010 presentes, determinadas por espectroscopia Mössbauer.

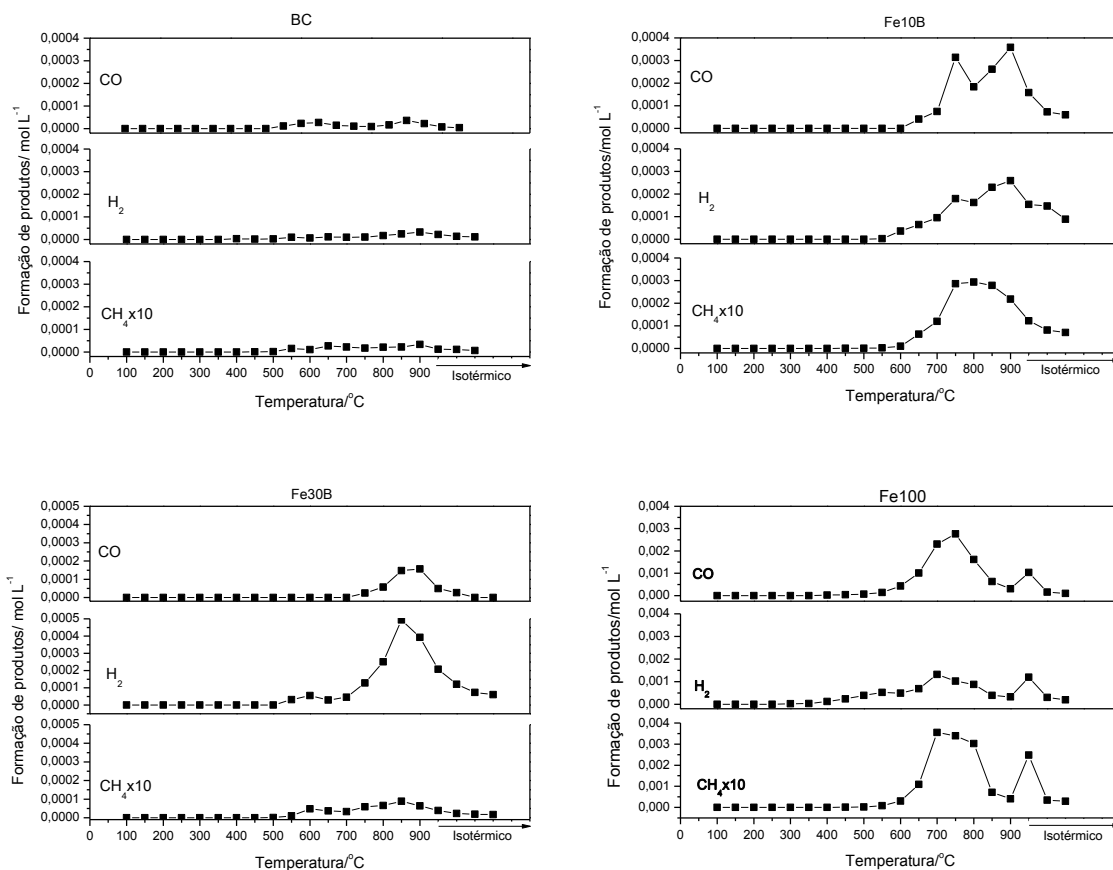


3011 **Figura 4.19.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para os
 3012 compósitos Fe/C suportados em bentonita.
 3013

3014 Assim como mostrado nos difratogramas de raios-X, para os materiais
 3015 suportados (Fe10B e Fe30B), constatou-se a formação da fase Fe⁺², parcialmente na
 3016 forma de silicato de ferro, Fe₂SiO₄, sugerindo a ocorrência de reações entre o metal e
 3017 o suporte. Além disso, para o catalisador contendo menor teor metálico (Fe10B)
 3018 verificou-se a presença de fases reduzidas de Fe, como Fe₃O₄.
 3019

3020
 3021 **4.2.4. Oxidação a temperaturas programadas**
 3022

3023 Os perfis de formação de gás de síntese (CO e H₂) e metano durante a
 3024 oxidação dos compósitos Fe/C suportados em bentonita estão mostrados na Figura
 3025 4.20.



3026

3027

Figura 4.20. Produção de gás de síntese durante a oxidação com H₂O dos compósitos Fe/C suportados em bentonita.

3028

3029

3030

Através da Figura 4.20, pode-se perceber que o suporte (BC) apresenta baixa atividade na formação de gás de síntese e metano durante a oxidação, devido à baixa extensão das reações de formação de carbono nesse material. Nesse catalisador, constataram-se dois máximos de formação de CO, 600 e 900 °C, concomitantemente à produção de H₂.

3035

O material Fe10B, por sua vez, exibiu geração de gás de síntese em duas faixas de temperatura, porém mais elevadas que as anteriores, 750 e 900 °C. A maior temperatura de formação de CO no material suportado reflete a maior organização do carbono formado nesse sistema, conforme anteriormente mostrado no espectro Raman. A maior atividade relativa à formação de produtos nesse catalisador é atribuída à presença de maiores quantidade de carbono total nesse sistema.

3041

O sistema Fe30B mostrou-se mais ativo na produção de CO quando comparado à bentonita, mas com menor atividade que o material Fe10B. Ao considerar-se a formação de H₂, nota-se uma maior atividade do sistema Fe30B, estando a produção desse gás associada à reações de oxidação de fases mais

3042

3043

3044

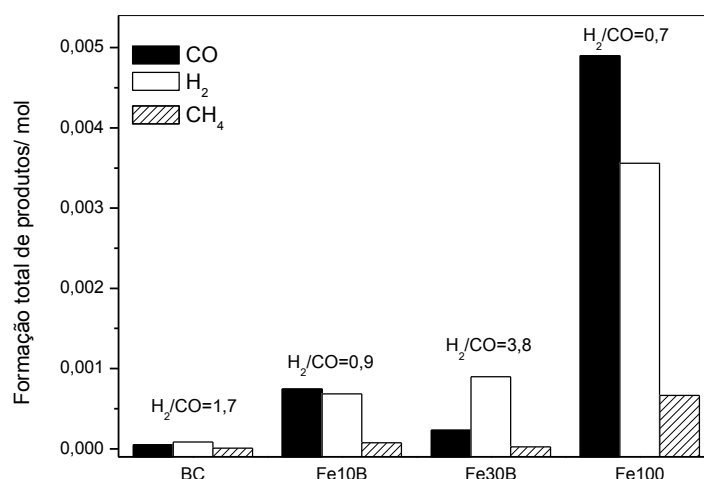
3045 reduzidas de metal formadas durante a reação com o glicerol. O maior teor de metal
 3046 nesse catalisador, associado à menor deposição de carbono justificam o resultado
 3047 observado.

3048 Considerando-se o catalisador não suportado, Fe100, pode-se perceber que o
 3049 mesmo exibiu atividade muito superior à dos materiais suportados, sugerindo que a
 3050 matriz, para esses catalisadores, não promoveu melhorias na atividade do metal.

3051 Nos catalisadores baseados em Fe, nota-se que a geração de metano ocorre
 3052 conjuntamente com a produção de gás de síntese, sinalizando a ocorrência da síntese
 3053 de Fischer-Tropsch nesses sistemas. Observou-se, ainda, que a bentonita calcinada
 3054 foi capaz de produzir hidrocarbonetos durante a oxidação, graças à presença de íons
 3055 Fe na estrutura dessas argilas.

3056 A Figura 4.21 relaciona os catalisadores investigados com a quantidade total
 3057 de produtos formados durante a etapa de oxidação.

3058



3059

3060

3061 **Figura 4.21.** Quantidade total de produtos formados, em mol, durante a oxidação para os
 3062 sistemas suportados em bentonita.

3063

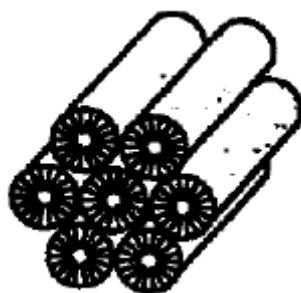
3064 Comparando-se a produção de gás de síntese para os sistemas contendo
 3065 bentonita, é possível perceber que apenas o catalisador BC gerou essa mistura com a
 3066 razão H₂/CO próxima da requerida pela síntese de Fischer-Tropsch. Apesar disso,
 3067 nota-se que este material produz pequenas quantidades desse gás, destacando-se
 3068 como mais ativo, dentre os sistemas baseados nessa argila, o sistema Fe10B, que
 3069 levou à formação de ca. 0,0008 mol de CO e 0,0007 mol de H₂. O sistema Fe30B
 3070 configurou-se como o melhor material para geração de H₂, tendo em vista a grande
 3071 quantidade desse gás formada, aproximadamente 0,001 mol.

3072 No tocante à produção de CH₄, observou-se que os materiais à base de Fe
3073 foram capazes de promover sua formação, destacando o sistema Fe10B. Nota-se,
3074 também, que o suporte foi capaz de produzir esse hidrocarboneto, graças à presença
3075 de íons Fe na estrutura da argila, conforme discutido anteriormente.
3076

4.3. CATALISADORES BASEADOS EM Fe SUPORTADOS EM MCM-41

3078

3079 A MCM-41 é um catalisador baseado em silicato mesoporoso, membro da
3080 família M41S (Mobil 41 Synthesis). De estrutura hexagonal (Figura 4.22), este material
3081 é o membro mais estudado da família M41S devido à sua facilidade de síntese aliada
3082 às características pouco usuais, como canais com tamanhos e forma bem definidos,
3083 elevada área específica (ca. $1400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), estabilidade térmica e hidrotérmica, o que
3084 torna esses sólidos suportes estáveis ou catalisadores potenciais para várias
3085 aplicações [10].



3086

3087 **Figura 4.22.** Estrutura hexagonal da MCM-41 [11].

3088

3089 4.3.1. Caracterização dos Óxidos Suportados

3090

3091 As amostras de hematita suportada em MCM-41 foram caracterizadas por
3092 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer e microscopia eletrônica de varredura.
3093 Os materiais MCM-41 e Fe^{3+} -MCM foram analisados por dessorção de amônia a
3094 temperatura programada.

3095

- 3096 • **Difração de Raios-X**

3097

3098 A Figura A.10 no Anexo III mostra os difratogramas de raios-X obtidos para os
3099 óxidos de ferro suportados em MCM-41. Silicatos mesoporosos da família M41S
3100 apresentam padrões distintos e bastante conhecidos, com picos de difração em $2\theta =$
3101 2° , referente ao arranjo hexagonal da estrutura [12]. A amostra MCM-41 apresentou
3102 uma maior intensidade de sinal de reflexão (1 0 0) se comparada ao material Fe^{3+} -
3103 MCM, sugerindo redução da simetria hexagonal do material mesoporoso devido a
3104 introdução de átomos de ferro na rede cristalina [13]. Além disso, para o sistema Fe^{3+} -
3105 MCM, não foram observados picos característicos de fases de ferro, como hematita,

3106 sugerindo a incorporação desses átomos metálicos na rede do silicato e/ou altamente
 3107 disperso sobre a superfície do material.

3108 Já para os catalisadores de óxidos de ferro suportados em MCM-41, constatou-se
 3109 apenas a presença de picos relativos à fase hematita, Fe_2O_3 , não se verificando
 3110 sinais característicos do silicato mesoporoso. Observou-se, ainda, um aumento da
 3111 intensidade dos sinais relativos à fase de ferro com o acréscimo desse metal no
 3112 catalisador. A partir da reflexão em $2\theta = 33,4^\circ$ atribuída à fase hematita e utilizando-se
 3113 a equação de Scherrer, foram calculados os tamanhos médios dos cristalitos dos
 3114 catalisadores sintetizados. Observou-se que o tamanho dos cristalitos cresce
 3115 ligeiramente com o aumento do teor de hematita suportada, variando de
 3116 aproximadamente 3,5 nm para Fe10MCM para cerca de 4,3 nm para Fe30MCM.

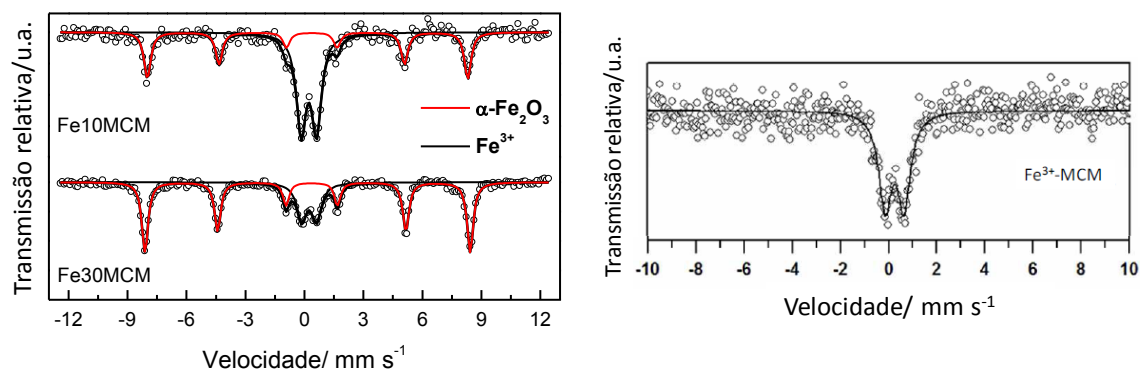
3117

3118 • ***Spectroscopia Mössbauer***

3119

3120 Os espectros Mössbauer obtidos para a amostra Fe^{3+} -MCM e para os óxidos
 3121 de ferro suportados em MCM-41 estão mostrados na Figura 4.23.

3122



3123

3124 **Figura 4.23.** Espectros Mössbauer para os catalisadores baseados em Fe e MCM-41, obtidos
 3125 a temperatura ambiente.

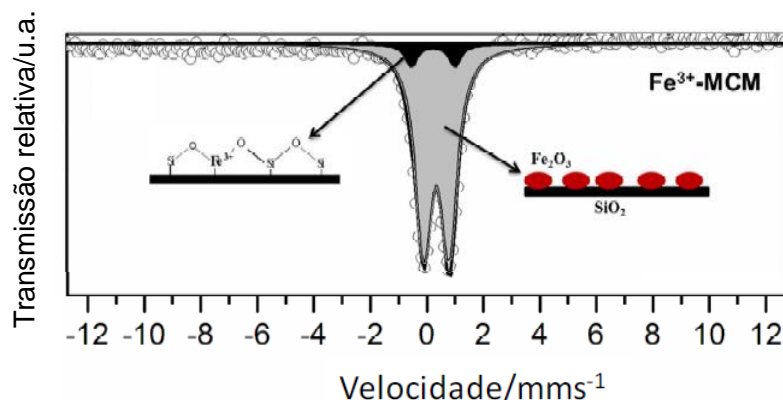
3126

3127 Os parâmetros hiperfinos referentes aos sistemas suportados estão mostrados
 3128 na Tabela A12, no Anexo I.

3129 Conforme esperado, para os catalisadores Fe10MCM e Fe30MCM, a principal
 3130 fase de ferro encontrada foi a hematita, Fe_2O_3 , verificando-se ainda a presença da fase
 3131 Fe^{3+} disperso, que pode ser referente a uma hematita de pequeno tamanho de
 3132 partícula.

3133 Já para o material Fe^{3+} -MCM, apenas um duplete paramagnético foi detectado,
 3134 permitindo-se constatar a formação de um material contendo ferro altamente disperso
 3135 na superfície ou na rede do silicato mesoporoso. Para melhor compreensão da

3136 distribuição dos átomos de ferro no material, medidas Mössbauer foram realizadas à
3137 baixa temperatura, $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Figura 4.24).



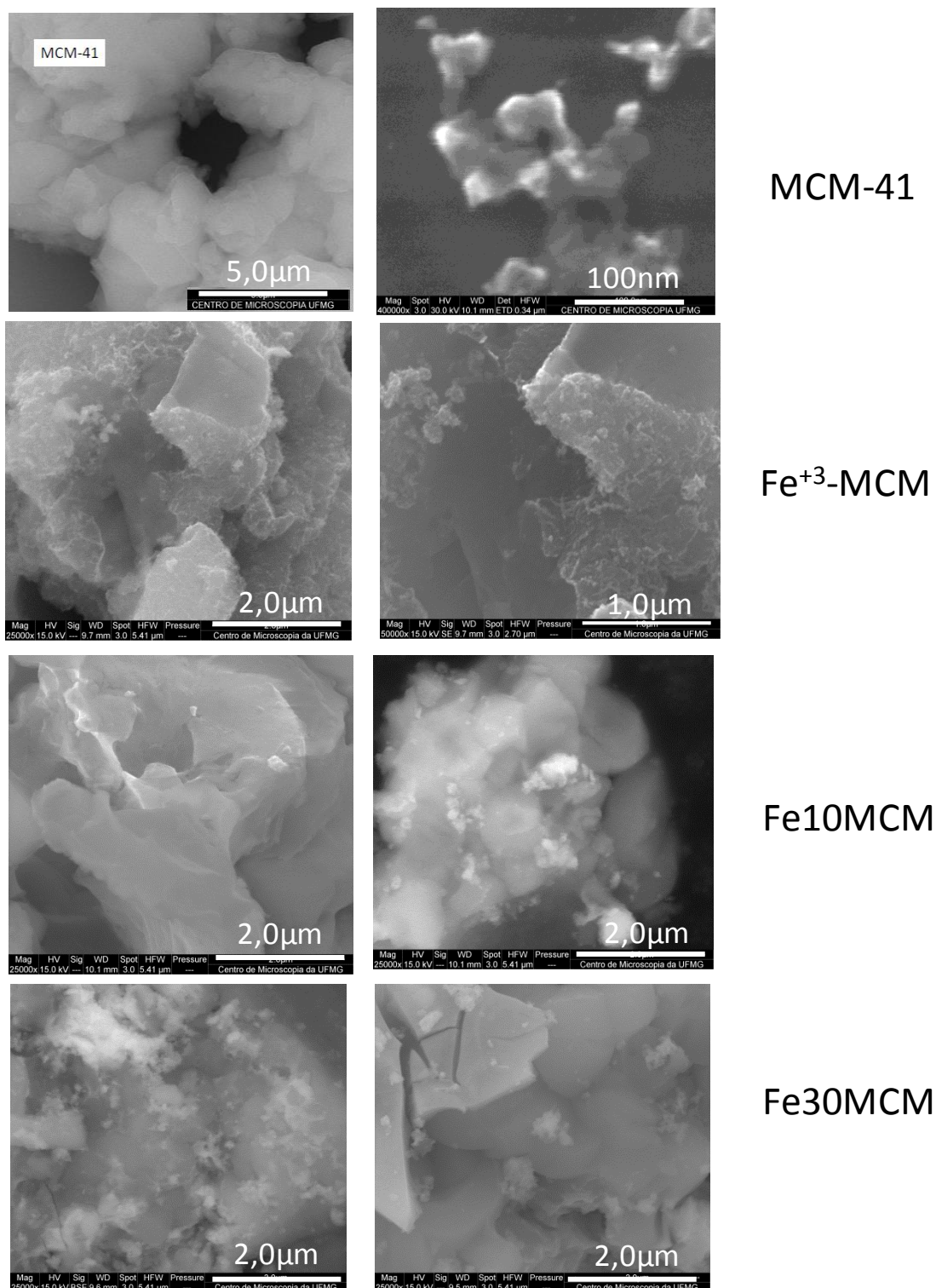
3138
3139 **Figura 4.24.** Espectro Mössbauer a baixa temperatura para o material Fe^{3+} -MCM.

3140
3141 Os parâmetros Mössbauer correspondentes estão mostrados na Tabela A13 no
3142 Anexo I.

3143 O espectro Mössbauer a baixa temperatura para o sistema Fe^{3+} -MCM mostra
3144 dois dupletos com diferentes áreas subespectrais relativas. O mais intenso pode ser
3145 atribuído à presença de hematita nanométrica superparamagnética dispersa sobre a
3146 sílica. O segundo duplete, menos intenso, está relacionado aos íons Fe^{3+} incorporados
3147 isomorficamente na estrutura da sílica substituindo os íons Si^{4+} .

3148 3149 **Microscopia Eletrônica de Varredura**

3150
3151 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os materiais baseados
3152 em MCM-41 e Fe estão mostradas na Figura 4.25.



3153

3154

3155

3156

3157

3158

3159

3160

Figura 4.25. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para MCM-41 e para os catalisadores de ferro suportados.

De uma maneira geral, os materiais são formados por aglomerados de placas irregulares, com tamanhos e formas não específicos. Comparando-se o suporte, MCM-41, com o material contendo ferro na estrutura, Fe^{3+} -MCM, notou-se uma morfologia bastante similar, com a presença de placas sobrepostas e de tamanhos

3161 não uniformes. Para os catalisadores suportados, verifica-se também a presença
3162 dessas placas, entretanto, podendo-se distinguir a formação de partículas superficiais,
3163 atribuídas aos óxidos de ferro.

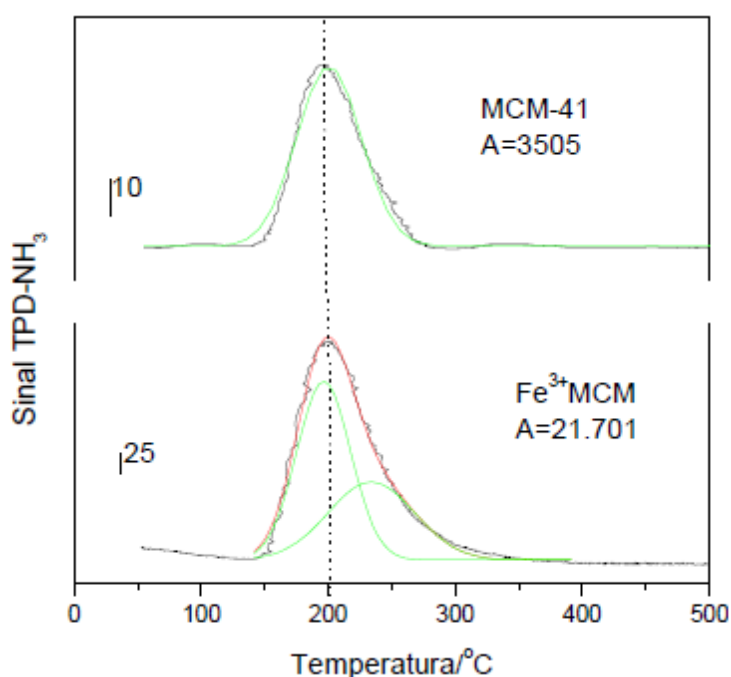
3164

3165 • **Dessorção a temperatura programada (TPD-NH₃)**

3166

3167 O suporte MCM-41 bem como o material contendo ferro, Fe⁺³-MCM, foram
3168 analisados por dessorção à temperatura programada utilizando-se NH₃ como molécula
3169 sonda. Os perfis obtidos estão mostrados na Figura 4.26.

3170



3171

3172 **Figura 4.26.** Perfis TPD-NH₃ para os materiais MCM-41 e Fe⁺³-MCM.

3173

3174 De acordo com perfil TPD para MCM-41, as moléculas de amônia que estavam
3175 adsorvidas na superfície desse catalisador começam a dessorver a partir de 150°C, com
3176 máximo de dessorção a 200 °C. Como a dessorção ocorreu a uma temperatura
3177 relativamente baixa, pode-se dizer que os sítios ácidos são fracos.

3178 O perfil TPD-NH₃ para o material modificado com ferro exibiu, por deconvolução,
3179 dois sinais de dessorção. O primeiro, ocorrido à mesma temperatura anteriormente
3180 verificada para o material MCM-41, mas de maior intensidade, indica uma maior
3181 quantidade de sítios ácidos nesse catalisador. O segundo, centrado em 250 °C, sugere a
3182 formação de sítios com acidez mais elevada. De um modo qualitativo, nota-se que a
3183 inserção de átomos metálicos na rede MCM-41 favorece o aparecimento de sítios ácidos.

3184

3185 Uma vez caracterizados, os sistemas baseados em ferro e MCM-41 foram
 3186 investigados como catalisadores nos processos de deposição de carbono a partir do
 3187 glicerol (Etapa 1) e oxidação, através da H₂O, do composto metal/carbono formado
 3188 (Etapa 2).

3189

3190 4.3.2. Reações de deposição de carbono

3191

3192 As reações de deposição de carbono foram novamente acompanhadas pela
 3193 quantidade de H₂ produzida. Além desse produto, também foi observada a formação
 3194 de CO e CH₄. A Figura 4.27 mostra o perfil de produção de H₂ em função da
 3195 temperatura (a), bem como a quantidade desse gás gerada durante o processo (b).

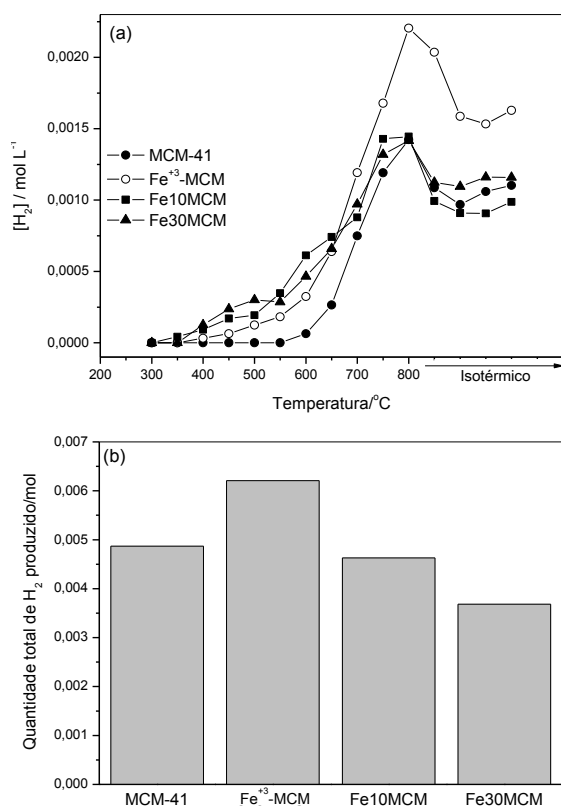


Figura 4.27. (a) Perfis de produção de H₂ em função da temperatura e (b) quantidade desse gás produzido para os catalisadores investigados.

Pode-se verificar, através da Figura 4.27, que a matriz e os catalisadores suportados mostraram atividade semelhante nas reações com o glicerol. Essa atividade do suporte pode ser justificada pela acidez apresentada pela MCM-41.

Dentre os sistemas investigados, o material cujos átomos de silício foram parcialmente substituídos por Fe (Fe⁺³-MCM), apresentou melhor desempenho, sendo capaz de gerar ca. 0,006 mol de H₂. Esse resultado está diretamente relacionado à maior acidez desse catalisador, conforme anteriormente mostrado nos perfis de TPD-NH₃ (Figura 4.26).

Em relação à temperatura na qual a reação se processou, não foi possível verificar nenhuma diferença considerável entre os sistemas.

3196 Além dos produtos gasosos, as reações de decomposição do glicerol levaram à
 3197 formação de compostos Fe/C, caracterizados por microscopia eletrônica de varredura,
 3198 difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, espectroscopia Raman e análise
 3199 térmica.

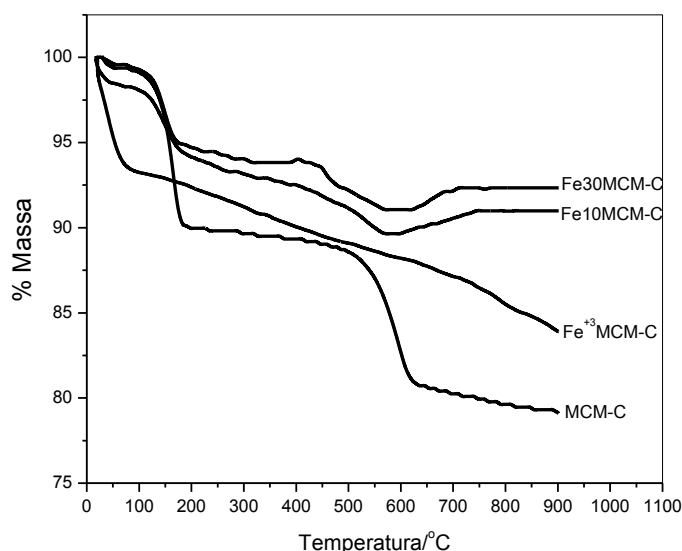
3200 4.3.3. Caracterização dos compósitos Fe/C

3201

3202 • **Termogravimetria**

3203

3204 Os compósitos Fe/C suportados em MCM-41 foram caracterizados por
 3205 termogravimetria, em atmosfera de ar. As curvas TG obtidas estão mostradas na
 3206 Figura 4.28.



3207

3208 **Figura 4.28.** Curvas TG, em ar, para os compósitos Fe/C suportados em MCM-41.

3209

3210 Em todos os materiais, observou-se um evento abaixo de 100 °C relacionado à
 3211 perda de H₂O, resultante da desidratação da sílica. Outro evento acompanhado de
 3212 perda de massa foi verificado entre 100 e 200 °C e pode ser atribuído à queima de um
 3213 material carbonáceo oligomerizado formado durante o resfriamento do sistema
 3214 reacional. Entre 400 e 600 °C, o carbono depositado durante a reação com o glicerol é
 3215 queimado, resultando num evento acompanhado de perda de massa para todos os
 3216 materiais. Para os catalisadores Fe10MCM e Fe30MCM verificou-se um ganho de
 3217 massa relacionado à oxidação de fases mais reduzidas de Fe formadas durante a
 3218 reação com o glicerol. O material Fe⁺³-MCM apresentou um abaixamento constante de
 3219 massa a partir de 100 °C, não permitindo distinguir separadamente os eventos acima
 3220 relacionados.

3221 A Tabela 4.3 relaciona os catalisadores investigados e os teores de material
 3222 oligomerizado e carbono depositado presentes.

3223

3224

3225

3226 **Tabela 4.3.** Teores de material carbonáceo oligomerizado e carbono depositado nos
 3227 catalisadores investigados

3228

Catalisador	Teor de material carbonáceo oligomerizado/%	Teor de C depositado/%
MCM-41	9,6	8,4
Fe ⁺³ -MCM	7,4	-
Fe10MCM	6,4	3,9
Fe30MCM	5,3	5,1

3229

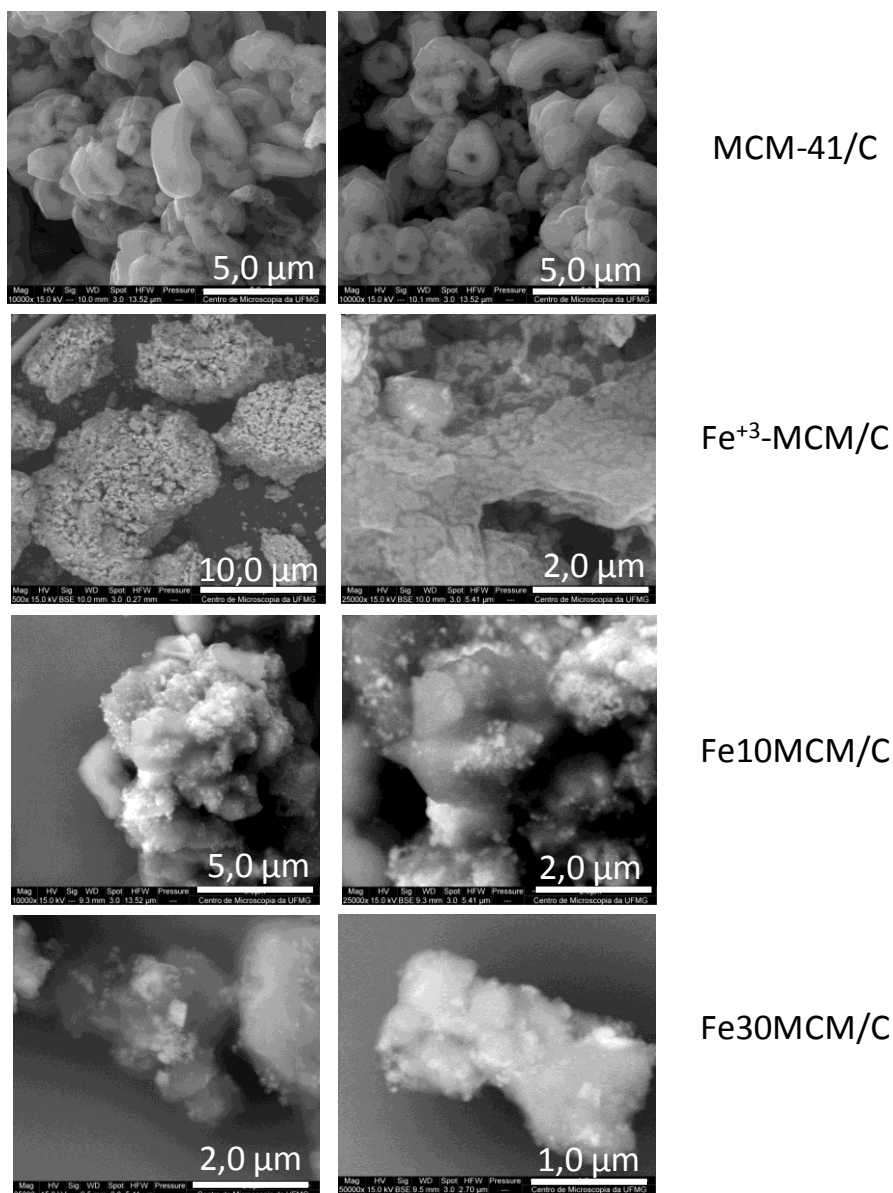
3230 O catalisador contendo apenas o suporte (MCM-41) foi aquele que promoveu a
 3231 formação da maior quantidade total de carbono. Assim como observado nas reações
 3232 com o glicerol, o sistema menos ativo para deposição de carbono foi o Fe30MCM,
 3233 promovendo a formação de ca 10% de carbono total. Para o material Fe⁺³-MCM não
 3234 foi possível determinar com precisão a quantidade total de carbono formada, tendo em
 3235 vista a impossibilidade de se distinguirem os eventos ocorridos na análise
 3236 termogravimétrica.

3237

3238 • **Microscopia Eletrônica de Varredura**

3239

3240 As imagens de microscopia eletrônica de varredura para os compósitos Fe/C
 3241 obtidos a partir dos catalisadores à base de Fe suportados em MCM-41 estão
 3242 mostradas na Figura 4.29.



3243

3244 **Figura 4.29.** Imagens de MEV para os compósitos Fe/C obtidos a partir da reação entre
3245 glicerol e os catalisadores de ferro suportados em MCM-41.

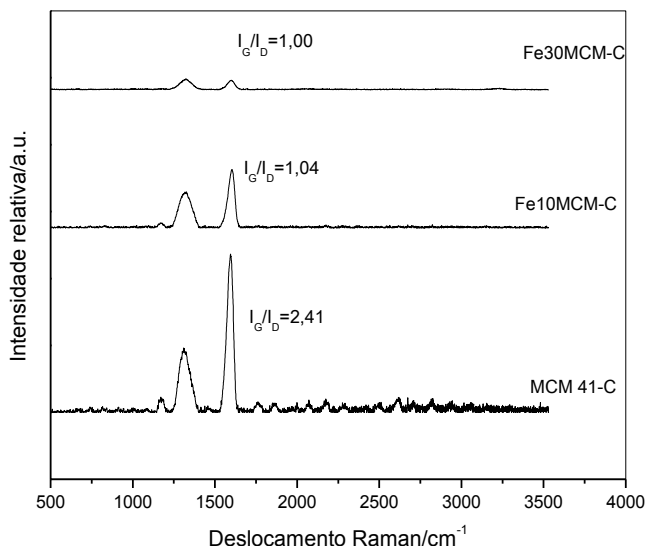
3246

3247 Para o sistema MCM-41, a reação com o glicerol levou a mudanças
3248 consideráveis na morfologia do material, não sendo mais possível visualizar as placas
3249 características do suporte, mas sim a presença de estruturas arredondadas ou
3250 filamentosas, relativas à formação de carbono. O material contendo Fe⁺³ na estrutura
3251 da sílica, Fe⁺³-MCM, também apresentou mudanças estruturais significativas,
3252 marcadas pelo surgimento de uma estrutura porosa na superfície do material em razão
3253 da deposição de carbono. Para os catalisadores suportados, contudo, não foi possível
3254 verificar mudanças tão marcantes, confirmando-se a presença de carbono formado
3255 durante a reação com o glicerol através das imagens obtidas por elétrons
3256 retroespalhados.

3257 • **Espectroscopia Raman**

3258

3259 Os espectros Raman obtidos para os compósitos Fe/C estão mostrados na
3260 Figura 4.30.



3261

3262

3263 **Figura 4.30.** Espectros Raman para os compósitos Fe/C formados a partir dos catalisadores à
3264 base de Fe suportados em MCM-41.

3265

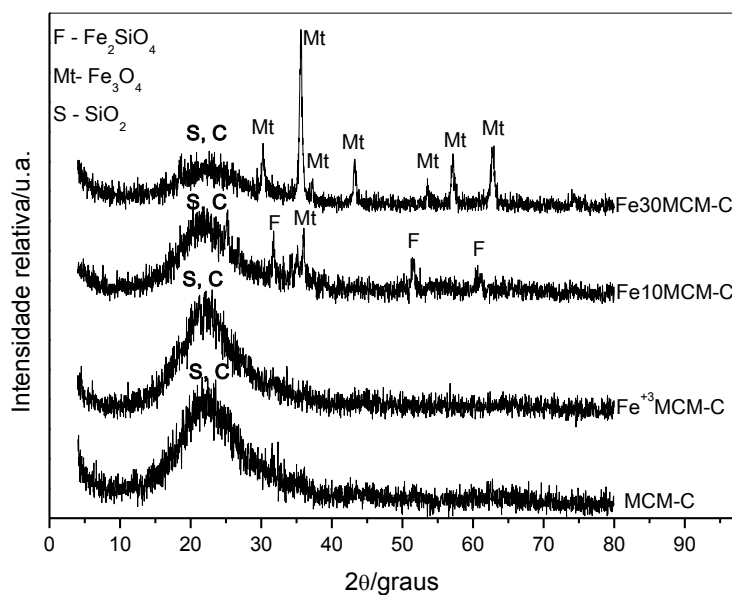
3266 Os espectros Raman mostram uma diminuição do índice I_G/I_D à medida que se
3267 adiciona metal à matriz MCM-41, evidenciando uma redução na organização do
3268 carbono depositado. Foi possível ainda observar, para os catalisadores contendo
3269 maior teor do suporte (MCM-41 e Fe10MCM), a presença de um sinal no comprimento
3270 de onda de 1160 cm^{-1} , atribuídos à fase silicato [14]

3271

3272 • **Difração de Raios X**

3273

3274 Os difratogramas de raios X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em
3275 MCM-41 estão mostrados na Figura 4.31.



3276

3277 **Figura 4.31.** Difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em MCM-
3278 41.

3279

3280 Os difratogramas de raios-X obtidos para os compósitos Fe/C suportados em
3281 MCM-41 apresentam, para todos os sistemas, picos característicos referentes às fases
3282 sílica, SiO_2 , presente no suporte e carbono grafítico, produzido durante a reação com o
3283 glicerol. Para os catalisadores suportados, observa-se a presença de fases reduzidas
3284 de ferro como faialita, Fe_2SiO_4 , para o material Fe10MCM e magnetita, Fe_3O_4 , para o
3285 sistema Fe30MCM. Esses resultados mostram que a impregnação com menores
3286 teores de ferro promove uma maior interação metal-suporte, acarretando na formação
3287 de espécies menos ativas na reação catalítica, desde que estão menos disponíveis
3288 para reagir. Isso explicaria uma possível menor atividade apresentada pelo catalisador
3289 Fe^{+3} -MCM e Fe10MCM.

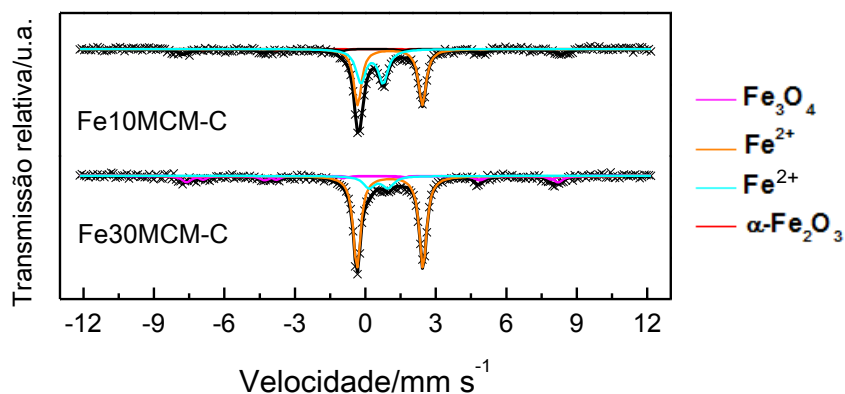
3290

3291 • ***Espectroscopia Mössbauer***

3292

3293 Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe obtidos à temperatura ambiente para os
3294 compósitos Fe/C suportados em MCM-41 estão mostrados na Figura 4.32.

3295



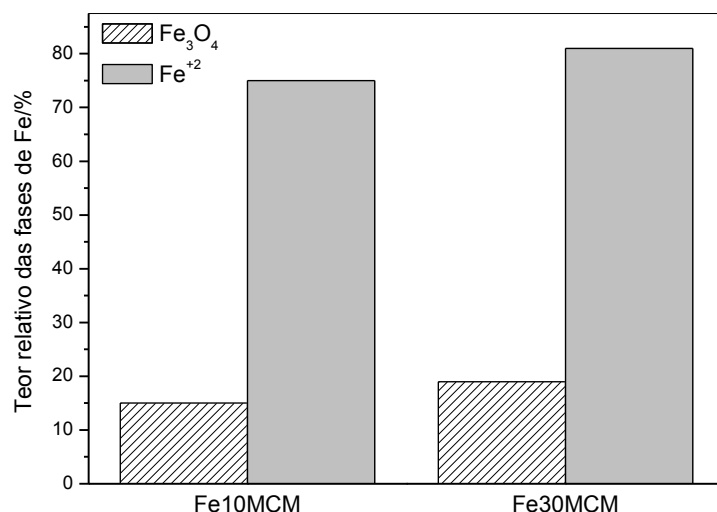
3296

3297 **Figura 4.32.** Espectros Mössbauer, obtidos a temperatura ambiente, para os compósitos Fe/C
 3298 suportados em MCM-41.

3299

3300 Os parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C formados estão
 3301 mostrados na Tabela A14 no Anexo I.

3302 A Figura 4.33 relaciona os compósitos formados com o teor das fases de ferro
 3303 presentes, determinadas por espectroscopia Mössbauer.



3304

3305 **Figura 4.33.** Distribuição das fases de ferro obtidas por espectroscopia Mössbauer para os
 3306 compósitos Fe/C suportados em MCM-41.

3307

3308 Assim como mostrado nos difratogramas de raios-X, para os materiais
 3309 suportados, constatou-se a formação de fases reduzidas, como Fe⁺², ocorrido
 3310 provavelmente na forma de silicato de ferro, Fe₂SiO₄ e magnetita, Fe₃O₄.

3311

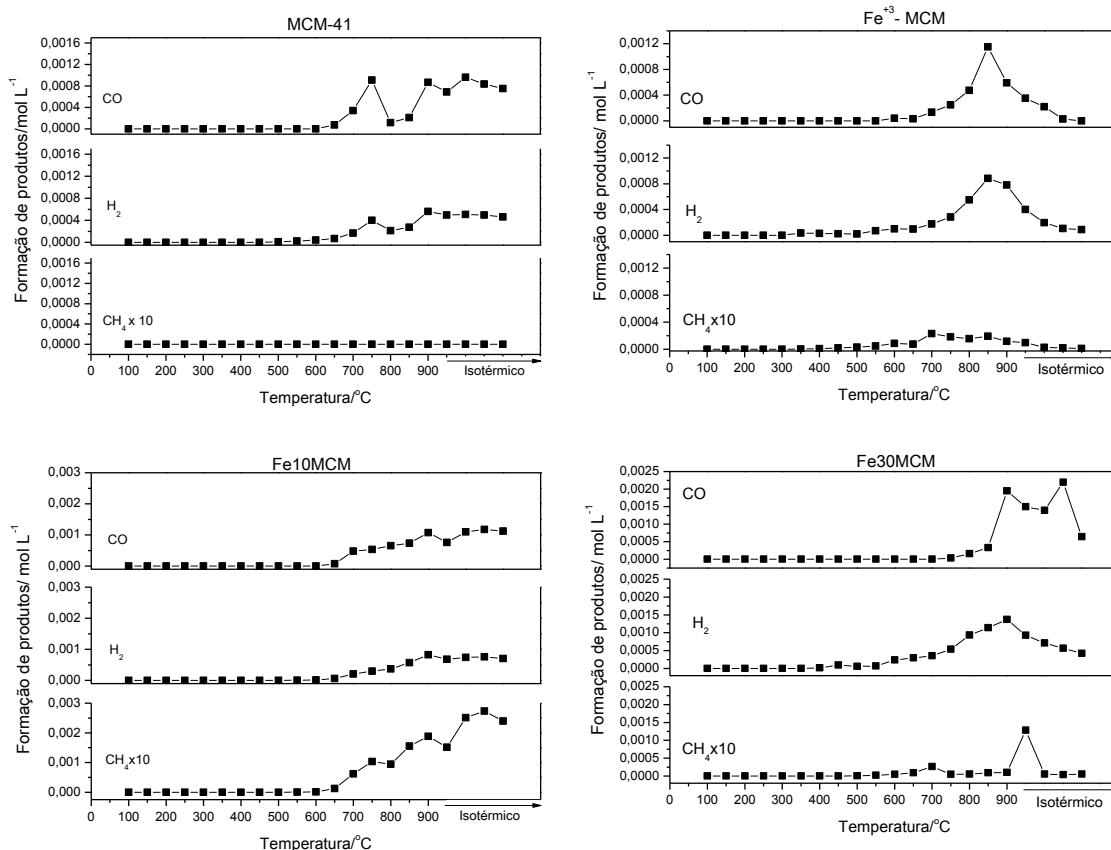
3312

3313

3314 4.3.4. Oxidação a temperaturas programadas

3315

3316 Os perfis de formação de gás de síntese (CO e H₂) e metano durante a
 3317 oxidação dos compósitos Fe/C suportados em MCM-41 estão mostrados na Figura
 3318 4.34.



3319

3320 **Figura 4.34.** Produção de gás de síntese e metano durante a oxidação com H₂O dos
 3321 compósitos Fe/C suportados em MCM-41.

3322

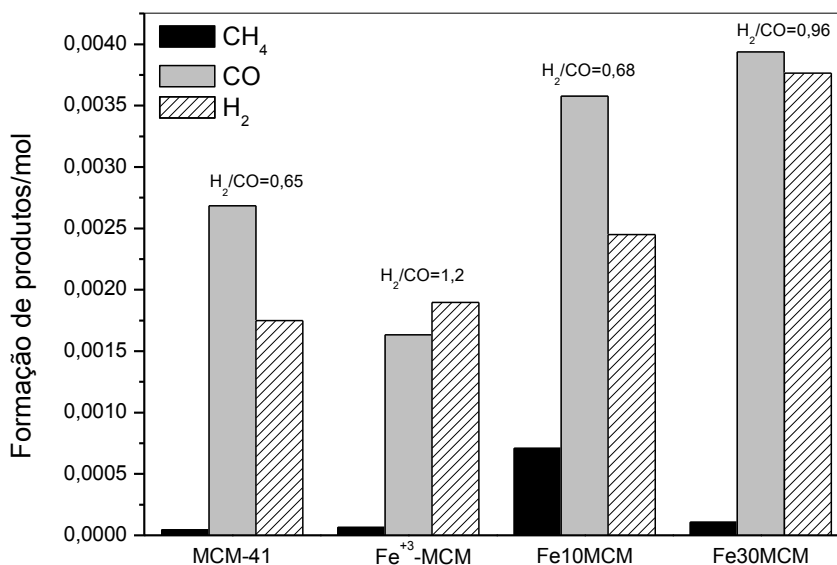
3323 Pode-se perceber que tanto o suporte quanto o material contendo Fe³⁺
 3324 substituído na rede da sílica apresentam menor atividade que os catalisadores
 3325 suportados. A matriz MCM-41 mostrou dois máximos de produção de gás de síntese,
 3326 o primeiro a 750 °C e o segundo a 900 °C. Já o material Fe³⁺-MCM exibiu apenas um
 3327 sinal de formação de gás de síntese a 850 °C. Considerando os sistemas suportados,
 3328 nota-se que ambos exibem uma atividade na formação de CO, H₂ e CH₄
 3329 consideravelmente maior, evidenciando o importante papel do metal nessas reações.
 3330 Além disso, constata-se que esses materiais iniciam a geração de produtos em
 3331 temperaturas ligeiramente mais baixas, a partir de 650 °C, com atividades
 3332 semelhantes entre si. Essa diminuição na temperatura de início de reação pode ser

3333 atribuída à maior disponibilidade do catalisador (metal) nesses sistemas, corroborando
 3334 as informações obtidas pelos difratogramas de raios-X.

3335 O sistema Fe30MCM mostrou-se ligeiramente mais ativo na produção de CO e
 3336 H₂ quando comparado ao material Fe10MCM, apesar de ambos os sistemas exibirem
 3337 quantidades totais de carbono depositado praticamente iguais. Essa diferença na
 3338 atividade pode estar relacionada à maior disponibilidade do Fe no catalisador
 3339 contendo maior teor de metal, devido a uma menor interação metal-suporte.

3340 Nos catalisadores baseados em Fe, nota-se que a geração de metano ocorre
 3341 conjuntamente com a produção de gás de síntese, sinalizando a ocorrência da síntese
 3342 de Fischer-Tropsch nesses sistemas. Observou-se, ainda, que apesar da presença do
 3343 metal no catalisador Fe⁺³-MCM, este não foi capaz de produzir hidrocarbonetos,
 3344 devido à baixa disponibilidade catalítica do metal, comprometida devido ao
 3345 impedimento espacial gerado pela introdução do metal na rede cristalina do silicato.
 3346 Conforme esperado, o material MCM-41 não foi capaz de gerar metano durante essas
 3347 reações.

3348 A Figura 4.35 relaciona os catalisadores investigados com a quantidade total
 3349 de produtos formados durante a etapa de oxidação.



3350
 3351 **Figura 4.35.** Quantidade total de produtos formados, em mol, durante a oxidação para os
 3352 sistemas baseados em MCM-41.

3353
 3354 Comparando-se a produção de gás de síntese para os quatro sistemas, é
 3355 possível perceber que nenhum deles foi capaz de gerar essa mistura com a razão
 3356 H₂/CO próxima da requerida pela síntese de Fischer-Tropsch. Destacam-se, como
 3357 mais ativos, os sistemas Fe10MCM e Fe30MCM, que levaram à formação de ca. 4
 3358 mmols de CO e de H₂ cada um. De qualquer forma, esses materiais apresentaram

3359 elevada produção de H₂, o que pode ser interessante devido à relevância energética
3360 desse gás.

3361 No tocante à produção de CH₄, ressalta-se o sistema Fe10MCM, cuja atividade
3362 nessa reação pode ser justificada pelo menor tamanho de partícula metálica, fator
3363 importante na atividade dos catalisadores na síntese de Fischer-Tropsch.

3364

3365 4.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS CATALISADORES

3366

3367 A partir dos resultados apresentados, é possível determinar, para cada série de
3368 catalisadores, aquele que se mostrou mais ativo na geração de gás de síntese na
3369 segunda etapa da tecnologia desenvolvida nesse trabalho. Além da quantidade desse
3370 gás produzido, a razão H₂/CO presente na mistura também se configura como um
3371 parâmetro importante, sendo melhor o material cuja relação aproxime-se da ideal para
3372 realização da síntese de Fischer-Tropsch, H₂/CO igual a 2. A Tabela 4.4 apresenta um
3373 resumo dos catalisadores investigados nesse Capítulo, destacando-se o melhor
3374 material de cada série.

3375

3376 **Tabela 4.4.** Composição, em óxido metálico, para os catalisadores investigados, quantidade de
3377 H₂ e CO produzidos, em mmol, e razão H₂/CO

3378

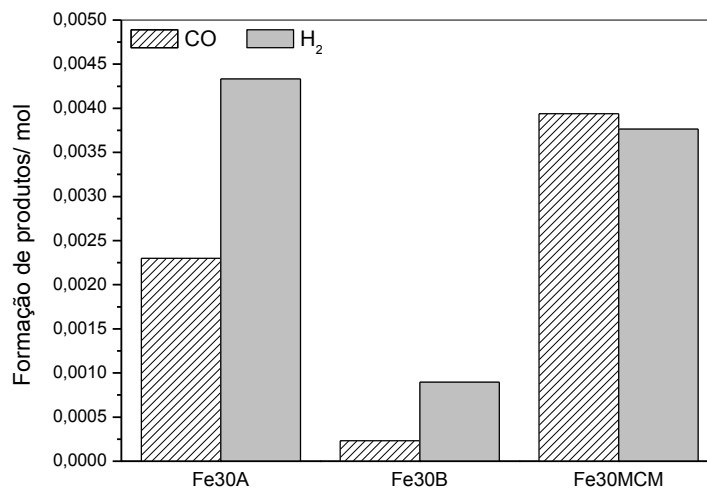
SUPORTE	TEOR DE ÓXIDO METÁLICO (% m/m)	CATALISADOR	PRODUÇÃO DE H ₂ / mmol	PRODUÇÃO DE CO/mmol	RAZÃO H ₂ /CO
Alumina	0	Alumina	1,76	0,89	1,98
Alumina	10	Fe10A	1,67	0,53	3,15
Alumina	30	Fe30A	4,33	2,29	1,89
Alumina	50	Fe50A	1,31	1,31	1
-	100	Fe100	3,56	4,89	0,73
Bentonita	0	BC	0,083	0,048	1,7
Bentonita	10	Fe10B	0,68	0,74	0,9
Bentonita	30	Fe30B	0,89	0,23	3,8
MCM-41	0	MCM-41	1,75	2,68	0,65
MCM-41	-	Fe ⁺³ -MCM	1,89	1,63	1,2
MCM-41	10	Fe10MCM	2,45	3,58	0,68
MCM-41	30	Fe30MCM	3,76	3,94	0,96

3379

3380 Conforme observado na Tabela 4.4, os sistemas contendo 30% em massa de
3381 óxido de ferro apresentaram os melhores desempenhos na produção de H₂ e CO

3382 durante a etapa de oxidação, sugerindo haver, para as reações envolvendo o glicerol
 3383 como fonte de carbono, um teor ideal de óxido metálico.

3384 A Figura 4.36 compara as quantidades totais de produtos formados durante a
 3385 etapa da oxidação para os sistemas em destaque.



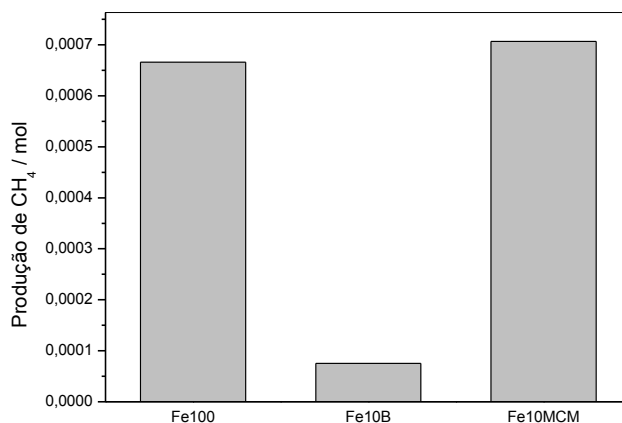
3386
 3387 **Figura 4.36.** Quantidade total de produtos formados durante a Etapa 2 da tecnologia
 3388 desenvolvida nesse trabalho.

3389
 3390 É possível constatar que o material Fe30A é aquele que leva à formação de
 3391 maior quantidade de gás de síntese com razão H₂/CO próxima da ideal. O catalisador
 3392 suportado em MCM-41 também apresenta uma elevada atividade, apesar de formar
 3393 uma mistura pobre em H₂.

3394 Observou-se, ao longo desse trabalho, que alguns sistemas investigados foram
 3395 capazes de produzir hidrocarbonetos juntamente com o gás de síntese durante a
 3396 etapa de oxidação. Considerando os catalisadores apresentados na Tabela 4.6,
 3397 destacam-se como os mais ativos na formação de metano, os materiais Fe100, Fe10B
 3398 e Fe10MCM. A Figura 4.37 relaciona a quantidade, em mol, deste gás produzido
 3399 durante a Etapa 2 da tecnologia apresentada.

3400

3401



3402

3403 **Figura 4.37.** Produção total de metano durante a etapa da oxidação para os materiais Fe100,
3404 Fe10B e Fe10MCM.

3405

3406 Considerando-se a formação de metano, destacam-se os sistemas Fe100 e
3407 Fe10MCM como os mais promissores na geração desse hidrocarboneto. A melhor
3408 atividade para o material suportado pode estar relacionada ao menor tamanho de
3409 partícula metálica nesse catalisador, da ordem de 3,5 nm.

3410

3411 De um modo geral, pode-se dizer que os catalisadores suportados em
3412 bentonita não apresentaram bom desempenho na geração tanto de gás de síntese
3413 quanto de hidrocarbonetos. Por outro lado, o suporte MCM-41 levou à formação de um
3414 material extremamente ativo na produção de hidrocarbonetos. No tocante à geração
3415 de gás de síntese, o suporte alumina destaca-se como a melhor matriz.

3415

3416 4.5. CONCLUSÕES

3417

3418 Catalisadores baseados em Fe suportados em alumina, bentonita e MCM-41
3419 foram preparados e testados em reações de deposição e oxidação de carbono
3420 formado a partir do glicerol.

3421 Dentre os catalisadores suportados em alumina, durante as reações com o
3422 glicerol, verificou-se um aumento na atividade dos catalisadores com a adição de
3423 metal, com máximo para o sistema Fe30A, que gerou *ca* 0,014 mol de H₂ durante a
3424 reação. Durante as reações de oxidação, o sistema Fe100 mostrou-se mais ativo,
3425 promovendo a formação de grandes quantidades de gás de síntese, entretanto com
3426 razão H₂/CO pobre em H₂, 0,72. Outro catalisador que merece destaque é o Fe30A,
3427 capaz de gerar gás de síntese com razão H₂/CO igual a 1,9, muito próxima da
3428 requerida para a síntese de FischerTropsch (2,0).

3429 Os catalisadores suportados em bentonita configuraram-se como os menos
3430 ativos nas reações envolvendo glicerol. Dentre os sistemas investigados, o material
3431 Fe30B destacou-se como o mais ativo, levando à formação de 0,007 mol de H₂
3432 durante a reação com o glicerol e à geração de uma mistura de H₂ e CO com elevada
3433 relação entre esses gases, 3,8.

3434 Para os materiais baseados em MCM-41, o material contendo Fe substituindo o
3435 silício na estrutura do silicato mostrou-se o mais ativo na geração de H₂, ao passo que
3436 o suporte promoveu formação de maior quantidade total de carbono depositado. Na
3437 etapa da oxidação, destacam-se os catalisadores suportados, especialmente o
3438 material Fe30MCM, capaz de produzir cerca de 4 mmol de H₂ e de CO.

3439 Comparando-se os catalisadores investigados no tocante à formação de gás de
3440 síntese, destacam-se os materiais contendo 30% de oxido metálico, teor considerado
3441 ideal na geração desse gás a partir do glicerol.

3442 Para todos os materiais investigados verificou-se, durante a oxidação, a
3443 formação de hidrocarbonetos como metano, formados, principalmente, via síntese de
3444 Fischer-Tropsch, uma vez que ocorrem conjuntamente com o gás de síntese. Nesse
3445 sentido, merecem destaque os catalisadores Fe10MCM e Fe100, que levaram à
3446 formação de *ca.* 1 mmol desse gás.

3447

3448 4.6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

3449

3450 [1] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, *Fuel Processing Technology* 73 (2001)
3451 155-173.

3452 [2] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, *Chemical Engineering & Technology* 32 (2009)
3453 1463-1469.

3454 [3] N. Luo, X. Zhao, F. Cao, T. Xiao, D. Fang, *Energy & Fuels* 21 (2007) 3505-
3455 3512.

3456 [4] S. Adhikari, S. Fernando, A. Haryanto, *Energy & Fuels* 21 (2007) 2306-2310.

3457 [5] M.R.M.P. de Aguiar, A.C. Novaes, A.W.S. Guarino, *Quimica Nova* 25 (2002)
3458 1145-1154.

3459 [6] A.C.V. Coelho, P.D. Santos, *Quimica Nova* 30 (2007) 146-152.

3460 [7] C.L.G.d. Amorim, *Estudo do efeito das interações água-argila no inchamento*
3461 *de argilominerais através da difração de raios-X*, Engenharia Nuclear, UFRJ, Rio de
3462 Janeiro, 2007.

3463 [8] P.E. Freitas, *Rejeitos de Fundição: Recuperação de argila e modificação para*
3464 *aplicações ambientais*, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

3465 [9] O.N. Shebanova, P. Lazor, *Journal of Solid State Chemistry* 174 (2003) 424-
3466 430.

3467 [10] S.A. Idris, C.M. Davidson, C. McManamon, M.A. Morris, P. Anderson, L.T.
3468 Gibson, *Journal of Hazardous Materials* 185 (2011) 898-904.

3469 [11] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359
3470 (1992) 710-712.

3471 [12] H.B.S. Chan, P.M. Budd, T.D. Naylor, *Journal of Materials Chemistry* 11 (2001)
3472 951-957.

3473 [13] U. Ciesla, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* 27 (1999) 131-
3474 149.

3475 [14] M.H. Manghnani, A. Hushur, T. Sekine, J.S. Wu, J.F. Stebbins, Q. Williams, J.
3476 *Appl. Phys.* 109 (2011).

3477

3478

3479

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho, apresentou-se uma nova tecnologia de geração de gás de síntese a partir de gás natural associado e glicerol residual do biodiesel.

Utilizando-se CH_4 como substrato, investigaram-se óxidos metálicos baseados em Fe, Ni, Co ou a combinação desses metais suportados em alumina como catalisadores nos processos de deposição/oxidação de C. Para os catalisadores baseados em Fe, destaca-se o material Fe10A, que promoveu a formação de grandes quantidades de gás de síntese e metano. Experimentos realizados durante a oxidação sugerem que a produção de CH_4 pode ocorrer tanto via síntese de Fischer-Tropsch quanto por hidrogenação direta do carbono depositado. Considerando-se a série de catalisadores de Ni, observou-se uma maior atividade catalítica para o sistema Ni30A. Dentre os materiais à base de Co, Co30A mostrou-se mais ativo na etapa de deposição de C, sendo possível detectar apenas a formação de H_2 durante a oxidação. Os catalisadores bimetálicos configuraram-se como os mais promissores na geração de gás de síntese, levando à formação de misturas com baixa razão H_2/CO . Os materiais monometálicos, por sua vez, produziram H_2 e CO em menor quantidade, mas com relação H_2/CO bastante elevada, o que pode ser interessante em sistemas que visem apenas a produção de H_2 .

Para a rota tendo-se glicerol como substrato, óxidos de Fe suportados em diferentes matrizes foram testados como catalisadores nos processos de deposição/oxidação de carbono. Para a matriz alumina, verificou-se um aumento na atividade dos catalisadores com a adição de metal, com máximo para o sistema Fe30A. Os catalisadores suportados em bentonita configuraram-se como os menos ativos nas reações envolvendo glicerol. Para os catalisadores suportados em MCM-41, destaca-se o material Fe30MCM, capaz de produzir cerca de 4mmol de H_2 e a mesma quantidade de CO.

Trabalhos futuros envolvendo metano como fonte de carbono englobam injeção direta de água no reator durante a oxidação, a fim de se otimizar essa etapa reacional, gerando maior quantidade de gás de síntese. Além disso, pretende-se realizar testes em reatores de leitos duplos acoplados, nos quais, no primeiro, haverá a produção de gás de síntese e, no segundo, a conversão desse gás, via Fischer-Tropsch, em líquidos sintéticos. Para as reações utilizando glicerol, testes substituindo o uso do glicerol PA por glicerina residual (glicerina loira) também serão realizados.

Anexos

- *Anexo I. Tabelas*
- *Anexo II. Curvas Analíticas*
- *Anexo III. Figuras*
- *Publicações*

ANEXO I. TABELAS

Tabela A1. Parâmetros hiperfinos referentes às amostras de hematita pura e suportadas em alumina, obtidos à temperatura ambiente

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	$\langle \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,33	0,89		47
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	50,7	42
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,46	-0,04	45,1	6
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,27	-0,05	48,9	5
Fe30A	$\langle \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,32	0,88		23
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,1	51
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,31	-0,05	45,9	20
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,29	-0,05	49,3	6
Fe50A	$\langle \text{Fe}^{3+} \rangle$	0,32	0,88		14
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,0	53
	$\{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}\}$	0,33	-0,05	45,9	27
	$[\text{Fe}^{3+}]$	0,29	-0,05	49,3	6
Fe₂O₃	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	51,1	100

δ – Deslocamento Isomérico; Δ – Desdobramento Quadrupolar; B_{hf} – Campo Hiperfino; [] – Sítio Tetraédrico da Magnetita; { } – Sítio Octaédrico da Magnetita; < > - Superparamagnético

Tabela A2. Parâmetros hiperfinos referentes aos compósitos Fe/C, obtidos à temperatura ambiente a partir do metano

Catalisador	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	Fe^0	0,00	0,00	33,0	9
	Fe_3C	0,17	0,01	20,7	71
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	14
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0,27	0,59	-	6
Fe30A	Fe^0	0,00	0,00	33,0	27
	Fe_3C	0,18	0,02	20,7	62
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	8
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0,27	0,59	-	3
Fe50A	Fe^0	0,00	0,00	33,00	19
	Fe_3C	0,18	0,01	20,98	73
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	0,20	0,76	-	8
Fe₂O₃	Fe^0	0,00	0,00	33,0	61
	Fe_{1-x}O	0,91	0,59	-	39

Tabela A3. Parâmetros hiperfinos referentes aos produtos da oxidação dos compósitos Fe/C gerados pelos catalisadores Fe10A e Fe30A, obtidos à temperatura ambiente

Compósito	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	0,26	0,84	-	62
	FeAl_2O_4	0,89	1,50	-	38
Fe30A	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,33	-0,02	49,5	38
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,15	51,9	23
	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	0,23	0,79	-	19
	FeAl_2O_4	0,83	1,50	-	20

Tabela A4. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes aos compósitos Fe/C formados ao longo dos ciclos

Compósito	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe/C – 1º ciclo	Fe	0,00	0,00	33,0	9
	Fe_3C	0,17	0,01	20,7	71
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	14
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0,27	0,59	-	6
Fe/C – 2º ciclo	Fe_3C	0,20	0,03	21,0	30
	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	0,10	0,70	-	4
	Fe^{+2}	1,02	1,23	-	50
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,08	-	-	16
Fe/C – 3º ciclo	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$	0,16	0,84	-	11
	Fe^{+2}	1,15	1,03	-	74
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,07	-	-	15

Tabela A5. Parâmetros hiperfinos referentes aos catalisadores Fe10A e Co10Fe20A, obtidos a temperatura ambiente, utilizando-se fonte de ^{57}Fe

Catalisador	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	Fe^{3+}	0,33	0,89	-	47
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	50,7	42
	Fe_3O_4 oct	0,46	-0,04	45,1	6
	Fe_3O_4 tet	0,27	-0,05	48,9	5
Co10Fe20A	CoFe_2O_4	0,35	-0,16	48,3	43
	CoFe_2O_4	0,36	-0,20	50,9	35
	Fe^{3+}	0,32	0,78	-	22

Tabela A6. Parâmetros hiperfinos, obtidos a temperatura ambiente, referentes aos compósitos M/C formados pelos catalisadores Fe10A e Co10Fe20A, utilizando-se fonte de ^{57}Fe

Catalisador	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	Fe^0	0,00	0,00	33,0	9
	Fe_3C	0,17	0,01	20,7	71
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	14
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0,27	0,59	-	6
Co10Fe20A	$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x$	0,01	-0,01	35,8	94
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	6

Tabela A7. Parâmetros hiperfinos referentes aos catalisadores Fe10A e Ni10Fe20A, obtidos a temperatura ambiente, utilizando-se fonte de ^{57}Fe

Catalisador	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	Fe^{3+}	0,33	0,89	-	47
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,21	50,7	42
	Fe_3O_4 oct	0,46	-0,04	45,1	6
	Fe_3O_4 tet	0,27	-0,05	48,9	5
Ni10Fe20A	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,17	51,0	23
	NiFe_2O_4	0,27	-0,02	45,7	39
	NiFe_2O_4	0,32	0,90	-	38

Tabela A8. Parâmetros hiperfinos, obtidos a temperatura ambiente, referentes aos compósitos M/C formados pelos catalisadores Fe10A e Ni10Fe20A, utilizando-se fonte de ^{57}Fe

Catalisador	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0.7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	Fe^0	0,00	0,00	33,0	9
	Fe_3C	0,17	0,01	20,7	71
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,09	-	-	14
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0,27	0,59	-	6
Ni10Fe20A	$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$	0,06	0,04	30,8	70
	Fe_3C	0,41	0,10	21,0	10
	$\gamma\text{-Fe(C)}$	-0,06	-	-	20

Tabela A9. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes aos compósitos Fe/C produzidos a partir do glicerol e catalisadores suportados em alumina

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10A	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0.954	1.89		46.6
	$\gamma\text{-Fe}$	0.0753	0.42	---	18.8
	Fe_{1-x}O	1.08	1.05	---	34.6
Fe30A	Fe_3O_4 (A)	0.283	-0.000632	48.16	12.8
	Fe_3O_4 (B)	0.612	-0.0810	44.7	39
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0.885	1.88	---	31.7
	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{+2} \rangle$	1.115	2.84	---	3.7
	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{+3} \rangle$	0.484	0.48	---	12.8
Fe50A	Fe_3O_4 (A)	0.295	-0.0189	48.51	23.5
	Fe_3O_4 (B)	0.625	-0.00330	45.18	50.9
	$\text{Fe}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4$	0.791	2.080	---	9.2
	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{+2} \rangle$	1.342	2.501	---	1.4
	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{+3} \rangle$	0.6371	0.76	---	15.1
Fe100	Fe_3O_4 (A)	0.274	-0.00919	49.01	11.9
	Fe_3O_4 (B)	0.661	-0.00867	45.96	18.4
	Fe_{1-x}O	0.921	0.492	---	47.3
	$\langle {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{+2} \rangle$	1.81	1.546	---	10
	Liga Fe-C	0.474	-1.459	---	12

Tabela A10. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras de óxidos de ferro suportados em bentonita

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10B	Fe^{3+}	0,34	0,72	-	42
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,35	-0,18	49,2	58
Fe30B	Fe^{3+}	0,37	0,71	-	36
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	49,9	42
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,37	-0,07	47,2	22

Tabela A11. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes aos compósitos Fe/C produzidos a partir do glicerol e catalisadores suportados em bentonita

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10B-C	Fe ₃ O ₄ oct	0,65	-0,01	44,50	13
	Fe ₃ O ₄ tet	0,36	0,07	47,5	15
	Fe ²⁺	1,13	2,7	-	43
	Fe ²⁺	0,72	1,29	-	29
Fe30B-C	Fe ²⁺	1,14	2,79	-	76
	Fe ²⁺	1,01	1,68	-	24

Tabela A12. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes às amostras de óxidos de ferro suportados em MCM-41

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10MCM	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	50,3	60
	Fe ³⁺	0,33	0,77	-	40
Fe30MCM	α -Fe ₂ O ₃	0,36	-0,21	51,8	71
	Fe ³⁺	0,33	0,74	-	29

Tabela A13. Parâmetros hiperfinos, obtidos à baixa temperatura, referentes à amostra Fe⁺³-MCM

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe ⁺³ -MCM	α -Fe ₂ O ₃	0,47	0,89	-	92
	Fe ³⁺	0,36	1,54	-	8

Tabela A14. Parâmetros hiperfinos, obtidos à temperatura ambiente, referentes aos compósitos Fe/C produzidos a partir do glicerol e catalisadores suportados em MCM-41

Amostra	Sítio/Fase	$\delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta \pm 0,05 / \text{mm s}^{-1}$	$B_{hf} \pm 0,7 / \text{T}$	Área $\pm 1 / \%$
Fe10MCM-C	Fe ₃ O ₄	0,66	-0,01	45,50	3
	Fe ₃ O ₄	0,39	0,04	49,5	12
	Fe ²⁺	1,15	2,7	-	49
	Fe ²⁺	0,48	0,95	-	36
Fe30MCM-C	Fe ₃ O ₄	0,66	-0,01	46,00	7
	Fe ₃ O ₄	0,39	0,04	49,0	12
	Fe ²⁺	1,12	2,80	-	68
	Fe ²⁺	0,66	0,81	-	13

ANEXO II. CURVAS ANALÍTICAS

- **Detector de ionização por chama (FID)**

1. Metano (CH₄)

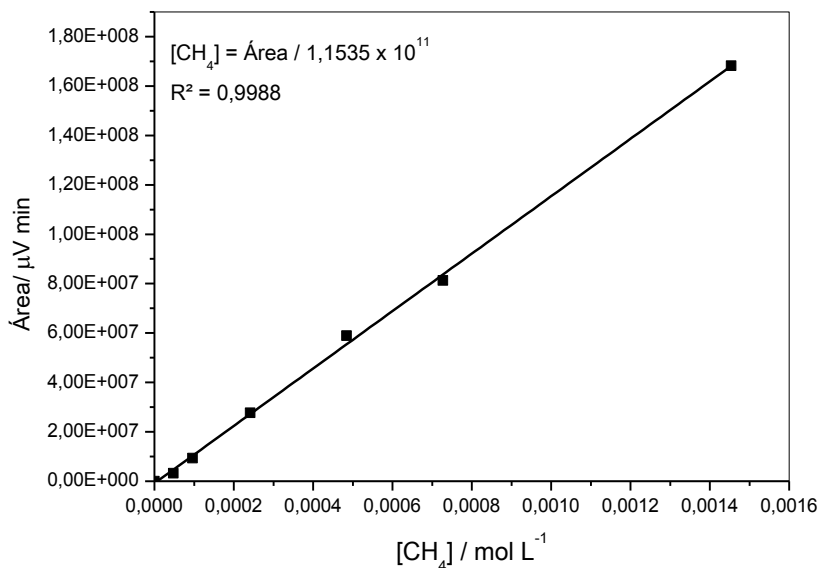


Figura 1. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L^{-1} (CH₄, FID)

- **Detector de Condutividade Térmica (TCD)**

1. Metano (CH₄)

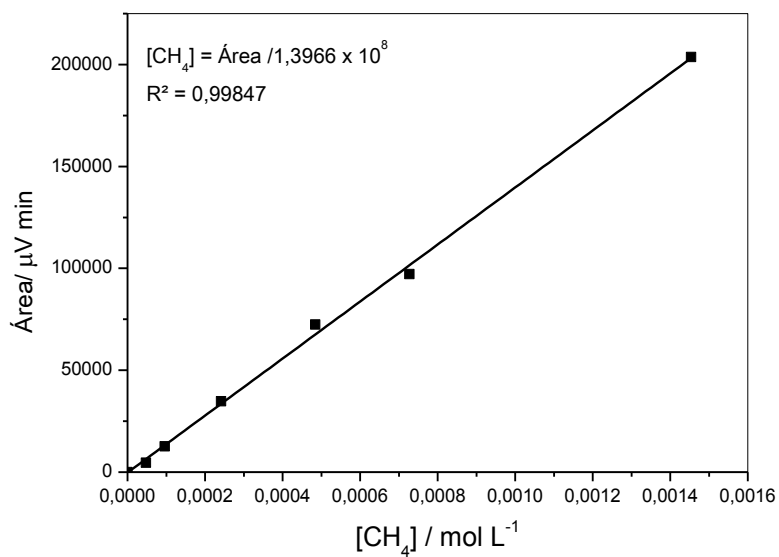


Figura 2. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L^{-1} (CH₄, TCD)

2. Monóxido de carbono (CO)

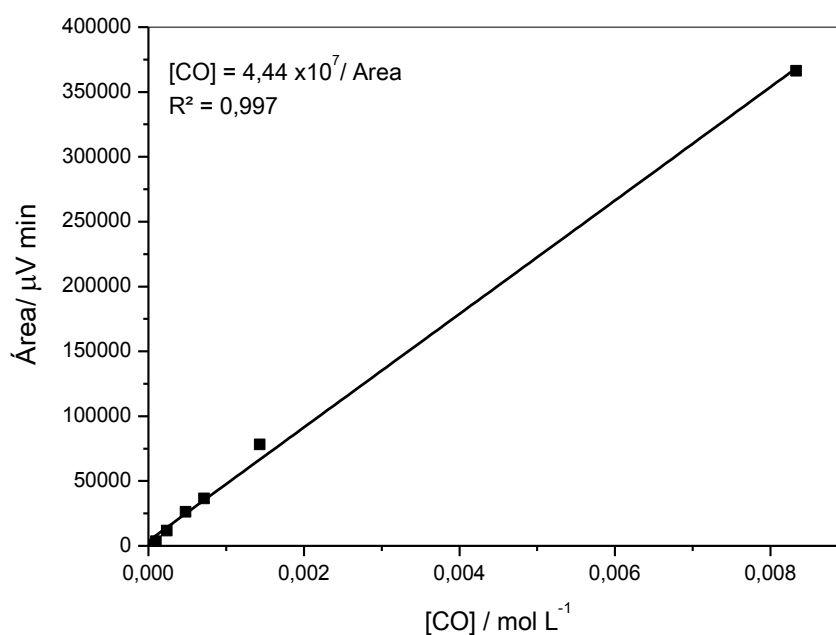


Figura 3. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L^{-1} (CO, TCD)

3. Gás Hidrogênio (H_2)

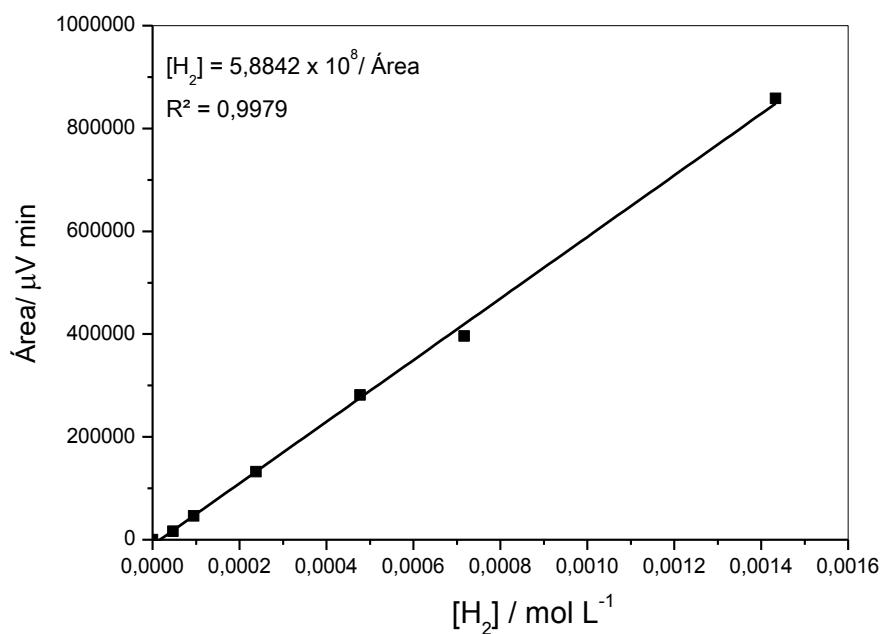


Figura 4. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L^{-1} (H_2 , TCD)

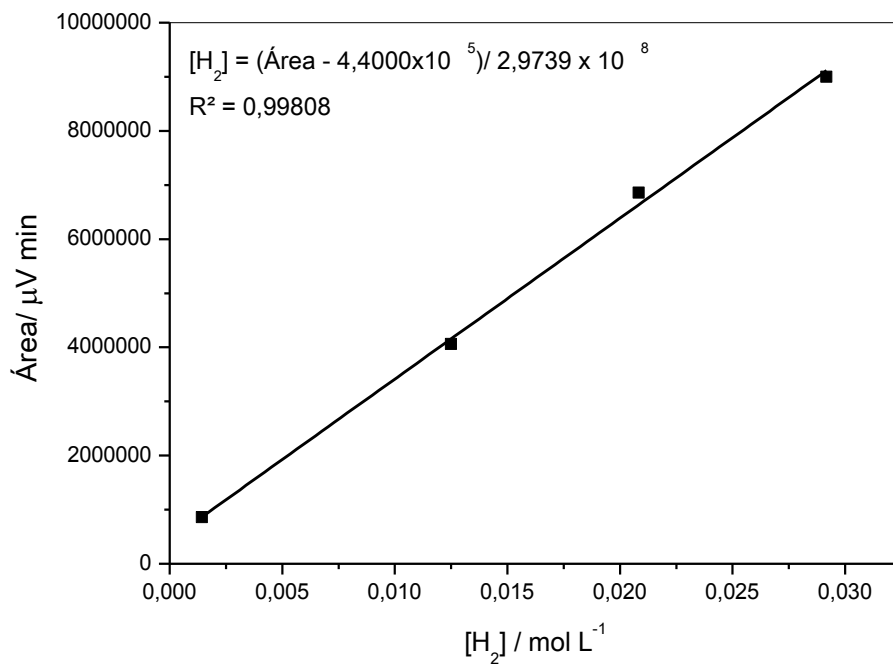


Figura 5. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L⁻¹ (H₂, TCD)

4. Dióxido de carbono (CO₂)

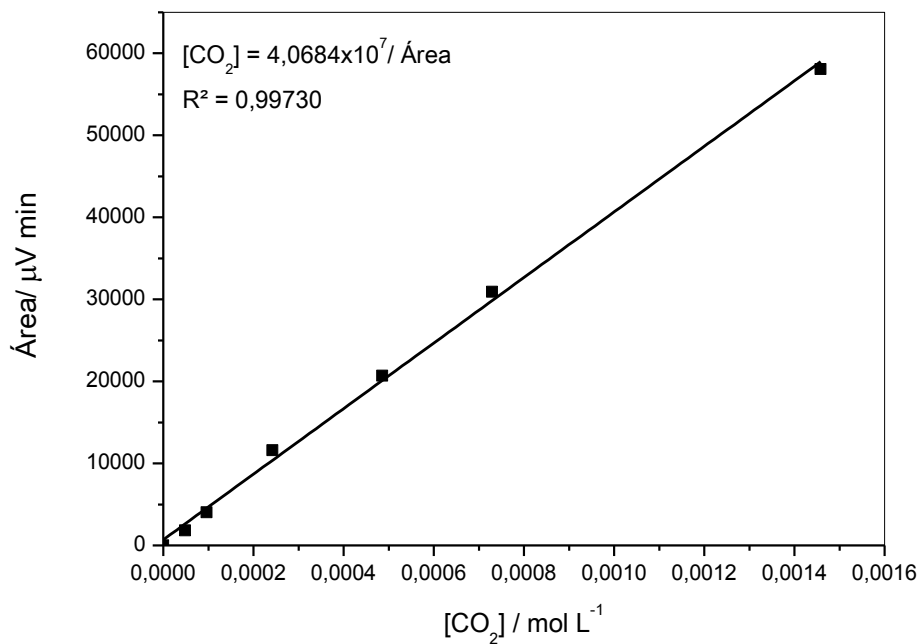


Figura 6. Curva analítica: Relação entre a área do pico e concentração, em mol L⁻¹ (CO₂, TCD)

ANEXO III. FIGURAS

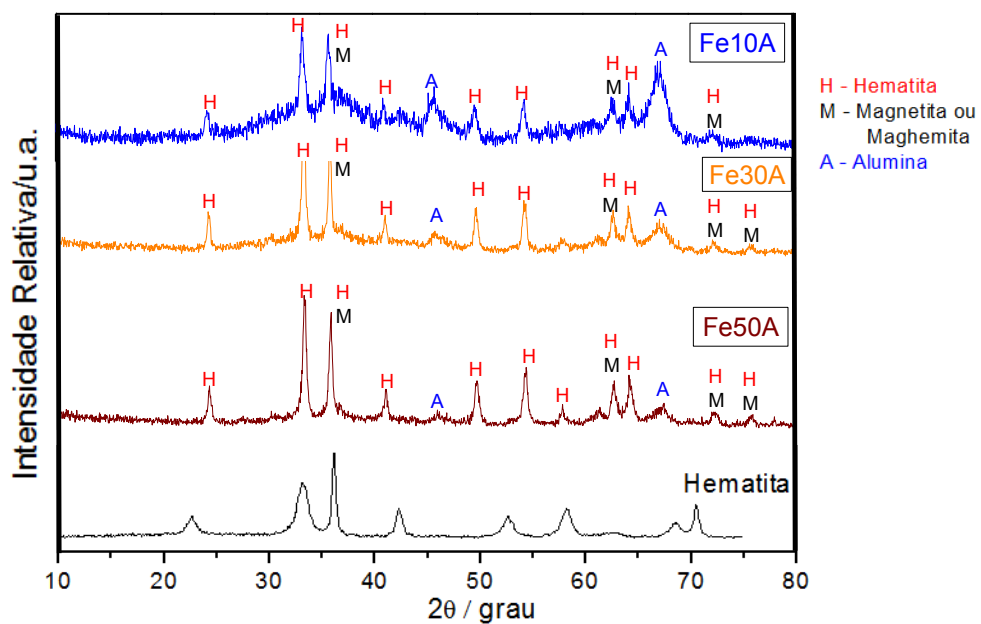


Figura A.1. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de hematita pura e suportadas em alumina.

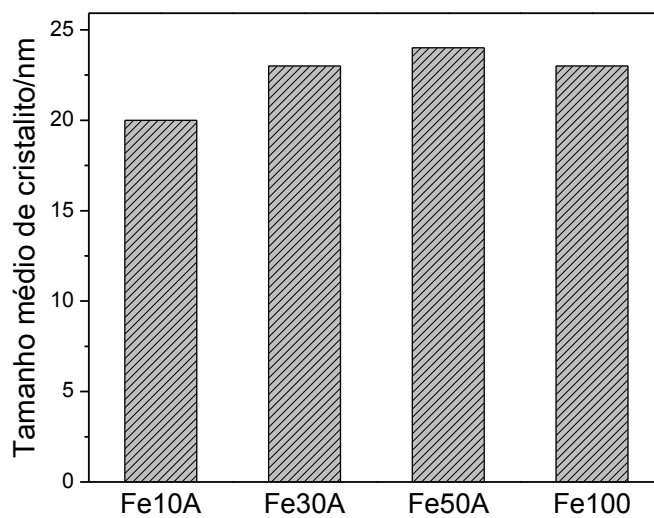


Figura A.2. Tamanho médio dos cristalitos de hematita presente nos compósitos suportados em alumina.

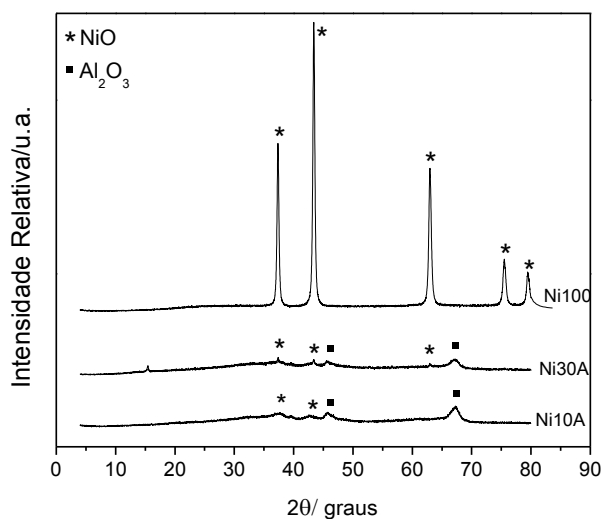


Figura A.3. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de óxido de níquel puro e suportado em alumina.

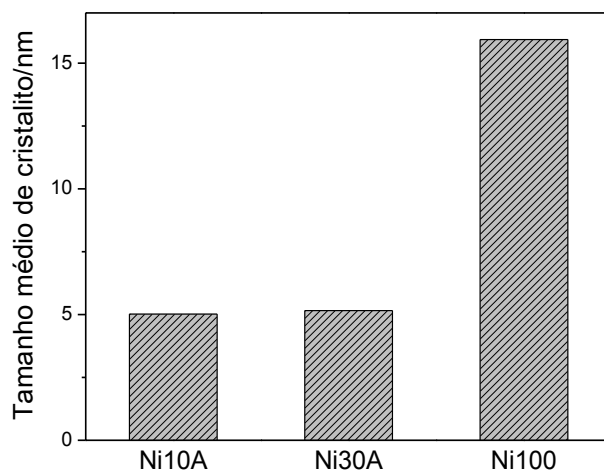


Figura A.4. Tamanho médio dos cristalitos de óxido de níquel presente nos catalisadores.

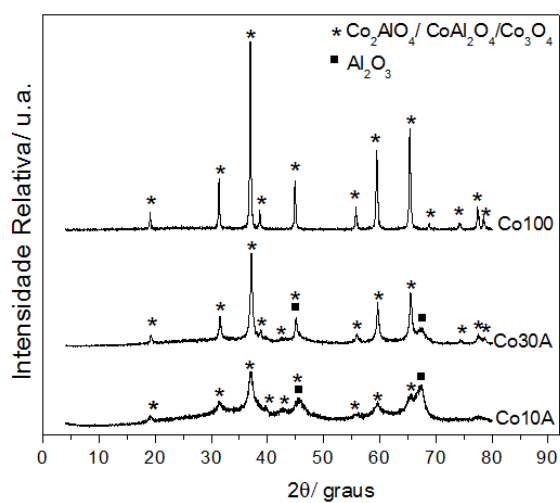


Figura A.5. Difratogramas de raios-X obtidos para as amostras de óxido de cobalto puro e suportado em alumina.

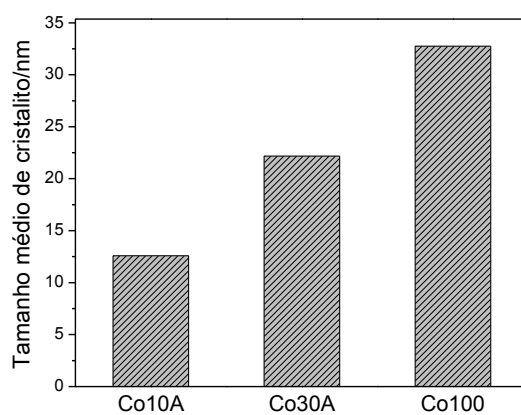


Figura A.6. Tamanho médio dos cristálitos de óxido de cobalto presente nos compósitos suportados em alumina.

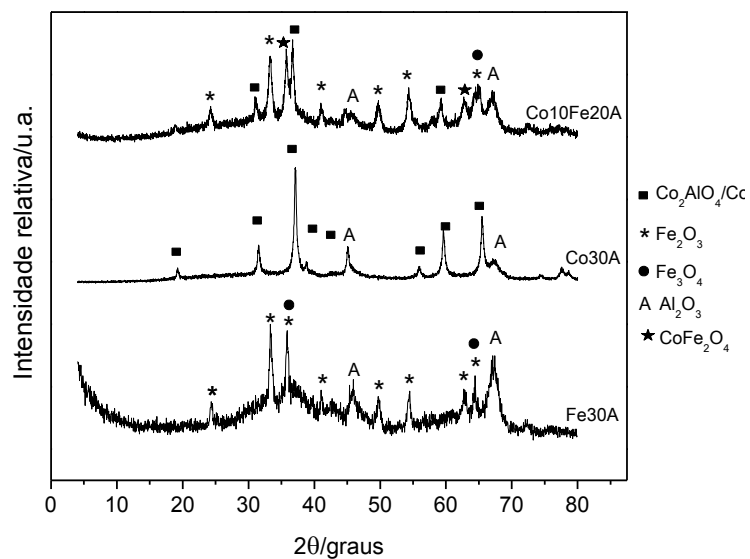


Figura A.7. Difrátogramas de raios-X obtidos para os catalisadores à base de Fe e/ou Co suportados em alumina.

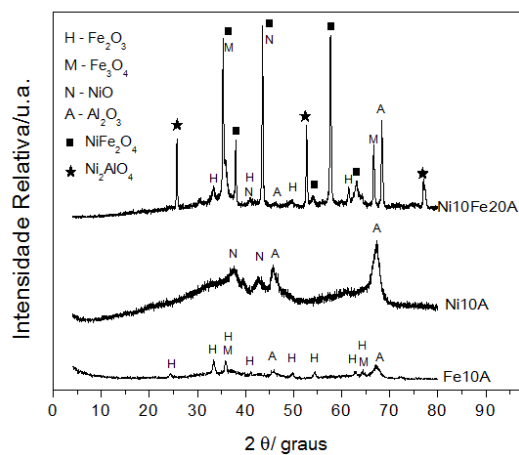


Figura A.8. Difratomogramas de raios-X obtidos para os catalisadores à base de Fe e/ou Ni suportados em alumina.

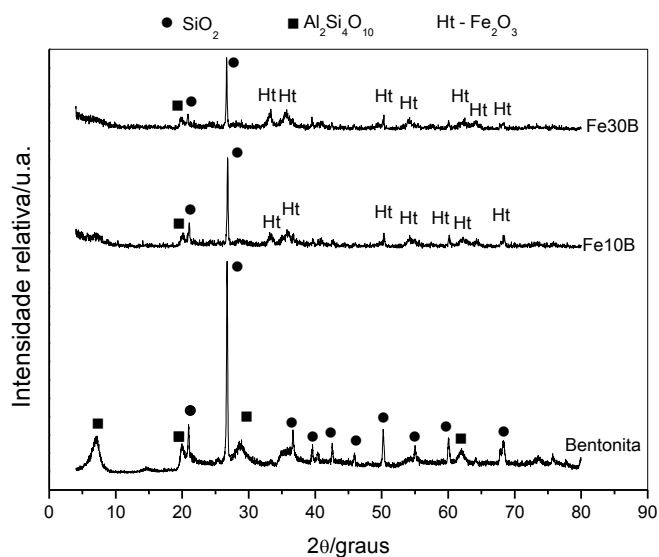


Figura A.9. Difratomogramas de raios-X obtidos para os catalisadores à base de Fe suportados em bentonita

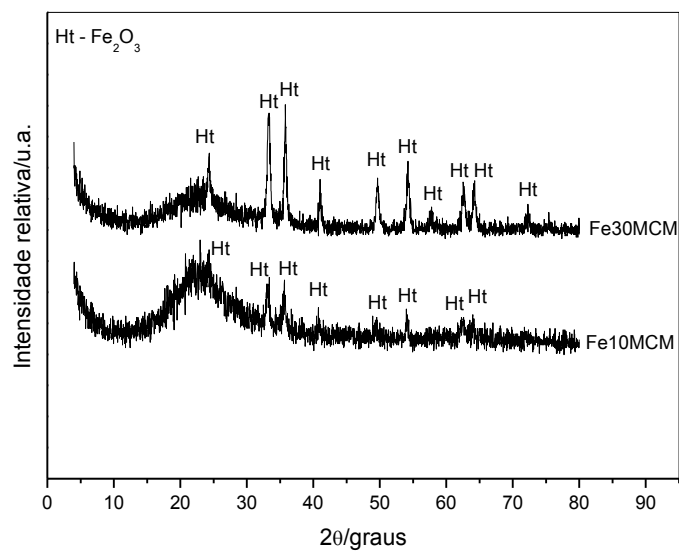


Figura A.10. Difractogramas de raios-X obtidos para os catalisadores à base de Fe suportados em MCM-41

1. TRABALHOS COMPLETOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

OLIVEIRA, Patrícia E.F. ; RIBEIRO, L. P. ; ROSMANINHO, Marcelo G. ; ARDISSON, J. D. ; LAGO, R. M. ; DIAS, A. *A new route to store and transport natural gas lost in petroleum offshore exploration through a reversible process of carbon deposition-hydrogenation*. In: 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão. 16º Congresso Brasileiro de Catálise, 2011.

OLIVEIRA, PEF ; RIBEIRO, L. P. ; Souza, L.R. ; ROSMANINHO, M.G. ; ARDISSON, J. D. ; LAGO, R. M. *Uma rota potencial para aproveitamento da fração gasosa perdida na extração offshore de petróleo via deposição de carbono-oxidação por água em catalisadores de ferro suportados*. In: XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Viña del Mar. XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010.

OLIVEIRA, PEF; Justi, RS; Rodrigues, OMS. *Inconfidentes em Apuros: Desenvolvimento de um material temático*. In: XV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2010, Brasília. XV Encontro Nacional de Ensino de Química, 2010.

OLIVEIRA, PEF; OLIVEIRA, L.D.; LAGO, R. M.; ARDISSON, J.D. *Modificação do Rejeito Areia de Fundição para a Produção de Sistemas Ativos em Processos de Descontaminação Ambiental: Reação de Fenton e a Redução de Cr(VI)*. In: 15 º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009, Búzios. 15 º Congresso Brasileiro de Catálise, 2009. p. 1-6.

2. RESUMOS EXPANDIDOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

OLIVEIRA, Patrícia E.F.; ROSMANINHO, Marcelo G.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. *Produção de hidrocarbonetos durante processos de deposição-oxidação de carbono em sistemas Fe/C: investigação do mecanismo reacional*. In: X Encontro Regional de Catálise, 2012, Araraquara. X Encontro Regional de Catálise, 2012.

3. RESUMOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

OLIVEIRA, Patrícia E.F.; ROSMANINHO, Marcelo G.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. *Produção de hidrocarbonetos durante processos de deposição-oxidação de*

carbono: investigação do mecanismo reacional em sistemas baseados em Fe. In: XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2012, Santa Fe-Argentina. XXIII Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2012.

FREITAS, PE; ROSMANINHO, Marcelo G.; LAGO, R. M.; OLIVEIRA, L. C. A. *Uma nova rota para produção de gás de síntese a partir do glicerol utilizando catalisadores baseados em óxidos de Fe.* In: XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Ouro Preto. XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

OLIVEIRA, P. E. F.; RIBEIRO, Leandro P.; Lago, Rochel M. *Uma nova rota de aproveitamento/transporte de gás natural associado através de catalisadores à base de Fe, Ni e Co suportados.* In: 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

OLIVEIRA, PEF ; RIBEIRO, L. P. ; LAGO, R. M. *Fe and Ni catalysts for the reversible process of carbon deposition-oxidation to syngas.* In: XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2010.

OLIVEIRA, PEF ; RIBEIRO, L. P. ; ROSMANINHO, M.G. ; Souza, L.R. ; LAGO, R. M. ; ARAUJO, M.H. *Redox Fe based materials: A novel concept for hydrogen and organic fuels storage and transportation.* In: IX Brazilian MRS Meeting 2010, 2010, Ouro Preto. IX Brazilian MRS Meeting, 2010.

OLIVEIRA, P. E. F.; ROSMANINHO, M.G.; RIBEIRO, L. P.; ARDISSON, J. D.; LAGO, R. M. *Effect of Sn over Fe supported catalysts in the carbon production by CVD reaction.* In: XII Latin American Conference on the Application of the Mössbauer effect, 2010, Lima. XII Latin American Conference on the Application of the Mössbauer effect, 2010.

LAGO, R. M.; OLIVEIRA, PEF; CUNHA, T. T.; ASSIS, T. A. M.; PIM, W. D.; RIBEIRO, L. P. *Aplicação do rejeito de aciaria na redução de Cr(VI).* In: XXIII Encontro Regional da SBQ-MG, 2009, Juiz de Fora. XXIII Encontro Regional da SBQ-MG, 2009.

OLIVEIRA, PEF; LAGO, R. M.; PENNA, C. A. A.; SILVA, J. C. M.; PAULA, S. F. *C. Aplicação do rejeito de aciaria nas reações de Fenton.* In: XXIII Encontro Regional

da SBQ-MG, 2009, Juiz de Fora. XXIII Encontro Regional da SBQ-MG, 2009.

OLIVEIRA, Patrícia E.F. ; RIBEIRO, Leandro P.; CUNHA, T. T. ; ASSIS, T. A. M. ; PIM, W. D.; PAULA, S. F. C. ; PENNA, C. A. A. ; SILVA, J. C. M.; LAGO, R. M. *Modificação do rejeito de aciaria para aplicação em processos de descontaminação ambiental: Reação de Fenton e redução de Cr(VI)*. In: 2º Workshop interdisciplinar sobre estudos ambientais avançados, 2009, Brumadinho. 2º Workshop interdisciplinar sobre estudos ambientais avançados, 2009.

4. ARTIGOS PUBLICADOS (REFERENTES AO DOUTORADO)

OLIVEIRA, P., RIBEIRO, L. et al. (2011). "Effect of Sn on methane decomposition over Fe supported catalysts to produce carbon." Hyperfine Interactions **203**(1-3): 67-74.

OLIVEIRA, P.E.F., RIBEIRO, L.P. et al. (2013). "Catalytic carbon deposition-oxidation over Ni, Fe and Co catalysts: A new indirect route to store and transport gas hydrocarbon fuels." Catalysis Communications **32**: 58-61.

5. OUTROS ARTIGOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO

COSTA, R.C.C., F.C.C. MOURA, et al. (2010). "Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(VI)." Chemosphere **78**(9): 1116-1120.

OLIVEIRA, P.E.F., OLIVEIRA, L.D. et al. (2011). "Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction." Journal of Hazardous Materials **194**: 393-398.