



**Universidade Federal de Campina Grande**  
**Centro de Ciências e Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 POR MÉTODOS DE AQUECIMENTO  
DISTINTOS E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES (Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15)  
DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

**Aluno:** Jocielys Jovelino Rodrigues

CAMPINA GRANDE  
2011

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 POR MÉTODOS DE  
AQUECIMENTO DISTINTOS E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
(Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

**Área de Concentração:** Fenômenos de Superfície e Reações

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (UAEQ/CCT/UFCG)

CAMPINA GRANDE – PB  
2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

R696s

Rodrigues, Jocielys Jovelino.

Síntese da Peneira Molecular SBA-15 por Métodos de Aquecimento Distintos e Desenvolvimento de Catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15) Destinados a Reação de Fischer-Tropsch / Jocielys Jovelino Rodrigues. - Campina Grande, 2011.

129 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues.

1. Fischer-Tropsch.
2. Cobalto.
3. Rutênio.
4. SBA-15.
5. Microondas. I. Título.

CDU - 66.097 (043)

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

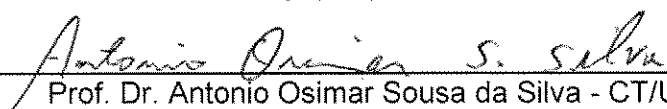
SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 POR MÉTODOS DE  
AQUECIMENTO DISTINTOS E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES  
(Co/SBA-15 E Ru/Co/SBA-15) DESTINADOS A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

DISSERTAÇÃO AVALIADA EM: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

**EXAMINADORES:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues - UAEQ/CCT/UFCEG  
Orientadora

\_\_\_\_\_  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Joana Maria de Farias Barros - (UAE/CES/UFCEG)  
Examinadora Externa

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva - CT/UFAL  
Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB  
2011

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por me proporcionar forças para enfrentar todas as etapas.

A minha família, meu pai Joaquim Jovelino, minha mãe Josefa Rodrigues e minha irmã Josyvania por todo apoio e incentivo.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação, compreensão e presença em todas as etapas do trabalho.

Aos professores Fabiano André Narciso Fernandes, Javier Mario Grau e Max Quirino por todas as sugestões e disponibilidade para a construção deste trabalho.

A meus amigos Daniela Passos, Cláudio Emanuel, Janaina Oliveira, Solange Freire, Daniele Freire, Paulo Victor e Hermes por tantos anos de amizade, e por todos os momentos compartilhados.

Ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais, em especial a Liliane Andrade e Ângela Nogueira.

A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

## PUBLICAÇÕES DURANTE O PERÍODO DE MESTRADO

### Trabalhos publicados

RODRIGUES, J. J. ; LIMA, L. A. ; NOGUEIRA, A. C. ; QUIRINO, M. R. ; RODRIGUES, M. G. F. . Obtenção da peneira molecular mesoporosa SBA-15 utilizando Métodos distintos: Convencional e microondas. In: 8 ENCAT, 2010, Natal. 8 Encat Regional I, 2010.

LIMA, L. A. ; NOGUEIRA, A. C. ; RODRIGUES, J. J. ; RODRIGUES, M. G. F. . Síntese da peneira molecular SBA-15 utilizando casca de arroz como fonte de sílica. In: 8 ENCAT, 2010, Natal. 8 Encat Regional I, 2010.

LIMA, L. A. ; RODRIGUES, J. J. ; SILVA, V. J. ; SOUSA, B. V. ; RODRIGUES, M. G. F. . Síntese, caracterização estrutural e morfológica da peneira molecular mesoporosa SBA-15. In: 54 CBC, 2010, Foz do iguaçu. 54 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2010.

### Trabalhos aceitos em congressos

RODRIGUES, J. J. ; RODRIGUES, M. G. F. ; NOGUEIRA, A. C. . Effect of time synthesis in mesoporous molecular sieve SBA-15 Microwave Assisted Synthesis. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis. Effect of time synthesis in mesoporous molecular sieve SBA-15 Microwave Assisted Synthesis, 2011.

RODRIGUES, J. J. ; RODRIGUES, M. G. F. ; NOGUEIRA, A. C. . Rapid synthesis of mesoporous molecular sieve SBA-15 by different techniques microwave assisted.. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis. Rapid synthesis of mesoporous molecular sieve SBA-15 by different techniques microwave assisted., 2011.

NOGUEIRA, A. C. ; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, L. A. ; RODRIGUES, M. G. F. . Preparation and Characterization of Catalysts Fe/SBA-15 for Fischer Tropsch Synthesis. In: Eighth International Latin American Conference on Powder

Technology, 2011, Florianópolis. Preparation and Characterization of Catalysts Fe/SBA-15 for Fischer Tropsch Synthesis, 2011.

RODRIGUES, J. J. ; PATRICIO, A. C. ; MOTA, M. F. ; RODRIGUES, M. G. F. . Adsorption of oil from aqueous solutions using mesoporous molecular sieve SBA-15. In: Eighth International Latin American Conference on Powder Technology, 2011, Florianópolis. Adsorption of oil from aqueous solutions using mesoporous molecular sieve SBA-15, 2011.

#### **Trabalhos submetidos em Congressos**

LIMA, L. A. ; RODRIGUES, J. J. ; LIMA, W. S. ; BARBOSA, A. S. ; FERNANDES, F. A. N. ; RODRIGUES, M. G. F. . Impregnação do Cobalto na peneira molecular SBA-15 e avaliação na Síntese de Fischer-Tropsch. In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão. Impregnação do Cobalto na peneira molecular SBA-15 e avaliação na Síntese de Fischer-Tropsch, 2011

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, M. G.F. Síntese da Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15 utilizando métodos de aquecimento distintos. . In: 16 Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão.

NOGUEIRA, A. C.; RODRIGUES, J. J.; LIMA, A. L.; RODRIGUES, M. G. F. Obtenção e caracterização de catalisadores Co/SBA-15 destinados a síntese de Fischer-Tropsch. 6° Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Florianópolis, 2011.

RODRIGUES, J.J.; RODRIGUES, M. G. F., Preparação, Caracterização da Peneira Molecular SBA-15 e Tratamento Hidrotérmico, XVII Congresso Argentino de Catalisis. Buenos Aires, 2011.

#### **Artigo submetido em revista**

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2011.

## RESUMO

A introdução do rutênio como promotor surge como uma alternativa promissora para reduzir muito mais facilmente as partículas de óxido de cobalto, aumentar a dispersão de cobalto e inibir a desativação do catalisador. Sendo assim, este trabalho tem como objetivos: preparar a peneira molecular SBA-15 utilizando métodos distintos de aquecimento e avaliar na reação de Fischer-Tropsch os catalisadores 20%Co/SBA-15 (convencional), 20%Co/SBA-15 (microondas) e 0,5%Ru20%Co/SBA-15 (convencional). Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida utilizando como suporte as peneiras moleculares SBA-15. Na peneira molecular SBA-15, métodos convencional e microondas, foi impregnado o cobalto através da solução aquosa de nitrato de cobalto. Na sequência foi incorporado o promotor rutênio usando solução de cloreto. As amostras foram caracterizadas por DRX, EDX, ATD, RTP, MEV e adsorção física de N<sub>2</sub>. A reação de Fischer-Tropsch foi conduzida à 240°C, pressão de 20 bar utilizando uma relação molar H<sub>2</sub>/CO = 1, em um reator leito de lama durante um tempo de reação de 8 h. A obtenção da peneira molecular mesoporosa, SBA-15 pelos métodos de aquecimento convencional e por energia de microondas pôde ser confirmada pelos difratogramas de raios X, com destaque para a SBA-15 obtida com curtos tempos de cristalização pelo método de aquecimento com energia de microondas. As áreas superficiais específicas diminuem e o volume de poro varia, devido ao bloqueio dos poros pelo cobalto e pelo promotor rutênio, mas a estrutura da peneira molecular SBA-15 não é alterada. Os perfis de RTP dos catalisadores das séries Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15 permitiram verificar a presença de picos distintos que pode ser causado pela dispersão do cobalto. Os resultados obtidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch pelos catalisadores apresentaram altas seletividades a hidrocarbonetos (C<sub>5</sub><sup>+</sup>) de alto valor agregado, bem como verificou-se que a co-impregnação do promotor rutênio no catalisador Co/SBA-15 (método convencional) favoreceu o aumento da seletividade para hidrocarbonetos C<sub>5</sub><sup>+</sup>. Os catalisadores em estudo apresentaram alta seletividade a C<sub>5</sub><sup>+</sup> maior do que a seletividade de catalisadores comerciais suportados em sílica relatados pela literatura.

**Palavras-Chave:** Fischer-Tropsch, SBA-15, cobalto, rutênio, SBA-15, microondas.



## ABSTRACT

The introduction of ruthenium as a promoter emerges as a promising alternative to reduce more easily the particles of cobalt oxide, increase the dispersion of cobalt and inhibit deactivation of the catalyst. Therefore, this study aims: to prepare the SBA-15 molecular sieve using different heating methods and evaluate the reaction of Fischer-Tropsch catalysts Co/SBA-15 20% (conventional), 20% Co/SBA-15 (microwave) and 0.5% Ru/20 Co/SBA-15% (conventional). The catalysts were prepared via humid impregnation using as support the SBA-15 molecular sieves. In molecular sieve SBA-15, the conventional method, the cobalt was impregnated by aqueous solution of cobalt nitrate. Following Onboard the promoter was using ruthenium chloride solution. The samples were characterized by XRD, EDX, DTA, RTP, SEM and  $N_2$  adsorption. The Fischer-Tropsch reaction was conducted at 240°C, pressure of 20 bar using a molar relation  $H_2/CO = 1$  in a slurry reactor during a reaction time of 8 h. Obtaining the mesoporous molecular sieve, SBA-15 by conventional heating methods and microwave energy could be confirmed by X-ray diffraction patterns, with emphasis on the SBA-15 obtained with short times of crystallization by the method of heating with microwave energy. The specific surface areas and pore volume decrease varies, due to blockage of pores by cobalt and the ruthenium promoter, but the structure of molecular sieve SBA-15 is not changed. The RTP profiles of the catalysts of the series and Co/SBA-15 Ru/Co/SBA-15 evidenced the presence of distinct peaks that can be caused by the dispersion of cobalt. The results obtained from the Fischer-Tropsch synthesis catalysts showed high selectivities for the hydrocarbons ( $C_5^+$  high-value, and it was found that co-impregnation of the ruthenium catalyst promoter Co/SBA-15 (conventional method) favored increasing the selectivity for  $C_5^+$  hydrocarbons. The catalysts studied showed high selectivity to  $C_5^+$  selectivity higher than that of commercial catalysts supported on silica reported in the literature.

**Keywords:** Fischer-Tropsch, cobalt, ruthenium, SBA-15, microwave.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA TABELAS.....	ii
LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÕES.....	iii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Justificativa.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2 Objetivos.....</b>	<b>21</b>
1.2.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	21
1.2.2 <i>Objetivos Específicos.....</i>	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
<b>2.1 Processo de produção de combustíveis líquidos.....</b>	<b>22</b>
2.1.1 <i>Geração do gás de síntese.....</i>	22
2.1.2 <i>Conversão do gás de síntese: Mecanismo.....</i>	23
2.1.2.1 <i>Mecanismo de Carbeno.....</i>	25
2.1.2.2 <i>Mecanismo de Hidroxicarbeno.....</i>	27
2.1.2.3 <i>Mecanismo de Inserção de CO.....</i>	28
2.1.2.4 <i>Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF).....</i>	29
2.1.3 <i>Hidroprocessamento.....</i>	31
<b>2.2 Tipos de Reatores.....</b>	<b>32</b>
2.2.1 <i>Reatores Slurry (lama).....</i>	32
<b>2.3 Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch.....</b>	<b>33</b>
<b>2.4 Promotores.....</b>	<b>35</b>
<b>2.5 Suportes.....</b>	<b>36</b>
<b>2.5.1 Peneiras Moleculares.....</b>	<b>36</b>
2.5.1.1 <i>SBA-15.....</i>	41
2.5.1.2 <i>Síntese da SBA-15.....</i>	42
2.5.1.3 <i>Mecanismo de Formação de Mesoporos.....</i>	43
<b>2.6 Aquecimento por energia de Microondas.....</b>	<b>46</b>

2.6.1 Preparo de amostra assistido por aquecimento com energia de microondas.....	48
2.6.2 Síntese de zeólitas através do método de microondas.....	49
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>51</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>51</b>
3.1.1 Síntese da SBA-15.....	51
3.1.2 Síntese hidrotérmica com aquecimento convencional.....	51
3.1.3 Síntese hidrotérmica com aquecimento com energia de microondas...	53
3.1.4 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15.....	54
3.1.5 Preparação do catalisador Co/SBA-15 – Impregnação do Cobalto sobre o suporte SBA-15.....	54
3.1.6 Tratamento Térmico do Catalisador Co/SBA-15.....	55
3.1.7 Preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15 – co-impregnação do Rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15.....	56
3.1.8 Tratamento Térmico do Catalisador Ru/Co/SBA-15.....	57
3.1.9 Caracterização.....	57
3.1.9.1 Difração de Raios X (DRX).....	57
3.1.9.2 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	58
3.1.9.3 Análise Térmica Diferencial (ATD) .....	59
3.1.9.4 Redução a Temperatura Programada (RTP).....	59
3.1.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	60
3.1.9.6 Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET).....	60
3.2.0 Avaliação Catalítica.....	61
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>62</b>
4.1 Difração de Raios X (DRX).....	62
4.2 Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).....	71
4.3 Análise Térmica Diferencial (ATD).....	74

4.4 Redução à Temperatura Programada (RTP).....	75
4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	78
4.6 Adsorção Física de N <sub>2</sub> (BET).....	79
4.7 Avaliação catalítica.....	88
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>92</b>
<b>6 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>108</b>

## LISTA DE FIGURAS

i

Figura 1	Mecanismo de Carbeno para a SFT.....	26
Figura 2	Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.....	28
Figura 3	Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.....	29
Figura 4	Seletividade de hidrocarbonetos calculada a partir da equação ASF em função de $\alpha$ .....	31
Figura 5	Reator tipo Slurry (lama).....	33
Figura 6	Exemplo de materiais micro, meso e macroporosos mostrando o domínio de distribuição de tamanho de poros típicos.....	37
Figura 7	Representação geral dos tipos de surfactantes.....	38
Figura 8	Algumas organizações dos surfactantes.....	38
Figura 9	Mecanismo de Formação da sílica mesoporosa.....	39
Figura 10	Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.....	40
Figura 11	Esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.....	41
Figura 12	Difratograma de raios X a baixo ângulo típico da SBA-15.....	42
Figura 13	Formula estrutural do P123.....	42
Figura 14	Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.....	46
Figura 15	a) Aquecimento condutivo: corrente de convecção e b) aquecimento por radiação microondas: absorção direta da energia.....	47
Figura 16	Número de artigos publicados sobre a síntese de zeólitas e membranas pelo método microondas.....	50
Figura 17	Modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: a) proteção de aço inoxidável, (b) autoclave em teflon.....	52
Figura 18	Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de aquecimento convencional.....	53
Figura 19	Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de energia com microondas.....	54
Figura 20	Esquema para a impregnação do cobalto sobre o suporte SBA-15.....	55
Figura 21	Esquema do processo de calcinação do catalisador Co/SBA-15.....	56

Figura 22	Esquema para a co-impregnação do rutênio sobre o suporte SBA-15.....	57
Figura 23	Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 sintetizada pelos métodos de aquecimento convencional.....	62
Figura 24	Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 sintetizada pelos métodos de aquecimento com energia de microondas.....	63
Figura 25	Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.....	64
Figura 26	Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 calcinada, obtida pelos métodos de aquecimento convencional.....	66
Figura 27	Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 calcinada, obtida pelos métodos de aquecimento com energia de microondas.....	66
Figura 28	Difratogramas dos catalisadores (aquecimento convencional).....	68
Figura 29	Difratogramas dos catalisadores (aquecimento convencional) após o processo de impregnação e calcinação.....	68
Figura 30	Difratogramas dos catalisadores (aquecimento com microondas).....	69
Figura 31	Difratogramas dos catalisadores (aquecimento com microondas) após o processo de impregnação e calcinação.....	69
Figura 32	Análise térmica diferencial da SBA-15 calcinada: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento com energia de microondas.....	74
Figura 33	Perfis de RTP dos catalisadores: 20% Co/SBA-15 e 0,5% Ru/20% Co/SBA-15.....	75
Figura 34	Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional.....	78
Figura 35	Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento com energia de microondas.....	79
Figura 36	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento: a) convencional e b) microondas.....	80
Figura 37	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C dos catalisadores de (a) 10% Co/SBA-15 convencional e (b) 10% Co/SBA-15 microondas.....	81
Figura 38	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C dos catalisadores	

	de (a) 15% Co/SBA-15 convencional e (b) 15% Co/SBA-15 microondas.....	82
Figura 39	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C dos catalisadores de (a) 20% Co/SBA-15 convencional e (b) 20% Co/SBA-15 microondas.....	83
Figura 40	Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> a -196°C do catalisador de 0,5%Ru 20% Co/SBA-15 convencional.....	84
Figura 41	Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal.....	86
Figura 42	Representação esquemática da estrutura do SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos.....	87

## LISTA TABELAS

ii

Tabela 1	Condições de análises pelo EDX.....	59
Tabela 2	Valores dos ângulos $2\theta$ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SBA-15.....	65
Tabela 3	Valores dos ângulos $2\theta$ e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras 10%, 15% , 20% Co/SBA-15 e 0,5% Ru 20% Co/SBA-15.....	70
Tabela 4	Resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores obtidos via Difração de Raios-X.....	71
Tabela 5	Composição química da amostras de SBA-15 obtida pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de microondas.....	72
Tabela 6	Composição química dos catalisadores com 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de óxidos.....	72
Tabela 7	Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 10%, 15%, 20% de Co sobre o suporte SBA-15 na forma de elementos.....	73
Tabela 8	Resultados de adsorção de $N_2$ .....	85
Tabela 9	Seletividade a hidrocarbonetos leves ( $C_1$ - $C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos $C_5+$ para os catalisadores 20% Co/SBA-15 convencional, 20% Co/SBA-15 microondas e 0,5% Ru/20% Co/SBA-15 em um reator de leito de lama.....	89



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

iii

- $a_0$  - Parâmetro de cela unitária
- $a_H$  - Parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal
- ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica
- ASF - Anderson-Schulz-Flory
- ATD - Análise Térmica Diferencial
- BET - Brunnauer, Emmet e Teller – equação para o cálculo de área superficial específica de sólidos porosos
- BJH - Barret, Joiner e Halenda – equações para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
- DCT - Detector de condutividade térmica
- DRX - Difração de Raios-X
- $d_{100}$  - Distância interplanar entre os planos (100)
- $D_p$  - Diâmetro de poro
- $e$  - Espessura de parede
- EDX - Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva
- FT - Fischer tropsch
- FTS - Síntese de Fischer Tropsch
- GTL - Gas-To-Liquids
- ISM - Industrial, Scientific and Medical
- IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry
- KV - Quilovolts
- KWh - Quilowatt-hora
- LCT - Liquid Crystal Templating
- MCM-41 - Composição do material, n° 41 Mobil
- MCM-48 - Composição do material, n° 48 Mobil
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- M41S - Molbil 41 Synthesis
- PEO - Polioxietileno
- PMs - Peneiras Moleculares Mesoporosas
- PPO - Polioxipropileno
- P123 - Copolímero desenvolvido pela BASF utilizado na preparação de estruturas micro/mesoporosas.

$S_{BET}$  - Área específica do sólido calculada pela equação de BET

SASOL - South African Synthetic Oli Limited

SBA -15 – Estrutura mesoporosa desenvolvida na Santa Barbara University, de número 15

SFT- Síntese de Fischer-Tropsch

TG - Termogravimétrica

TEOS -Tetraetilortosilicato

$V_t$  - Volume total de poros

WGS - water-gas shift

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um aumento de interesse pela busca de fontes alternativas para produção de combustíveis, estimulado, pela diminuição nas reservas da principal fonte energética que movimenta a economia global, o petróleo. Diante da crescente produção de gás natural, nos últimos anos pesquisas vêm sendo realizadas para o aproveitamento desse gás como fonte de energia alternativa ao petróleo a curto prazo (PRIETO *et al*, 2009).

O gás natural é composto aproximadamente de 90% de metano. Para o uso do metano como fonte de energia, são necessárias transformações químicas. Assim, uma alternativa seria a transformação do metano em combustíveis líquidos transportáveis como o diesel e a gasolina, esse processo é conhecido como *Gas-to-Liquids* (GTL). Este processo permite obter os derivados do petróleo diretamente do gás natural extraído dos campos de petróleo (associado ou não associado). O combustível gerado por esta tecnologia é considerado mais limpo do que o gerado a partir do refino. A técnica que possibilita esta transformação é chamada Síntese de Fischer-Tropsch, em homenagem aos dois cientistas alemães que descobriram este processo nos anos 1920 (FEIO *et al*, 2008).

Apesar da tecnologia Fischer-Tropsch ser explorada há mais de cinquenta anos, ela ainda sofre limitações quanto à eficiência térmica, à desativação de catalisadores, ao controle de seletividade aos produtos, e aos altos custos operacionais envolvidos. O grau de influência destas restrições está diretamente relacionado aos projetos de novos catalisadores e ao desenvolvimento das tecnologias empregadas nos processos e nos reatores (MENDES, 2006).

Catalisadores para a SFT que têm atividade suficiente para aplicação industrial são compostos de Ni, Co, Fe e Ru. Catalisadores de cobalto suportados têm sido considerados os mais eficientes quando se visa à produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, pois promovem maiores rendimentos e têm um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro) (GONZALES *et al.*, 2009; XIONG *et al.*, 2008; SHAN *et al.*, 2009).

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. KOGELBAUER *et al.* (1996) estudaram o efeito de Ru nos catalisadores de Co preparados por diferentes métodos e concluíram que o Ru aumentou a redução de cobalto a óxidos, favoreceu sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $C_5^+$  (CAI; LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; GONZALES *et al.*, 2009).

Em contra partida, a visão geral de que a Síntese de Fischer-Tropsch é catalisada apenas pelo metal deve ser abandonada, o tipo de suporte poderia influenciar significativamente a atividade e a seletividade na síntese de Fischer-Tropsch (MENDES, 2006).

Dessa forma, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. Já foram investigados suportes tais como MCM-48, MCM-41, HMS e recentemente, a peneira molecular mesoporosa SBA-15 (MEYNEN *et al.*; 2009, CAI; LI, 2008; XIANG; LI, 2006; JALAMA *et al.*, 2007). SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado primeiramente por ZHAO *et al.*, (1998). Essa sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada possui uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial, em torno de 800 m<sup>2</sup>/g (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

No método de aquecimento convencional, a SBA-15 sofre um tratamento hidrotérmico em uma estufa a 100°C durante 48 horas (ZHAO *et al.*, 1998; MEYNEN *et al.*; 2009). Diversos pesquisadores vêm realizando estudos com o intuito de minimizar o tempo de síntese, bem como evitar os efeitos do gradiente térmico dos métodos tradicionais de síntese, um método que vem sendo utilizado para este objetivo é a síntese em microondas (CONNER; TOMPSETT; YNGVESSON, 2004). Enquanto o aquecimento convencional é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as microondas geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores. Portanto, neste caso, o material que está sendo aquecido tem gradiente de calor menos acentuado e temperatura mais uniforme através de todo material (YAU; KWONG, 2008).

Neste sentido, este trabalho teve por objetivo sintetizar catalisadores de cobalto e rutênio, pelos métodos convencional e microondas com teor metálico nominal em massa de 10%, 15% e 20% de cobalto e 0,5% de rutênio, suportados na peneira molecular SBA-15, a fim de se verificar o efeito deste suporte na Síntese de

Fischer-Tropsch. As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de raios X, Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, Análise térmica (ATD), Redução a temperatura programada, Microscopia eletrônica de varredura e Medidas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. Os catalisadores preparados com teores de 20% de cobalto e 0,5% de rutênio foram avaliados na Reação de Fischer-Tropsch em um reator leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL, utilizando-se as condições (T = 240°C, P = 20 bar, Razão H<sub>2</sub>/CO = 1 e tempo de reação de aproximadamente 8 horas).

### 1.1. Justificativa

Motivado pela busca de fontes alternativas para produção de combustíveis limpos, bem como pelas especificações impostas, a fim de minimizar os impactos ambientais provocados por combustíveis automotivos, este trabalho tem como objetivo obter a peneira molecular mesoporosa SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolver catalisadores Co/SBA-15 para serem avaliados na reação de Fischer-Tropsch.

Pesquisas vêm sendo realizadas com o intuito de minimizar o tempo de síntese de materiais mesoporosos, um método utilizado para isto é a síntese em microondas, que reduz o tempo de síntese e apresenta um consumo de energia menor se comparado a síntese hidrotérmica convencional. Dessa forma catalisadores Co/SBA-15 destinados ao processo de Fischer-Tropsch, preparados com o suporte SBA-15 e sintetizado por aquecimento com energia de microondas tornam-se extremamente viáveis pela redução no tempo de síntese bem como pela diminuição das emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> para a atmosfera, uma vez que o combustível obtido é praticamente isento de compostos nitrogenados e sulfurados.

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver catalisadores de cobalto suportado em peneiras moleculares SBA-15, destinados à síntese de Fischer-Tropsch para produzir hidrocarbonetos  $C_5^+$ , incluindo o efeito da introdução de rutênio como promotor.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar a Peneira Molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos: aquecimento convencional e aquecimento com energia de microondas.
- Caracterizar os materiais sintetizados por diversas técnicas físico-químicas de análises tais como: Difração de raios-X (DRX), Análise química através de raios X por energia dispersiva (EDX), Análise termogravimétrica (ATD), Adsorção física de  $N_2$  (Método de BET) e Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar os custos energéticos da síntese da peneira molecular SBA-15.
- Preparar os catalisadores Co/SBA-15 convencional e microondas via impregnação úmida, com teores de 10%, 15% e 20% de cobalto.
- Preparar o catalisador 0,5%Ru/20%Co/SBA-15 (convencional) via co-impregnação, 0,5% de rutênio.
- Caracterizar os catalisadores pelas diversas técnicas: Difração de raios-X (DRX), Análise química através de Raios X por energia dispersiva (EDX), Redução a temperatura programada (RTP) e adsorção física de  $N_2$  (Método de BET).
- Avaliar o desempenho dos catalisadores 20%Co/SBA-15 (convencional e microondas) na síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de  $C_5^+$ .
- Investigar o efeito da adição do promotor rutênio na síntese de Fischer-Tropsch para obtenção de  $C_5^+$ .

## CAPÍTULO 2

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1 Processo de produção de combustíveis líquidos

Os trabalhos iniciais da aplicação da síntese de Fischer-Tropsch foram realizados na Alemanha, em seguida a experiência norte-americana, impulsionada pelo interesse demonstrado pela Standard Oil. Em paralelo na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E por fim a experiência sul-africana, favorecida na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950 e permanece no mercado até os dias de hoje (TAVASOLI *et al.*, 2008; VOSLOO, 2001).

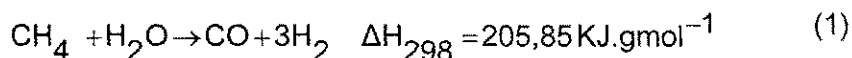
O processo para a conversão do gás natural em produto líquido via Síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese,
- Hidroprocessamento.

##### 2.1.1 Geração do gás de síntese

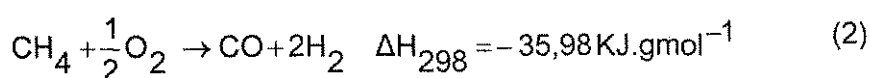
As plantas de geração de gás de síntese correspondem à cerca de 50 % dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, isto explica o enorme esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (WILHELM *et al.*, 2001). Os processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: reforma a vapor; oxidação parcial; reforma auto térmica; reforma combinada ou em dois estágios; e reforma a seco. Sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas

empregadas na indústria. As equações termoquímicas das duas reações são mostradas nas equações (1) e (2), respectivamente.



A formação da mistura pela reforma a vapor do metano é a tecnologia mais empregada, apresentando como grande vantagem o fato de não requerer uma planta para fornecimento de oxigênio. Porém, apresenta desvantagens quando comparada aos demais métodos, dentre as quais a composição da corrente de produto com razão H<sub>2</sub>/CO muito acima da razão ótima, menores conversões devido ao limite de temperatura de operação inferior aos demais e o alto custo dos reformadores a vapor, limitando a sua aplicação a plantas com maior capacidade (VOSLOO, 2001).

De acordo com VOSLOO (2001), a oxidação parcial do metano fornece uma razão H<sub>2</sub>/CO mais próxima da razão ótima. Porém, por operar a temperaturas mais elevadas, favorece a formação de fuligem e outros gases os quais requerem um tratamento para limpeza. Os custos do processo também são maiores devido ao alto consumo de oxigênio. Além disso, o metano não convertido ou formado como subproduto da reação de Fischer-Tropsch precisa de uma etapa adicional para remoção do CO<sub>2</sub> para reciclar a corrente gasosa para a etapa de geração, elevando os custos do processo.



### 2.1.2 Conversão do gás de síntese: Mecanismo

A síntese de Fischer-Tropsch fornece principalmente hidrocarbonetos saturados e insaturados, alcançando até mesmo aqueles com alto ponto de fusão. As seguintes equações são válidas:



Olefinas:



Parafinas:



Estas reações são fortemente exotérmicas (DALAI; DAVIS, 2008), fazendo com que a remoção de calor do reator seja um ponto crítico do processo.

Reações secundárias incluem a produção de metano (equação 5), de carbono sólido pela reação de Boudouard (equação 6), além da produção de alcoóis (equação 7).

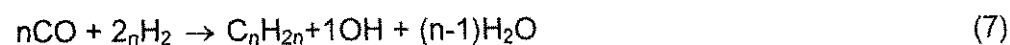
Metanação:



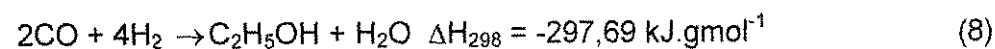
Reação de Boudouard ou Reação de Desproporcionamento:



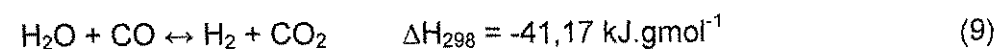
Produção de alcoóis



O etanol é o principal álcool formado na reação, com equação termoquímica mostrada na equação (8).



Além destas reações, há ainda a reação de deslocamento, também denominada reação water-gas shift (WGS) ou simplesmente reação shift, mostrada na equação (9).

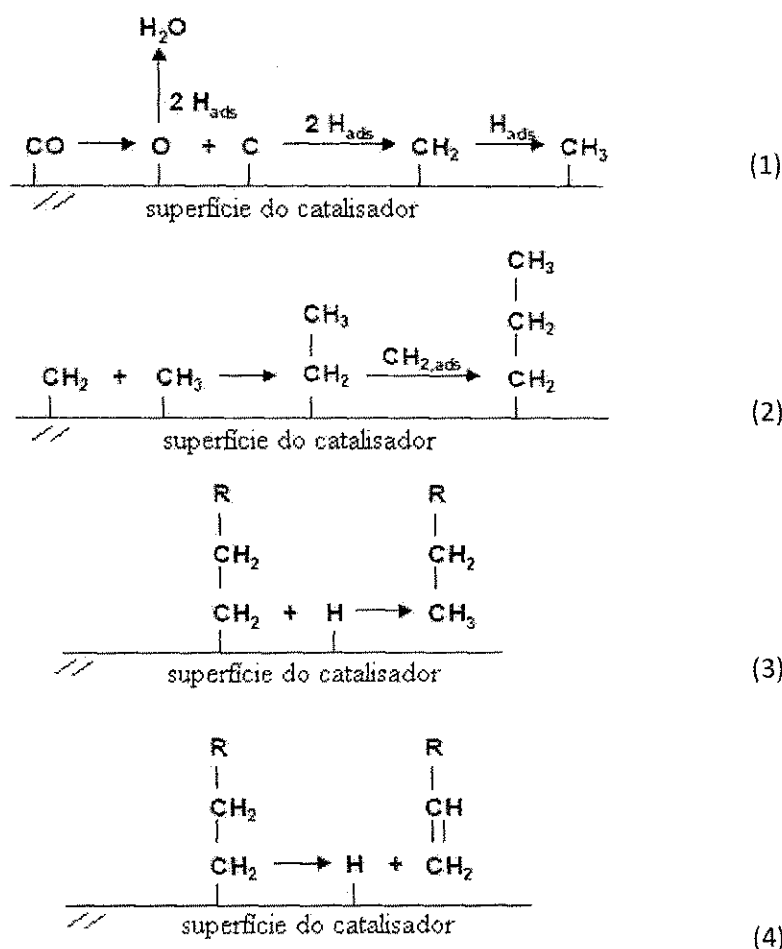


Esta reação é particularmente importante por possibilitar a alteração da razão  $H_2/CO$ , um parâmetro muito importante no processo. A reação WGS é de grande interesse para a conversão da mistura formada a partir do carvão, o qual produz uma mistura muito rica em monóxido de carbono, com razão molar aproximadamente igual a 0,7. O reciclo de uma vazão adequada da corrente gasosa efluente permite elevar o valor da razão  $H_2/CO$  da mistura de alimentação a um valor mais apropriado para a síntese de Fischer-Tropsch.

Apesar da síntese de Fischer-Tropsch ser conhecida há mais de 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais freqüentemente citados.

#### 2.1.2.1 Mecanismo de Carbeno

O mecanismo de carbeno foi proposto por Fischer e Tropsch, em 1926, nesse mecanismo a síntese procede via hidrogenação de carbetos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam a espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação, ou seja, são formados intermediários  $C_1$  adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie  $CH_x$  adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de  $C_xH_y$  adsorvida (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI; KEOGH; BURTRON, 2005). Na Figura 1 é apresentado o mecanismo de Carbeno.



**Figura 1** - Mecanismo de Carbeno para a SFT. (1) Adsorção dissociativa de CO e de H<sub>2</sub>; (2) Reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero; (3) Propagação e (4) Terminação.

Fonte: (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI; KEOGH; BURTRON, 2005).

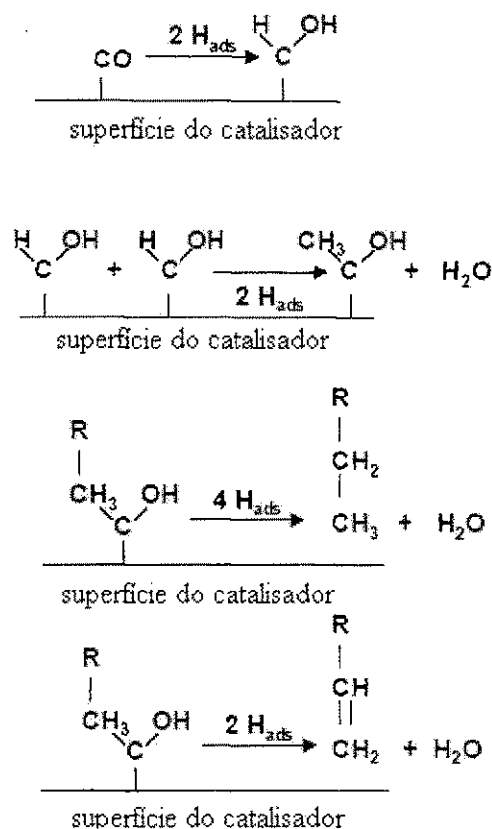
Evidências espectroscópicas evidenciam que CO é reduzido para carbono elementar e subsequentemente, convertido para os intermediários CH e CH<sub>2</sub>, de acordo com PONEC e VAN BARNEVELD (1979), BRADY e PETTIT (1980). Estes autores realizaram experimentos que mostram como os intermediários CH<sub>2</sub> podem se formar com facilidade e em seqüência, reagir para resultar nos hidrocarbonetos de cadeia longa. Sendo assim, o mecanismo de carbeno parece ser o mais aceitável para reações de formação de hidrocarbonetos em fases ativas de rutênio, cobalto e ferro.

A principal limitação do mecanismo via carbetos é a não formação de produtos oxigenados, que também estão em quantidades significativas nos produtos da reação (SHI; KEOGH; BURTRON, 2005).

### 2.1.2.2 Mecanismo de Hidroxicarbeno

Este mecanismo propõe que o processo de crescimento da cadeia ocorre por meio de uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. Na Figura 2 é apresentado o mecanismo na qual as espécies de hidroxicarbeno são os intermediários-chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido.

O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio. A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de álcoois durante a reação de Fischer-Tropsch leva à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Um dos maiores problemas associados a este mecanismo é a interação de duas espécies hidroxicarbenos por meio da ligação dos carbonos eletrofilicos para formar uma ligação C-C (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI; KEOGH; BURTRON, 2005).



**Figura 2** - Mecanismo de Hidroxicarbeno para a SFT.

Fonte: (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI; KEOGH; BURTRON, 2005).

### 2.1.2.3 Mecanismo de Inserção de CO

Neste mecanismo o crescimento da cadeia ocorre via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos.

Este mecanismo é apresentado na Figura 3, onde a espécie carbonil é o intermediário-chave. O mesmo baseia-se em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos

organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch.

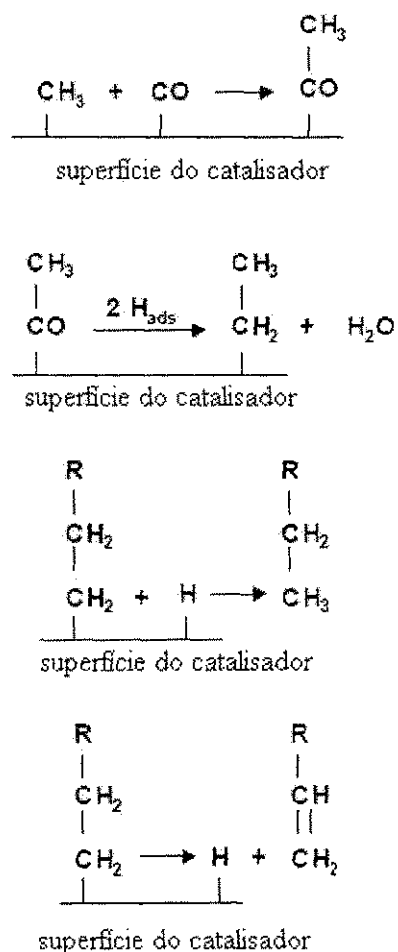


Figura 3 - Mecanismo de Inserção de CO para a SFT.

Fonte: (KOLLAR, *et al.*, 2010; SHI; KEOGH; BURTRON, 2005).

#### 2.1.2.4 Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

Na síntese de FT, a seletividade em hidrocarbonetos produzidos é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia. A distribuição dos hidrocarbonetos derivados da síntese de FT é geralmente descrita pelo modelo cinético de polimerização dos fragmentos

intermediários, que pode ser representada pelo modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (TAVAKOLI, 2008).

Pelo modelo de distribuição dos produtos de ASF, a distribuição de hidrocarbonetos pode ser descrita pela equação 10:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (10)$$

Onde  $m_n$  representa a fração mássica dos hidrocarbonetos com  $n$  carbonos dividida pelo número de carbonos desta cadeia,  $n$ .

O fator  $\alpha$  representa a probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, independente de  $n$ , sendo definido de acordo com a equação 11:

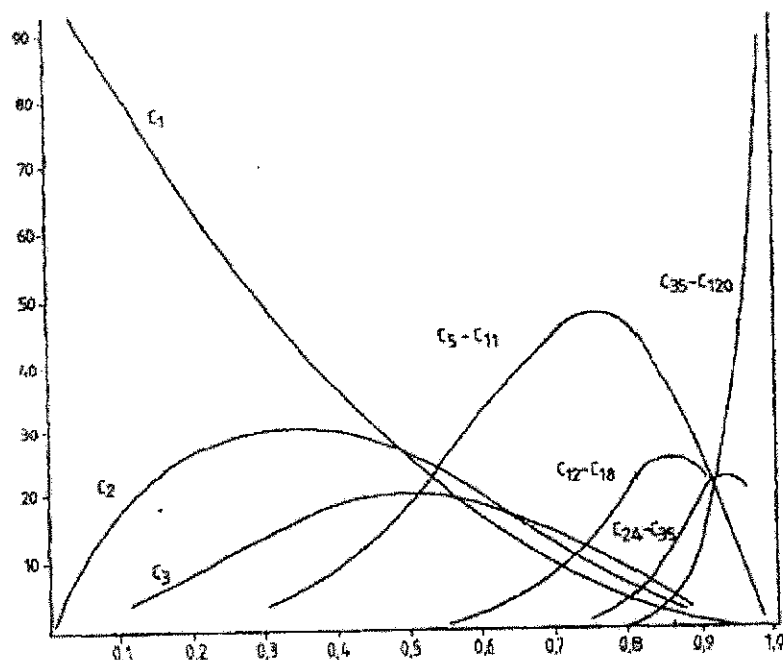
$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad (11)$$

Onde a velocidade de propagação da cadeia é representada por  $r_p$  e a velocidade de terminação da cadeia por  $r_t$ .

Para facilitar os cálculos do fator  $\alpha$  procede-se a linearização da equação (10):

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left[\frac{(1 - \alpha^2)}{\alpha}\right] \quad (15)$$

Assim, o fator  $\alpha$  determina a distribuição total do número de carbonos da SFT, como mostrado na Figura 4:



**Figura 4.** Seletividade de hidrocarbonetos (com base nos átomos de C) calculada a partir da equação ASF em função de  $\alpha$ .

Fonte: Dry, 1981 e 1990.

Observa-se na Figura 4 que valores de  $\alpha$  próximos a 0 possui uma seletividade de hidrocarbonetos leves, ou seja, com menor número de carbono. Enquanto a seletividade para hidrocarbonetos com longas cadeias carbônicas possui valores de  $\alpha$  próximos a 1. Observa-se, que o aumento do  $\alpha$  diminui exponencialmente a produção de metano ( $C_1$ ), assim como favorece a produção de hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos ( $C_{20}^+$ ).

### 2.1.3 Hidroprocessamento

O hidroprocessamento consiste na etapa do processo utilizado para o tratamento da cera produzida no processo de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas. Os processos convencionais de refino como o hidrocraqueamento, destilação, reforma catalítica, alquilação e isomerização podem ser utilizados nesta etapa.



A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (KLERK, 2008; LUNFSFORD, 2000).

## 2.2 Tipos de Reatores

Conforme DRY (2002), STEYNBERG *et al.* (2004) e ESPINOZA *et al.* (1999), os principais modelos de reatores encontrados na indústria são: reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado e reatores do tipo Slurry (lama). O reator utilizado nesse trabalho será do tipo Slurry (lama), representado na Figura 4.

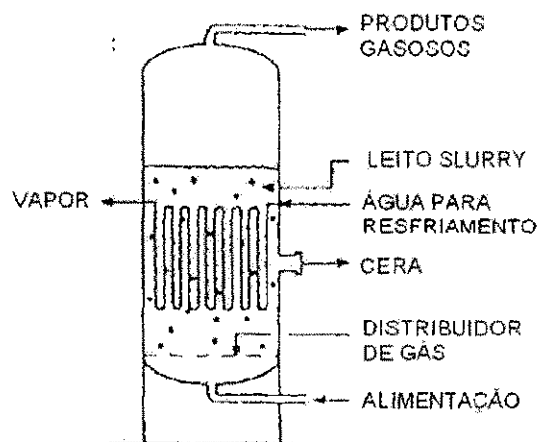
### 2.2.1 Reatores Slurry (lama)

De acordo com JUNG *et al.*, (2010) comparado ao reator de leito fixo, o reator slurry apresenta como vantagens a utilização de partículas com menor diâmetro, facilitando a difusão, a operação é próxima da isotermicidade devido a excelente troca térmica e os catalisadores podem ser adicionados ou removidos durante a operação.

A clara vantagem do reator de lama é que a homogeneização da fase líquida é uma operação quase isotérmica. Uma desvantagem associada é o retorno do fluxo da fase gasosa que é borbulhada através da lama, que ocasiona significantes decréscimos na conversão e na produtividade do reator (DRY, 2002).

Nos reatores slurry o gás de síntese é alimentado pelo fundo, sendo distribuído pelo vaso onde encontram-se dispersos produtos líquidos da reação com partículas do catalisador sólido suspensas. Os gases reagentes se difundem das bolhas de gás por meio da fase líquida para a partícula do catalisador, onde reagem. Os hidrocarbonetos mais pesados permanecem em suspensão na fase slurry (lama),

enquanto que os produtos gasosos e o syngas não convertido saem pelo topo, Figura 5.



**Figura 5** - Reator tipo Slurry (lama).

Fonte: (DRY, 2002)

### 2.3 Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch

Os metais mais utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são: Co, Fe, Ru e Ni. Estes exibem capacidade hidrogenante intermediária e são excelentes catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch .

Os catalisadores de ferro são utilizados com frequência devido ao baixo custo relativo aos demais metais ativos para a SFT. Estes possuem uma significativa atividade para a reação de Shift, tanto que uma razão bem pequena de  $H_2/CO$  no gás de alimentação pode ser utilizada. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela água. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque (DRY, 2002; O'BRIEN *et al.*, 1997).

Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos, têm um tempo de vida mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro), possuem atividade desprezível para a reação de Shift, típica do gás de síntese produzido a

partir do gás natural. A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água, menor atividade para a reação de Shift e a menor produção de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ *et al.*, 2003).

O cobalto é, portanto, o mais promissor dos metais para desenvolvimento de catalisadores para a síntese de gasolina ou óleo diesel via SFT. Entretanto, como catalisadores de cobalto são preparados com teores metálicos entre 5 e 30 % em peso, deve-se realizar sua dispersão em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade. (DRY, 2002; O'BRIEN *et al.*, 1997; KHASSIN *et al.*, 2001).

HOSSEINI *et al.*, (2004) estudaram a SFT em um reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, com quantidades variadas de rutênio como promotor. Seus experimentos ocorreram a 225°C, 25 bar, razão  $H_2/CO = 2$ . De acordo com HOSSEINI, a seletividade para a faixa de  $C_5-C_9$  para todos os catalisadores foi muito maior que para as outras faixas de hidrocarbonetos.

CAI e LI, (2008) e O'SHEA *et al.* (2005) estudaram a influência da pressão na conversão de CO, seletividade e estabilidade do catalisador Co/sílica na SFT em reator leito de lama. Foram utilizadas 0,5 g de catalisador, com uma vazão 100 mL/min de gás de síntese ( $H_2/CO = 2$ ). A temperatura de reação foi de 230°C e variou-se a pressão do sistema em 2, 3, 3,5 e 4 MPa. O aumento da pressão leva a maiores conversões de CO, o que está de acordo com o trabalho de BARTHOLOMEW (2003). A alta taxa de reação, induzida pela pressão, pode ser devido a um aumento na solubilidade do CO e  $H_2$  no solvente, quando a pressão do sistema aumenta. Por outro lado, o catalisador foi completamente desativado ao longo de 6-8 horas a baixas pressões (2-3 MPa). Sendo que a principal razão para a baixa atividade e desativação do catalisador de cobalto na SFT seja o grande tamanho das partículas de cobalto. Catalisadores de cobalto com altas dispersões apresentam alta atividade e estabilidade na SFT (JOHNSON *et al.*, 1991 e IGLESIA, 1997). Pressões elevadas, em torno de 20 bar, produz uma segregação das partículas de cobalto, aumentando a área superficial específica e conseqüentemente, o número de sítios ativos, elevando a conversão de CO. Esta segregação também produz mudanças na seletividade dos produtos, diminuindo a seletividade para metano e aumentando a seletividade para  $C_5^+$ . Esta modificação na distribuição dos produtos foi explicada em relação aos sítios ativos do catalisador

que são reestruturados pelo processo, os quais são divididos em sítios de baixa e alta coordenação. Os de baixa promoverão a reação de crescimento "alquil" e os de alta favorecerão a dissociação do CO.

GHAMPSON *et al.* (2010), XIONG *et al.* (2008) e KHODAKOV *et al.* (2007) estudaram os efeitos do tamanho de poros na estruturação de espécies de Cobalto e no comportamento catalítico deste cobalto suportado em sílicas mesoporosas MCM-41 e SBA-15. Os resultados obtidos mostraram uma influência forte da porosidade na estrutura, na reducibilidade e no comportamento catalítico das espécies de Co suportadas. Além disso, observou-se que poros menores levam a aglomerados de Cobalto suportados de tamanho menor, bem como uma reducibilidade menor em hidrogênio. Os testes catalíticos mostraram que as espécies de Cobalto em sílicas comerciais, com poros estreitos, são menos ativas na SFT e apresentam uma seletividade a metano maior do que partículas grandes de Cobalto em suportes de poros maiores (MCM-41 e SBA-15). Este comportamento para materiais de poros estreitos se deve à reducibilidade menor das pequenas partículas de cobalto.

GONZALES *et al.* (2009) estudaram as interações metal-suporte de cobalto com sílica e de cobalto com titânia. Foi averiguado que o  $\text{Co}_2\text{O}_3$  é estável acima de  $200^\circ\text{C}$ , porém se reduz a  $300^\circ\text{C}$ . Este processo de redução ocorre em duas etapas: primeiro a espécie  $\text{Co}_2\text{O}_3$  é reduzido a  $\text{CoO}$  e depois, o  $\text{CoO}$  é reduzido a cobalto metálico.

## 2.4 Promotores

Promotoras são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas. HAGEN (2006) divide os promotores em quatro grupos: Promotores estruturais, Promotores eletrônicos, Promotores de textura e Promotores de resistência contra envenenamento.

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. KOGELBAUER *et al.* (1996) estudaram o efeito de Ru nos catalisadores  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados por diferentes métodos e concluíram que o Ru aumentou a redução de cobalto a óxidos, favoreceu

sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $C_5^+$  (CAI; LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; GONZALES *et al.*, 2009) apresentaram um estudo do efeito do teor de rutênio em catalisadores Co/SBA-15 com 20 % de cobalto. A adição de rutênio em concentrações de 0,1 a 0,5 % favoreceu um aumento da conversão, baixa seletividade para metano e alta seletividade para  $C_5^+$ , estas condições são favoráveis a síntese de Fischer-Tropsch.

## 2.5 Suportes

A escolha do suporte para catalisadores de FT é ditada por diversas considerações, incluindo basicidade/acidez da superfície, efeito de dispersão, modificações eletrônicas e interações entre o metal e o suporte (Snel, 1987). Desse modo, os suportes mais empregados para catalisadores de FT são as sílicas, as alumina, titânia, magnesia e zircônia CAI e LI (2008).

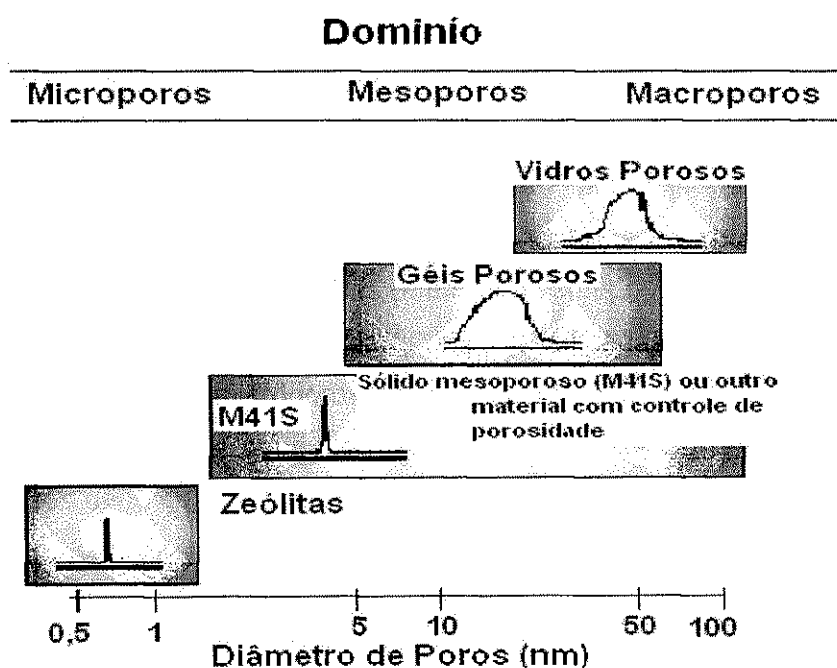
Atualmente, as pesquisas de catalisadores de Cobalto suportados se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de sílica mesoporosa, neste estudo será utilizada a peneira molecular SBA-15 (CAI; LI, 2008; XIANG; LI, 2006; JALAMA *et al.*, 2007).

### 2.5.1 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são materiais sólidos microporosos com a propriedade de adsorver moléculas seletivamente. Originam uma família de materiais porosos com estrutura rígida formada por canais e cavidades de dimensões bem definidas. Em virtude de suas características estruturais, esses materiais têm como propriedades capacidade de adsorção reversível, troca iônica e difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino (GIANETTO, 1990). Na última década, as peneiras moleculares atraíram atenção de pesquisadores devido a seu vasto potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como membrana de

separação, catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, sensor químico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG *et al.*, 2003).

Estes materiais também podem ser incorporados em membranas poliméricas usadas nas células a combustível, devido ao potencial de operar em altas temperaturas, contribuir para o aumento da condutividade protônica e retenção da água em temperaturas mais elevadas (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). De acordo com a IUPAC, as peneiras moleculares são classificadas pelo diâmetro dos poros (DP) como: (1) peneiras microporosas ( $DP < 20$  nm); (2) peneiras mesoporosas ( $20 \text{ nm} < DP < 50$  nm) e, (3) peneiras macroporosas ( $DP > 50$  nm). Alguns exemplos ilustrativos são dados na Figura 6.

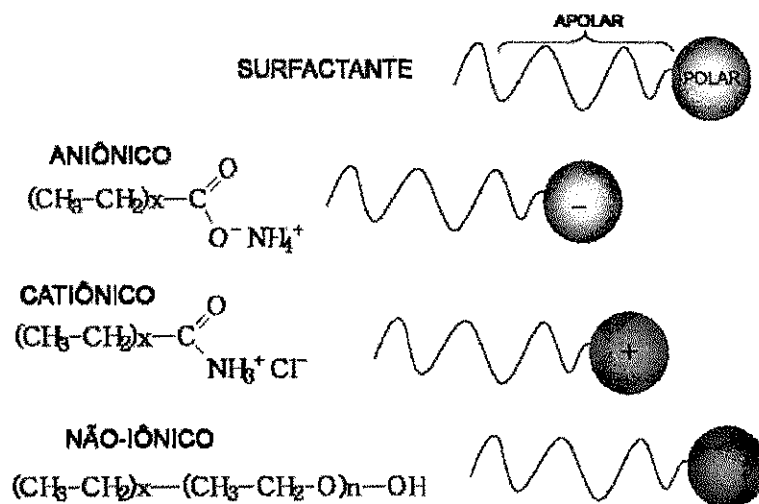


**Figura 6** - Exemplo de materiais micro, meso e macroporosos mostrando domínio de distribuição de tamanho de poros típicos.

Fonte: adaptada de SOLER-ILLIA *et al.*, 2002.

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família M41S de peneiras moleculares mesoporosas silicato/aluminosilicato com estruturas de poros uniformes excepcionalmente largos (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Os materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel (CHANDRASEKAR *et al.*, 2008), com um diferencial que é a utilização de agentes

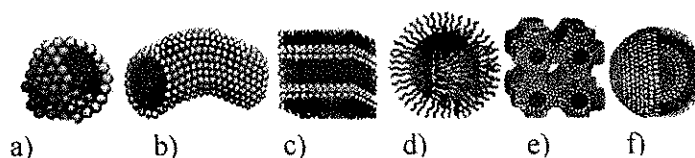
direcionadores, que são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, podem ser surfactantes moleculares, copolímeros em bloco anfifílicos, dendrímeros ou biomoléculas. Esses agentes são, em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares, como ilustra a Figura 7.



**Figura 7** - Representação geral dos tipos de surfactantes.

Fonte: HOFFMANN *et al.*, 2006.

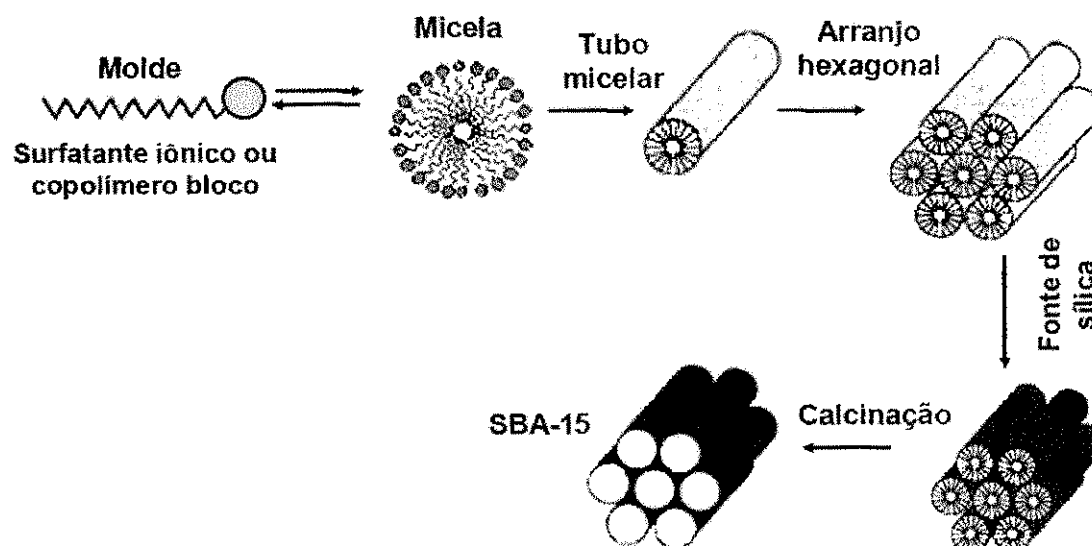
Em concentrações determinadas, os surfactantes organizam-se em micelas quando estão em solução. Fatores muito importantes, como a razão entre a cabeça e a cauda do surfactante, a carga, o pH e a temperatura fazem com que essas micelas tenham formas diferenciadas (Figura 8). A família M41S, por exemplo, possui materiais com diversas estruturas.



**Figura 8** - Algumas organizações dos surfactantes: a) esfera; b) cilindro; c) bicamada planar; d) micela invertida; e) fase bicontínua e f) lipossom.

Fonte: SOLER-ILLIA *et al.*, 2002.

Após a formação das micelas, reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos ocorrem sobre esses moldes, originando então a sílica mesoestruturada. A interação das micelas com a sílica é relativamente fraca e a retirada do molde pode ser feita com certa facilidade através de tratamento térmico, obtendo-se então a sílica mesoporosa (SOLER-ILLIA *et al.*, 2002). A Figura 9 apresenta este processo.



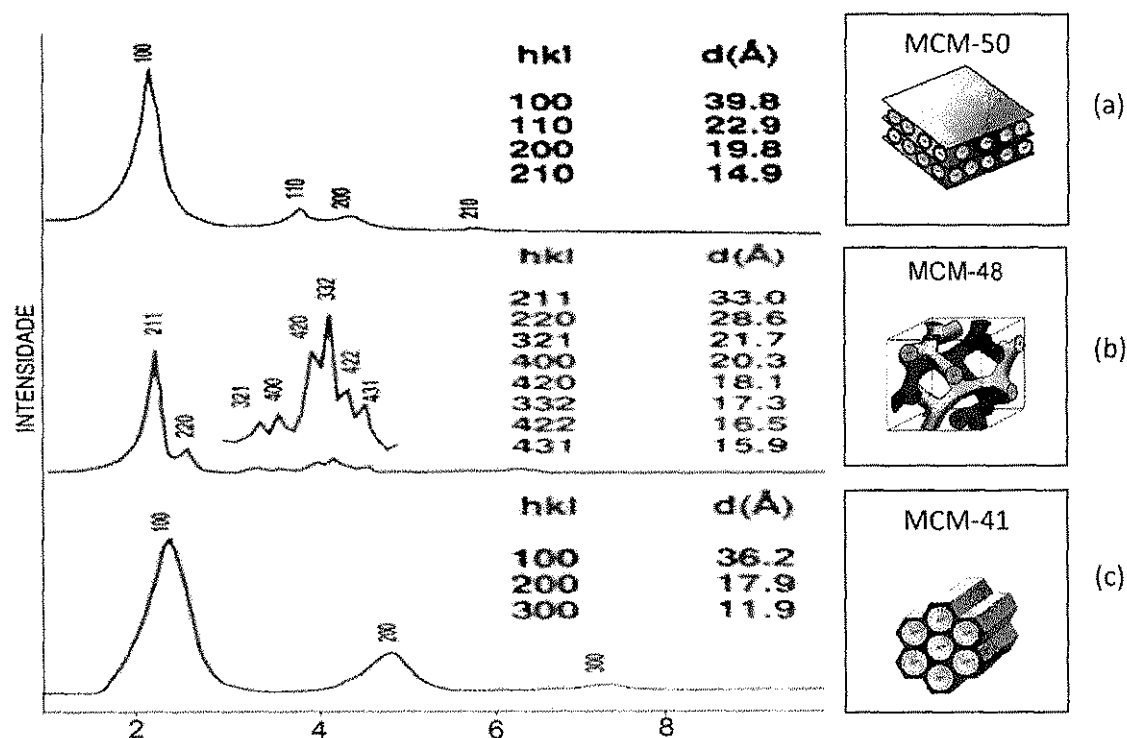
**Figura 9** - Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.

Fonte: HOFFMANN *et al.*, 2006.

Três diferentes mesofases na família M41S foram identificadas: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente. A Figura 10 ilustra um esquema representativo das estruturas desses materiais. A MCM-50 sofre colapso quando calcinada para a remoção do tensoativo entre as camadas de sílica. A MCM-48 apresenta maior potencial de uso em catálise, pois seu sistema de poros tridimensional a torna menos sensível a bloqueios. No entanto, sua síntese ocorre em condições mais limitadas que a MCM-41, daí existirem relativamente poucos



trabalhos na literatura sobre a MCM-48 quando comparada com a MCM-41. (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992).



**Figura 10** - Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50

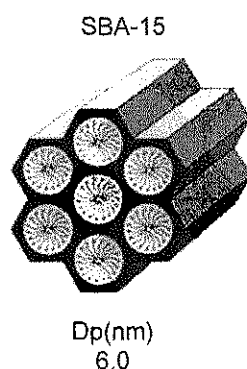
Fonte: PRADO; AIROLDI, 2002.

Os poros desses novos materiais são aproximadamente regulares e consideravelmente maiores que os presentes nos materiais cristalinos tais como zeólitas, oferecendo então novas oportunidades para aplicação em catálise (MEYNEN *et al.*; 2009), separação química, materiais compósitos avançados (LEWELLYN *et al.*, 1995; FEUSTON; HIGGINS, 1994).

A partir da descoberta dos materiais mesoporosos chamados de família M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos. Entre eles, a sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada, SBA (Santa Barbara Amorphous). Um exemplo típico desses mesoporosos é o SBA-15 (JUNG *et al.*, 2004).

### 2.5.1.1 SBA-15

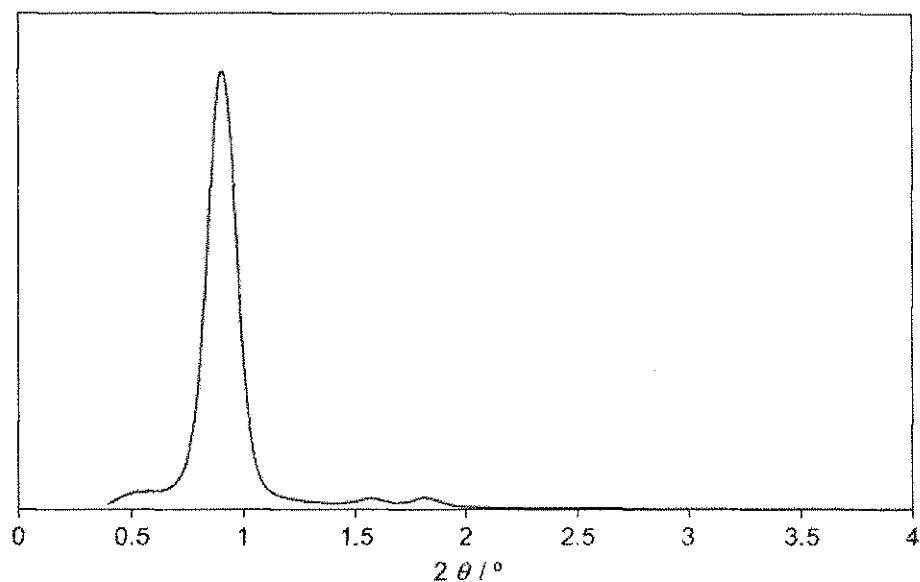
SBA-15 é uma nova classe de silicato mesoporoso que foi sintetizado primeiramente por ZHAO *et al.*, 1998. Essa sílica mesoporosa com estrutura hexagonal altamente ordenada possui uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial, em torno de 800 m<sup>2</sup>/g (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008). Esse material apresenta uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, devido à maior espessura das paredes de seus poros (REZA *et al.*, 2009 *et al.*, TAVASOLI, *et al.*, 2008, SHAN *et al.*, 2009) Na Figura 11 é apresentado um esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.



**Figura 11** - Esquema ilustrativo da espessura dos poros da SBA-15.

Fonte: (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008)

A difração de raios X a baixos ângulos para o SBA-15 apresenta três picos bem definidos que são indexados com reflexões (100), (110) e (200) relacionadas à simetria hexagonal  $p6mm$ . Conforme pode-se observar na Figura 12.

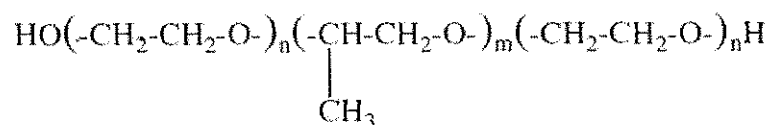


**Figura 12** - Difratoograma de raios X a baixos ângulos típico do SBA-15, com os índices de Miller para as reflexões.

Fonte: (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

### 2.5.1.2 Síntese da SBA-15

O material mesoporoso denominado SBA-15 é sintetizado utilizando-se como surfactante o copolímero tribloco Pluronic PEO-PPO-PEO (P123–Aldrich) e o Tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de Silica. Os copolímeros triblocos consistem de um bloco central de polioxipropileno (PPO) e blocos laterais de polioxietileno (PEO). A fórmula molecular deste copolímero é apresentada na Figura 13. Este copolímero tribloco, consiste de um bloco central de polioxipropileno (PPO), em que  $m = 70$  e blocos laterais de polioxietileno (PEO), em que  $n = 20$ . (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 1998).



**Figura 13** - Fórmula estrutural do P123.

Fonte: Sousa, 2006.

A razão EO/PO dos copolímeros tem um grande efeito na formação da mesofase da sílica. O uso de copolímeros tribloco com razões pequenas ( $< 0,07$ ), tais como EO5PO70EO5, favorece a formação de sílica mesoestruturada lamelar, por exemplo, com um espaçamento  $d(100)$  de 11,6 nm. Maiores razões de EO/PO ( $> 1,5$ ), tais como EO106PO70EO106, EO100PO39EO100, ou EO80PO30EO80 tendem a favorecer a formação da estrutura da sílica mesoporosa cúbica (ZHAO *et al.*, 1998). Além da razão EO/PO, sua concentração no meio reacional também influencia a formação da mesofase: por exemplo, o uso de Pluronic L121 (EO5PO70EO5) a baixas concentrações (0,5 a 1 % p/p), na ausência de espécies co-solventes leva ao SBA-15 hexagonal, enquanto que maiores concentrações (2 a 5 % p/p) leva à mesoestrutura lamelar. Sílica mesoporosa hexagonal pode também ser sintetizada usando arquiteturas reversas PPO-PEO-PPO, por exemplo, PO19EO33PO19 (SOUSA, 2006).

Os copolímeros em bloco apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas e podem ser usados para sintetizar uma variedade de diferentes materiais mesoporosos ordenados com tamanhos de poros maiores, sob condições fortemente ácidas, onde as unidades PEO e as espécies catiônicas de sílica interagem para formar as mesoestruturas organizadas (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

### 2.5.1.3 Mecanismo de formação de Mesoporos

As várias mesofases dos materiais mesoporosos são originadas por duas rotas: a rota básica e a rota ácida (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Os materiais pertencentes à família M41S quando sintetizados em meio básico apresentam três mesoestruturas: MCM-41, MCM-48 e MCM-50. O SBA-15 possui uma estrutura semelhante à do MCM-41 e pode ser sintetizado por meio da rota ácida (PASTORE, 1998).

Muitos modelos foram propostos para explicar a formação de materiais mesoporosos e fornecer uma base reacional para as várias rotas de síntese existentes. Estes modelos se baseiam na presença de arranjos supramoleculares de surfactantes para guiar a formação da mesoestrutura inorgânica a partir de precursores inorgânicos solubilizados no meio. Embora ainda um tema de

discussão, estes modelos são em princípio, compreendidos, e a morfologia macroscópica bem como a orientação dos poros podem ser controladas na maioria dos casos. (TIMOFEEVA *et al.*, 2007).

Os pesquisadores da Mobil propuseram um mecanismo, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (LCT - Liquid Crystal Templating) (KRESGE *et al.*, 1992), baseados nas semelhanças entre os resultados experimentais obtidos para a formação da estrutura hexagonal dos materiais mesoporosos e as estruturas das fases líquido cristalinas (mesofases) apresentadas por sistemas constituídos de surfactante puro em água (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

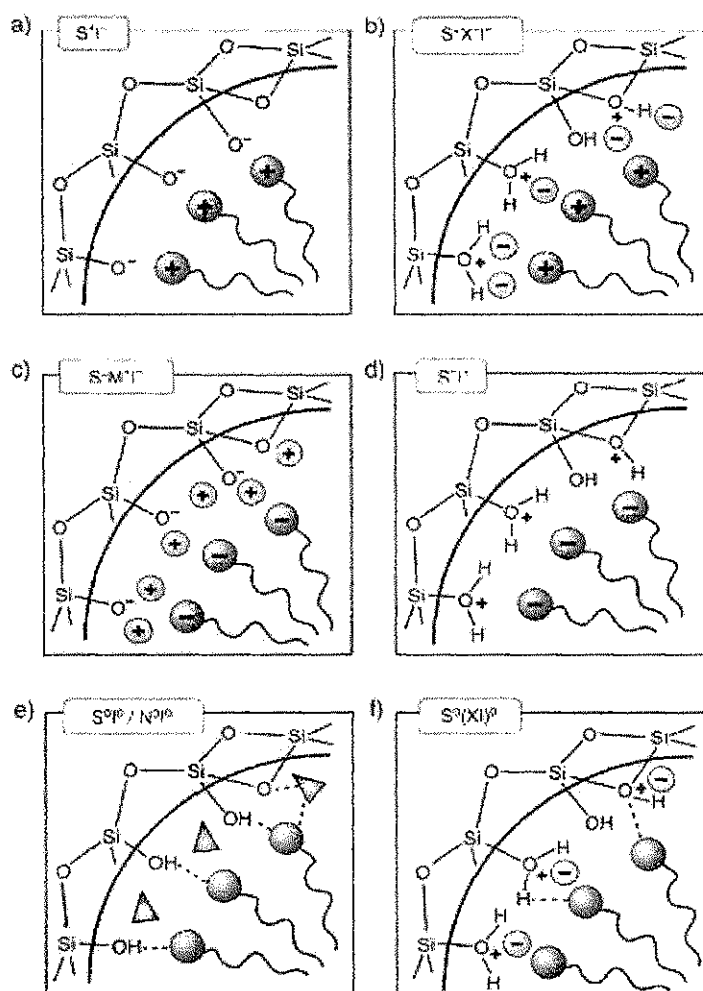
O mecanismo de direcionamento por cristal líquido é dividido em duas principais rotas, na primeira a fase líquido-cristalina está intacta antes da adição das espécies de sílica, De acordo com essa rota, monômeros de surfactantes se agrupam em um arranjo hexagonal (fase líquido-cristalina). As espécies de silicato sofrem polimerização na superfície dos agregados de surfactantes, criando então as paredes inorgânicas do material (SOUSA, 2006). Após a remoção do agente direcionador (surfactante), o material mesoporo é obtido. Na segunda rota a adição das espécies de sílica produz o ordenamento das micelas de surfactantes diluídas ( $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  mol.  $L^{-1}$ ), a interação dos ânions silicato com a micela de surfactante ocasiona à formação dos cilindros e ao arranjo silicato/micela para formar a fase hexagonal. Esse caminho é denominado de rota cooperativa. Antes da adição dos precursores inorgânicos, moléculas do surfactante estão em equilíbrio dinâmico com seus agregados micelares cilíndricos e/ou esféricos. Após a adição da sílica, ânions silicato deslocam os contra-íons originais do surfactante, como uma consequência direta da diminuição da área ocupada pelas cabeças polares catiônicas do surfactante, em virtude da diminuição da repulsão entre as mesmas. Assim, estruturas orgânico-inorgânicas são geradas e se organizam numa mesofase, a qual antecede a polimerização e formação da sílica mesoporosa (ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

Em condições neutras, mesoestruturas são formadas utilizando surfactantes neutros ou surfactantes não iônicos. Neste processo, interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio são responsáveis pela formação da mesofase. Ligações covalentes são formadas entre as espécies inorgânicas e as moléculas orgânicas do surfactante seguido por uma auto-organização do surfactante. (BECK *et al.*, 1992).

FIROUZI e colaboradores, (1997) realizaram os estudos mais extensivos sobre mecanismo de formação das estruturas mesoporosas. Eles sugeriram que a densidade de cargas das espécies inorgânicas determina como o surfactante se associa a cada entidade inorgânica. Devido a estes efeitos, os pares íon-molécula se organiza num arranjo líquido cristalino preferencial. A partir deste modelo, HUO e colaboradores (HUO; MARGOLESE; STUCKY, 1996) identificaram que, dependendo do tipo de tensoativo, se aniônico ou catiônico, das espécies inorgânicas, e com base no mecanismo exposto por FIROUZI *et al.*, poderiam ocorrer quatro rotas para a formação de fases mesoporosas:

- 1) Rota  $S^+I^-$  : Os surfactantes catiônicos ( $S^+$ ) são usados como agentes direcionadores de estrutura para as espécies inorgânicas aniônicas ( $I^-$ ). Esta é a rota síntese dos materiais pertencentes à família M41S, como a MCM-41.
- 2) Rota  $S^-I^+$ : esta rota envolve um tensoativo aniônico e um precursor inorgânico catiônico.
- 3) Rota  $S^+X^-I^+$ : nesta rota tanto o tensoativo como a espécie inorgânica são cátions e interagem com ânions  $Cl^-$  ou  $Br^-$ . Este mecanismo ocorre na síntese da fase hexagonal SBA-1 e da fase cúbica SBA-3 em meio fortemente ácido.
- 4) Rota  $S^-M^+I^-$ : neste caso o tensoativo e a espécie inorgânica são ânions com cátions alcalinos  $Na^+$  ou  $K^+$  atuando como mediadores, presentes no meio de síntese.

Além destas, existem rotas de síntese que dependem de surfactantes não-iónicos, em que as principais interações entre o modelador e a espécie inorgânica são do tipo ligações de hidrogênio ou dipolares, chamadas de rota neutra:  $S^0I^0$ ,  $N^0I^0$  e  $N^0FI^+ N^0 = S^0 =$  neutro). Os diferentes tipos de interfaces híbridas orgânico-inorgânico são esquematizados na Figura 14 (Soler-Illia *et al.*, 2002).



**Figura 14** - Representação esquemática dos diferentes tipos de interfaces surfactante-sílica.

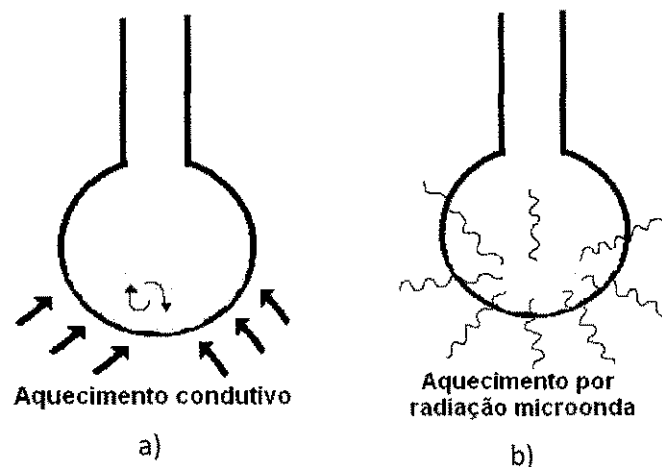
Fonte: Adaptada de Soler-Illia *et al.*, 2002.

## 2.6 Aquecimento com energia de Microondas

A utilização de microondas tem-se mostrado uma solução para alguns dos problemas enfrentados nos processos de aquecimento convencional. Enquanto este é feito com condução de energia da superfície do material para o seu interior, as microondas possuem uma habilidade de penetração muito alta e geram calor uniformemente através da massa de materiais eletricamente não condutores. Portanto, neste caso, o material que está sendo aquecido tem gradiente de calor

menos acentuado e temperatura mais uniforme através de todo material (HWANG *et al.*, 2005).

No aquecimento por microondas uma importante característica é a absorção direta da energia pelo material a ser aquecido, sendo necessário à utilização de recipientes transparentes às microondas. O contrário ocorre no aquecimento convencional (chapa aquecedora, chama e fornos convencionais), onde a energia é transferida para a solução através de correntes de convecção, condução e radiação de calor da superfície do material (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010). A Figura 15 ilustra o parágrafo anterior.



**Figura 15** - a) Aquecimento condutivo: corrente de convecção e b) aquecimento por radiação microondas: absorção direta da energia.

Fonte: Adaptado de BLANCO; AUERBACH, 2002.

Como principais características do aquecimento por energia de microondas, têm-se (JANG; PARK; AHN, 2006):

- Aquecimento diretamente no núcleo do substrato;
- Aquecimento na ausência de contato, havendo transferência de energia com rapidez;
- Aplicação homogênea de calor na amostra;
- Aplicação em diversos tipos de amostras com diferentes objetivos (secagem, digestão total e parcial, síntese dentre outras), dependendo dos reagentes utilizados, temperatura, potência, e tipo de forno microondas.



### 2.6.1 Preparo de amostras pelo método de aquecimento com energia microondas

A utilização da energia de microondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização. As tendências atuais e futuras para o preparo de amostras baseiam-se principalmente em novas estratégias para realizar decomposições em fornos de microondas, análise direta de sólidos e de suspensões e decomposição on-line de amostras (TEH *et al.*, 2009). As novas estratégias para realizar decomposições em fornos de microondas utilizam mini frascos fechados de polipropileno, que geralmente são inseridos dentro dos frascos de microondas com o objetivo de obter as seguintes vantagens (MADHUSOODANA *et al.*, 2006; UGUINA *et al.*, 2004; LI; LIU; YANG, 2006; DE OLIVEIRA, 2003):

- Baixo custo;
- Rápida transferência de calor;
- Etapas de descontaminação prévia e limpeza posterior dos frascos são desnecessárias;
- Possibilidade de decompor um maior número de amostras simultaneamente;
- Possibilidade de pesagem de amostras viscosas;
- Mínima manipulação da amostra;
- Poucos resíduos gerados.

As dificuldades normalmente encontradas são:

- Decomposição incompleta em alguns casos;
- Erros devido à heterogeneidade da amostra;
- Dificuldade de comparação com os materiais de referência padrão, devido as pequenas massas empregadas;
- Tempo de decomposição inadequado.

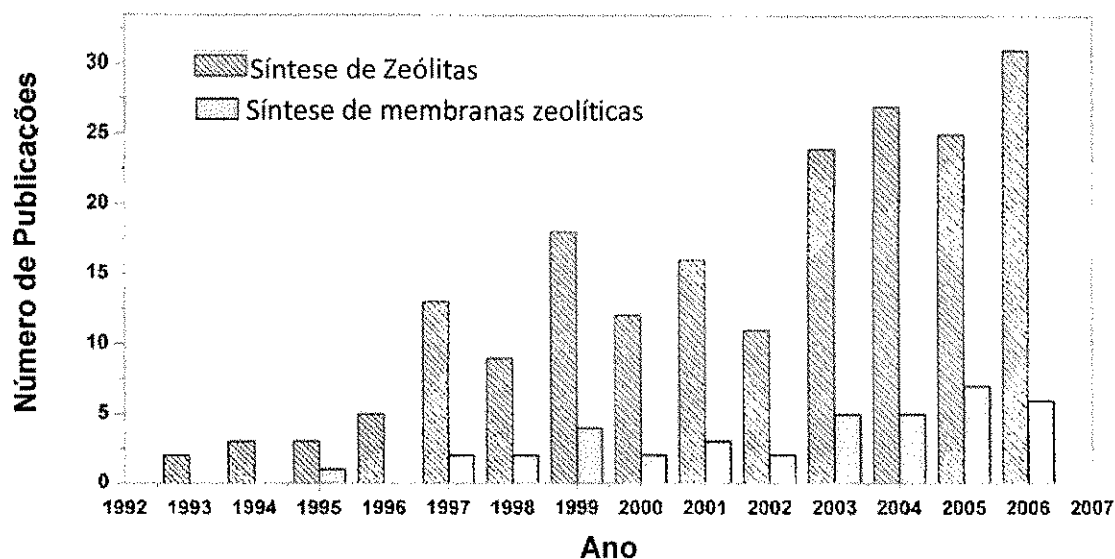
Os fornos de microondas, como um todo, foram aperfeiçoados para o uso em laboratório, dispondo atualmente de sensores para a medida e controle de temperatura e pressão. Eles apresentam algumas características específicas como capacidade operacional, porém procedimentos com reagentes usuais (HNO<sub>3</sub>, HCl e

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; e em alguns casos H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HF) podem ser implementados de forma eficaz em quaisquer desses equipamentos (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010; BRANCALION; ARRUDA, 2005; FLORES *et al.*, 2001).

### **2.6.2 Síntese de zeólitas pelo método de aquecimento com energia de microondas**

Desde meados da década de 1990, as peneiras moleculares têm sido estudadas devido a sua elevada estabilidade química e térmica. Um grande número de artigos de revisão têm uma cobertura ampla sobre o tema. Nos últimos anos o aquecimento e a realização de reações químicas por energia de microondas tem sido um tema cada vez mais estudado pela comunidade científica (YANSHUO; WEISHEN, 2008; JINLOU *et al.*, 2008; JANG; PARK; AHN, 2006). O trabalho pioneiro sobre a síntese de zeólitas em microondas foi realizado em 1988 por pesquisadores da Mobil, em uma patente sobre a síntese de zeólitas em microondas (SMITH; ARSENAULT, 1996; THOSTENSON, 1999).

Em 1995, CARO *et al.* relataram a síntese de grandes monocristais de AIPO por energia de microondas. Em 1998, CUNDY produziu uma revisão sobre a síntese e modificação de zeólitas em microondas. TOMPSETT *et al.*, (2006) realizaram uma ampla revisão sobre a síntese de materiais nanoporosos e resumiram a preparação das zeólitas, óxidos e peneiras moleculares empregando energia de microondas. Desde então, o número de publicações evoluíram a cada ano, como mostra a Figura 16.



**Figura 16** - Número de artigos publicados sobre a síntese de zeólitas e membranas pelo método microondas.

Fonte: YANSHUO; WEISHEN, 2008.

As referências citadas confirmam como a utilização de fornos de microondas tem se difundido em laboratório de análise, em etapas de pré-tratamento das amostras. Os resultados obtidos em procedimentos com forno de microondas já são utilizados como padrão para outros procedimentos de análise (KORN; ANDRADE; BORGES, 2003).

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para obtenção da peneira molecular (SBA-15) e dos catalisadores Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15 destinados a reação de Fischer-Tropsch.

#### 3.1 Materiais

A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada utilizando os seguintes reagentes:

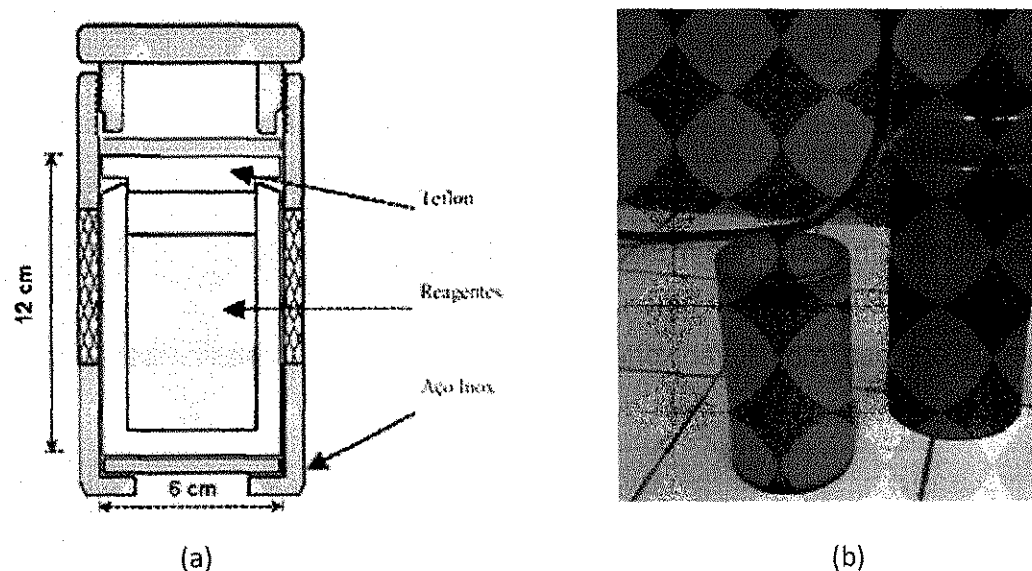
- a) Tetraetilortossilicato (TEOS) – SIGMA (Fonte de silício)
- b) Ácido clorídrico (HCl) – SIGMA (Meio Ácido)
- c) Pluronic 123 (P123) – SIGMA (Direcionador)
- d) Água deionizada (Solvente)
- e) Etanol – MERCK

##### 3.1.1 Síntese da SBA-15

##### 3.1.2 Síntese hidrotérmica com aquecimento convencional

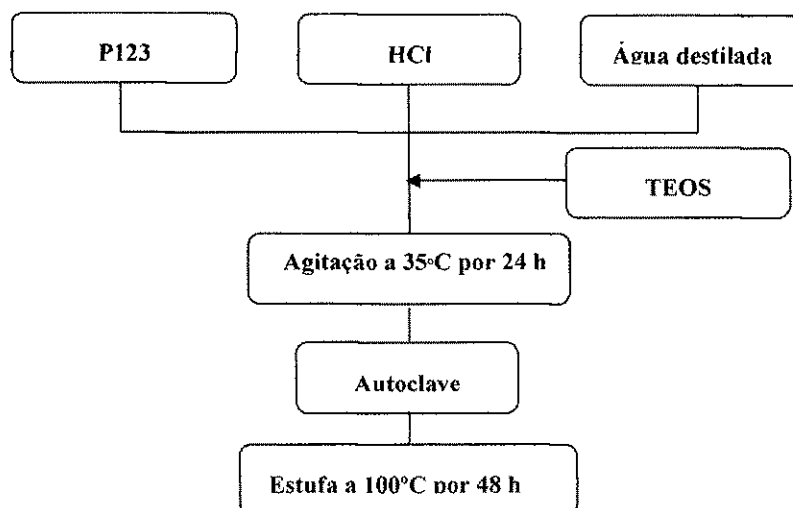
A peneira molecular do tipo SBA-15 foi sintetizada seguindo o procedimento descrito por ZHAO *et al.*, 1998. Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35°C. Atingida a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, tetraetilortossilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob

agitação e aquecimento a 35°C por 24 horas. Após a adição dos reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 1. Em seguida o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico à 100°C durante 48 horas. A síntese hidrotérmica foi realizada utilizando-se autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon. A Figura 17 apresenta o modelo de uma autoclave.



**Figura 17** - À esquerda: modelo de autoclave utilizado na síntese hidrotérmica da SBA-15: (a) proteção de aço inoxidável, (b) autoclave em teflon.

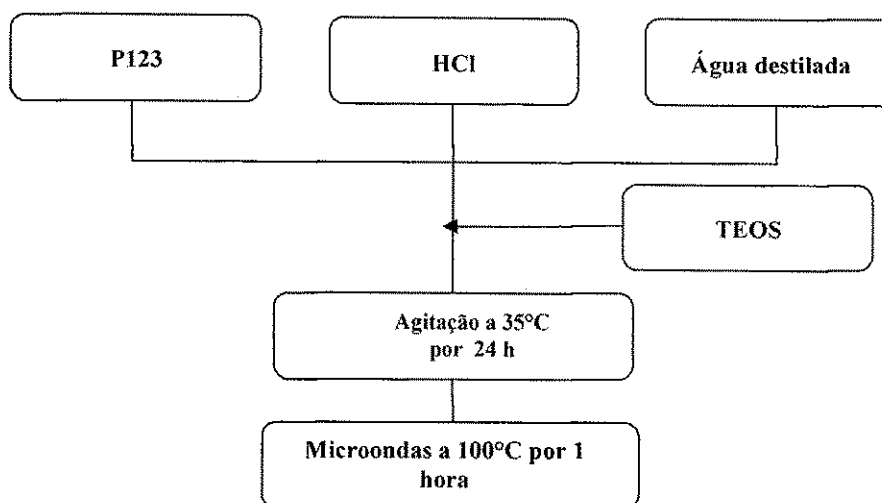
Para a preparação de 100 gramas de gel (1,0 g de SBA-15 em base seca) foram necessárias as seguintes quantidades de reagentes: TEOS: 5,3358g; P123: 2,4535g; 11.86034 mL e água destilada: 79,7080g. O material foi retirado da estufa e lavado com uma solução de lavagem de 2% HCl/Etanol e seco a 60°C por 24 horas. A Figura 18 apresenta um esquema para a síntese da SBA-15.



**Figura 18** - Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de aquecimento convencional.

### 3.1.3 Síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de microondas

A metodologia utilizada para este método foi semelhante ao método de aquecimento convencional, porém a síntese da peneira molecular do tipo SBA-15 foi realizada no microondas, a uma temperatura de 100°C durante uma hora. A Figura 19 apresenta um esquema para a síntese da SBA-15 no microondas (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).



**Figura 19** - Esquema para a síntese da SBA-15 pelo método de energia com microondas.

### 3.1.4 Tratamento Térmico da Peneira Molecular SBA-15

Para a total remoção do direcionador, P123 dos poros das peneiras moleculares mesoporosas foi utilizada a técnica de calcinação. O material foi calcinado em mufla da temperatura ambiente até 550°C com rampa de aquecimento de 2°C/min permanecendo nesta temperatura durante 24 horas.

### 3.1.5 Preparação do catalisador Co/SBA-15 - Impregnação do Cobalto sobre o suporte SBA-15.

A deposição do metal com percentual de 10%, 15% e 20% de Co sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a 100 °C por um período de 24 horas. A Figura 20 apresenta um esquema para impregnação do cobalto sobre o suporte SBA-15 (XIONG *et al.*, 2009).

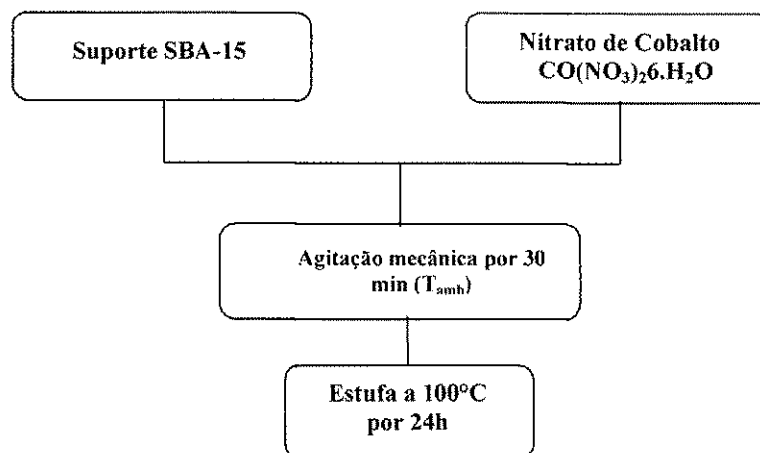


Figura 20 - Esquema para impregnação do cobalto sobre o suporte SBA-15.

### 3.1.6 Tratamento Térmico do Catalisador Co/SBA-15

Após a impregnação dos catalisadores com o sal precursor (Nitrato de Cobalto), estes foram submetidos a um processo de calcinação, cujo objetivo foi decompor o sal precursor de cobalto em óxido de cobalto sobre a superfície do suporte. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a 2°C/min de 200 até 450°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas. A Figura 21 apresenta o esquema do processo de calcinação em duas etapas.



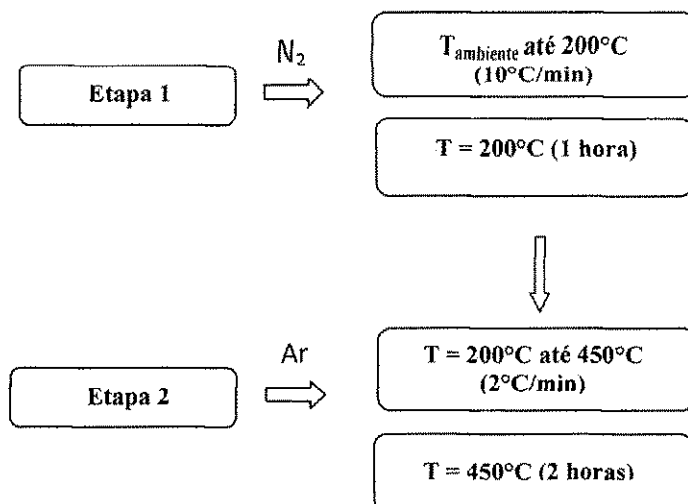


Figura 21 – Esquema do processo de calcinação do catalisador Co/SBA-15.

### 3.1.7 Preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15 – Co-impregnação do Rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15 (método convencional).

A deposição do rutênio com percentual de 0,5% sobre o catalisador Co/SBA-15 foi realizada por meio de co-impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Cloreto de Rutênio ( $RuCl_3 \cdot xH_2O$ ), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a  $100^\circ C$  por um período de 24 horas. A Figura 22 apresenta o esquema de preparação do catalisador Ru/Co/SBA-15 (XIONG *et al.*, 2009).

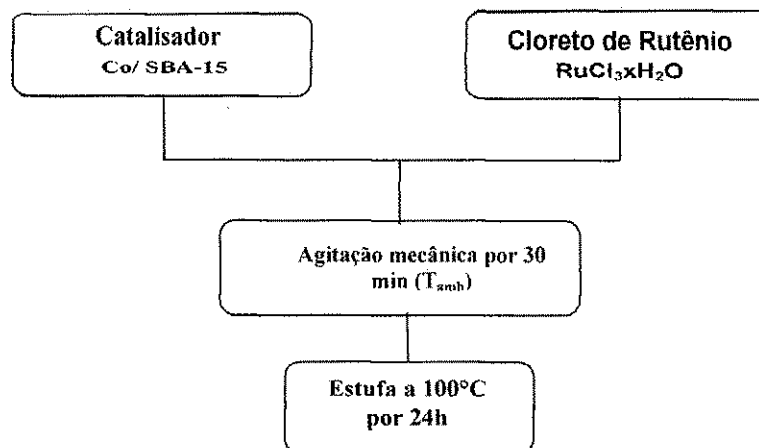


Figura 22 - Esquema para a co-impregnação do rutênio sobre o catalisador Co/SBA-15.

### 3.1.8 Tratamento Térmico do Catalisador Ru/Co/SBA-15

Após a Co-impregnação dos catalisadores Co/SBA-15 com o promotor Cloreto de Rutênio (RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O), estes foram submetidos a um processo de calcinação. Este processo de calcinação envolveu duas etapas, idêntico ao apresentado na Figura 21.

### 3.1.9 Caracterização

#### 3.1.9.1 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X pelo método do pó das amostras não calcinadas foram realizadas em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. Os ensaios foram conduzidos utilizando radiações de  $^{60}\text{Co}$ , com velocidade de varredura de  $2^\circ(2\theta)/\text{min}$ , com ângulo  $2\theta$  percorrido de  $0,5$  a  $10^\circ$ .

O método de DRX é descrito pela relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda  $\lambda$  e o material composto de átomos com distribuição própria, cujos planos cristalinos com distância  $d$  funcionam como rede de difração

produzindo máximos de interferência de ordem  $n$  para os ângulos de Bragg que satisfaçam a Lei de Bragg:  $\lambda = 2 d(hkl) \sin\theta$

Para uma estrutura hexagonal ( $\alpha = \beta = 90^\circ$ ;  $\lambda = 120^\circ$ ) o valor do espaçamento  $d(h,k,l)$  é expresso da seguinte forma (Equação 16):

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (16)$$

onde  $a$  é o parâmetro de cela unitária;  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller de uma dada reflexão e  $d$  é a distância correspondente. Portanto, conhecendo-se o espaçamento e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária  $a_0$ . No caso particular da reflexão (100) a equação anterior é reduzida a seguinte forma (Equação 17) (FENELONOV, 1999):

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (17)$$

A análise de Difração de raios X foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

### 3.1.9.2 Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 1. A análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Tabela 1 - Condições de análises pelo EDX.

<b>Método</b>	<b>Qual-Semi Quant.</b>
Atmosfera	He
Canais	Na-Sc, Ti-U
Amostra	Pó
Forma do Resultado	Elemento

### 3.1.9.3 Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Análise Térmica Diferencial (ATD) foi realizada para verificar a estabilidade térmica das amostras de SBA-15. Esta análise foi realizada em um equipamento TA Instruments. Utilizou-se uma vazão de 100 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 1000°C. Utilizou-se Alfa alumina como material de referência. A análise foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida DEMAT/CT/UFPB.

### 3.1.9.4 Redução a Temperatura Programada (RTP)

Na catálise, uma das principais aplicações da Redução a Temperatura Programada consiste em monitorar o consumo de hidrogênio presente em uma corrente gasosa, que passa por um catalisador sólido, submetido a um aumento linear de temperatura. Esta técnica permite determinar o intervalo de temperatura em que ocorre a redução dos precursores metálicos e dos sítios metálicos bem como indica as possíveis interações existentes entre o metal-suporte e o metal promotor.

Os experimentos de TPR foram realizados num equipamento ChemiSorb 2720, \*PulseChemisorption System\*, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

Procedimento: Pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 20 mg), a 350°C sob fluxo de ar sintético (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 1h, com uma taxa de aquecimento

de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em seguida a amostra é resfriada até temperatura ambiente, e submetida à mistura redutora, 10,08% mol/mol  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (White Martins) a uma vazão de  $25\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  e aquecida até  $1000^{\circ}\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software Chemisoft TPx. A análise foi realizada no Instituto de Investigaciones em Catalisis Y Petroquímica (INCAPE)/ Facultad de Ingenieria Química (U.N.L.) – CONICET, Santa Fé – Argentina.

### **3.1.9.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através desta técnica é possível obter informações estruturais e químicas de amostras diversas. É utilizada para a análise microestrutural de materiais sólidos. O aparelho utilizado para estas análises foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Philips, modelo XL30 EDAX. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador e fixadas à porta amostras por uma fita adesiva de carbono. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP-EPUSP.

### **3.1.9.6 Adsorção Física de $\text{N}_2$ (BET)**

A Adsorção Física de  $\text{N}_2$  (método BET) a  $-196^{\circ}\text{C}$  representa a técnica mais utilizada para determinar área superficial de catalisadores e para caracterizar as texturas porosas. Consiste na medida da fisisorção (adsorção física) de um gás inerte, podem ser utilizados diversos adsorbatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido. Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$  utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics. A análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

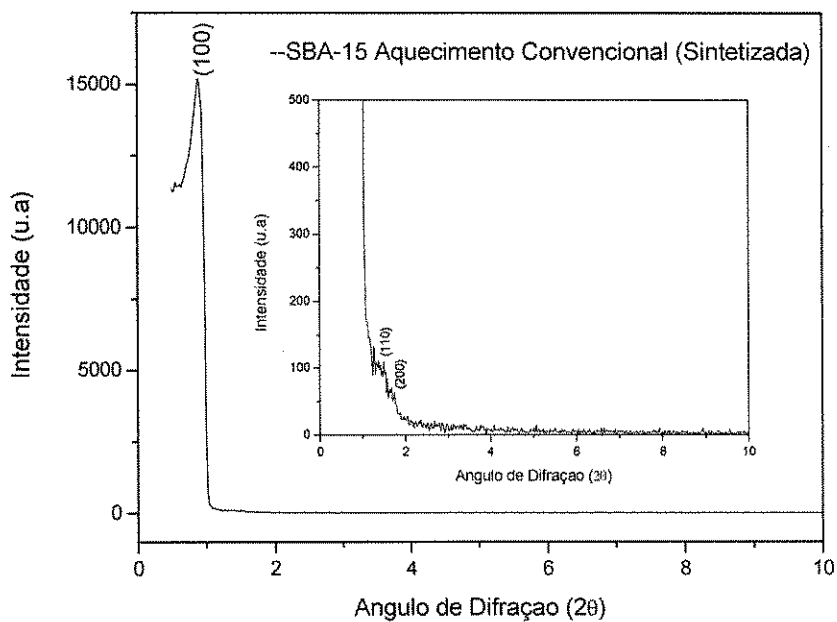
### 3.2.0 Avaliação Catalítica

Os catalisadores preparados com 20% Co/SBA-15 convencional, 0,5% Ru/20% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 microondas foram avaliados na síntese de Fischer-Tropsch. As reações de hidrogenação do CO para a produção de hidrocarbonetos (Síntese de Fischer-Tropsch) foi realizada em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 500 mL. Nos testes experimentais, o reator foi inicialmente alimentado com 150 ml de hexadecano, que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Uma massa de 3 g de catalisador foi adicionada à fase líquida do reator. Os gases utilizados na reação foram: monóxido de carbono e hidrogênio, alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada, utilizando para isso controladores de fluxo mássico (AALBORG modelo GFC17), a agitação foi ajustada em 800 rpm. A mistura dos gases for controlada de forma a manter a relação molar 1:1 de CO:H<sub>2</sub> na entrada do reator. A reação foi conduzida a 240°C e pressão de 20 bar. As amostras foram analisadas por um sistema cromatográfico trabalhando on-line com o reator químico. A unidade de SFT utilizada para a realização dos testes pertence ao Laboratório de Análise e Desenvolvimento de Processos localizado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

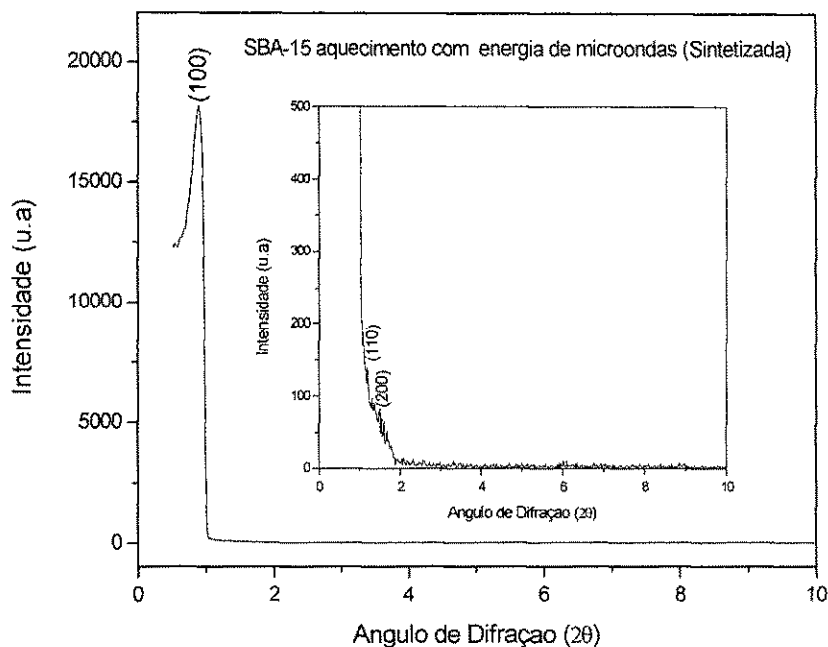
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Difração de raios X (DRX)

Foram obtidos os difratogramas da peneira molecular mesoporosa SBA-15 a fim de se verificar as fases formadas nas amostras sintetizadas. Como pode ser visto nas Figuras 23 e 24, os DRXs apresentam os picos característicos da peneira molecular mesoporosa SBA-15 com intensidade bem definidos.



**Figura 23.** Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 sintetizada pelos métodos de aquecimento convencional.



**Figura 24.** Difratoogramas de raios X das amostras de SBA-15 sintetizada pelos métodos de aquecimento com energia de microondas.

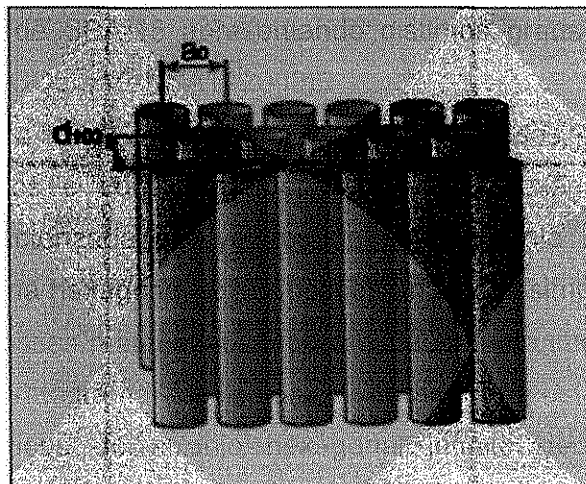
Na Figura 23 é apresentado o difratograma de raios X da amostra SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional. Neste difratograma foi possível a visualização dos picos principais de difração formados aproximadamente em  $2\theta$  igual a  $0,87^\circ$ ,  $1,51^\circ$  e  $1,67^\circ$ , referentes aos plano cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200) respectivamente, segundo a literatura, são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional  $p6mm$ , comum a materiais do tipo SBA-15 (ZHAO *et al.*, 1998; GHAMPSON *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011; KOLLAR *et al.*, 2010; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

A obtenção da peneira molecular mesoporosa, SBA-15, pelo método de aquecimento com energia de microondas pode ser confirmada pelo difratograma de raios-X apresentados na Figura 24. Neste difratograma também foi possível a visualização dos picos de difração formados aproximadamente em  $2\theta$  igual a  $0,88^\circ$ ,  $1,39^\circ$  e  $1,60^\circ$ , referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (100), (110) e (200) respectivamente, porém tendo intensidade diferente, indicando a



obtenção de amostras de SBA-15 apresentando distintos graus de ordenamento (YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

A Figura 25 mostra a estrutura dos materiais mesoporosos, a estrutura interna dos blocos mesoporosos é constituída por um arranjo hexagonal de cilindros mesoporosos e é caracterizada por valores de espaçamento interplanar  $d_{100}$  e parâmetro de célula unitária hexagonal  $a_0$ . Equações analíticas simples para avaliar o parâmetro de célula  $a_0$  desses materiais usando o espaçamento interplanar  $d_{100}$  (pico mais definido) do difratograma de raios X foram propostas baseado em considerações geométricas do arranjo hexagonal infinito de poros uniformes (FENELONOV, 1999).



**Figura 25** - Representação esquemática da estrutura dos materiais mesoporosos hexagonais.  
Adaptado de FENELONOV, 1999.

Os parâmetros de célula unitária para a rede hexagonal ( $a_0$ ) podem ser obtidos a partir da equação (17), Este parâmetro é representado pela distância entre dois centros mais próximos dos mesoporos cilíndricos e reflete a periodicidade do sistema.

O parâmetro  $a_0$  também pode ser escrito como:

$$a_0 = d_p + a_H$$

Onde:  $d_p$  é o diâmetro dos poros.

$a_H$  é o parâmetro do arranjo mesoporoso hexagonal.

A partir dos difratogramas das Figuras 23 e 24, foram calculados os parâmetros de rede  $a_0$  para a SBA-15 como mostra a Tabela 2:

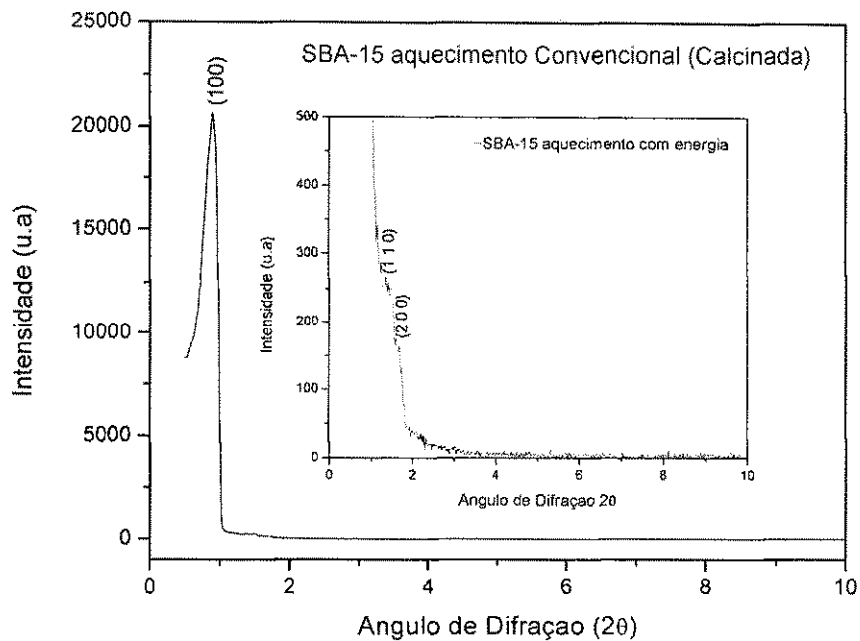
**Tabela 2.** Valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras de SBA-15.

Amostra	$2\theta$	hkl	d(hkl) (Å)	$a_0^*$ (nm)
SBA-15 Convencional	0,87	100	101,4	11,7
	1,51	110	58,4	
	1,67	200	52,8	
SBA-15 Microondas	0,88	100	100,2	11,5
	1,30	110	67,9	
	1,45	200	60,8	

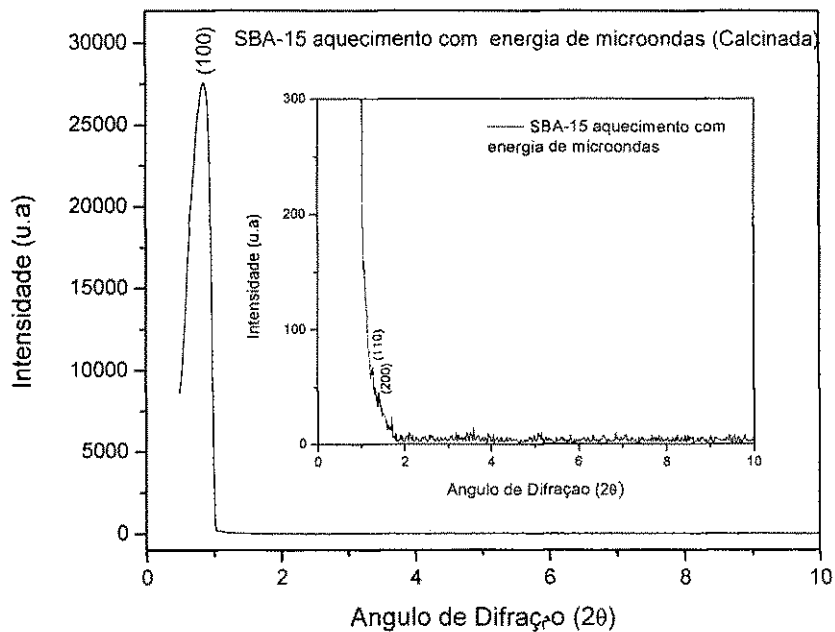
\*Parâmetro de cela unitária  $a_0$

Para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional foi obtido um parâmetro de cela unitária  $a_0$  de aproximadamente 11,7 nm e para a SBA-15 sintetizada pelo método com energia de microondas o valor obtido para o parâmetro de rede foi de aproximadamente 11,5 nm. Observa-se um pequeno aumento no valor do parâmetro  $a_0$  para a amostra proveniente do aquecimento convencional. De acordo com ZHAO e colaboradores, Os parâmetros de cela unitária aumentam com a temperatura de envelhecimento e com o tempo de síntese. Este fato está associado a uma possível contração da rede durante o envelhecimento e esta variação ocorre como consequência do aumento do diâmetro de poros (SOUZA, 2007; YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras SBA-15 calcinadas pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de microondas.



**Figura 26.** Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 calcinada, obtida pelos métodos de aquecimento convencional.



**Figura 27.** Difratogramas de raios X das amostras de SBA-15 calcinada, obtida pelo método de aquecimento com energia de microondas.

Verifica-se a partir das Figuras 26 e 27 que o procedimento para retirada do direcionador (calcinação), não afetou a estrutura da SBA-15 sintetizada, os picos correspondentes à fase hexagonal foram mantidos. Entretanto, observa-se que para as amostras calcinadas ocorre um aumento na intensidade dos picos de difração e seu deslocamento para maiores ângulos. Isso ocorre pela retirada do direcionador que ocasiona uma instabilidade estrutural e química no sistema poroso. Com a ausência do preenchimento orgânico que funcionava como um pilar para estrutura ocorre um desequilíbrio na tensão superficial da parede interna dos poros, que favorece o sistema a contrair-se fisicamente (YOU, 2007; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

De acordo com ZHAO e colaboradores, as micelas possuem cabeças carregadas positivamente que funcionam como contra-íons para os grupos  $\text{Si-O}^-$  da estrutura. Após sua remoção, os grupos  $\text{Si-O}^-$  se reorganizam formando novas ligações entre siloxanas com isso ocorrem à condensação dos grupos  $\text{Si-OH}$ , restabelecendo o equilíbrio. Dessa forma, há um aumento no ordenamento do sistema poroso, que favorece o aumento na intensidade dos picos, bem como a contração do parâmetro de rede hexagonal, deslocando o ângulo dos picos para valores maiores.

Nas Figuras 28, 29, 30 e 31 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores Co/SBA-15 com teores de 10%, 15%, 20% de Cobalto e Ru/Co/SBA-15 com teores de 0,5% de Rutênio e 20% de Cobalto, após o processo de impregnação e calcinação.

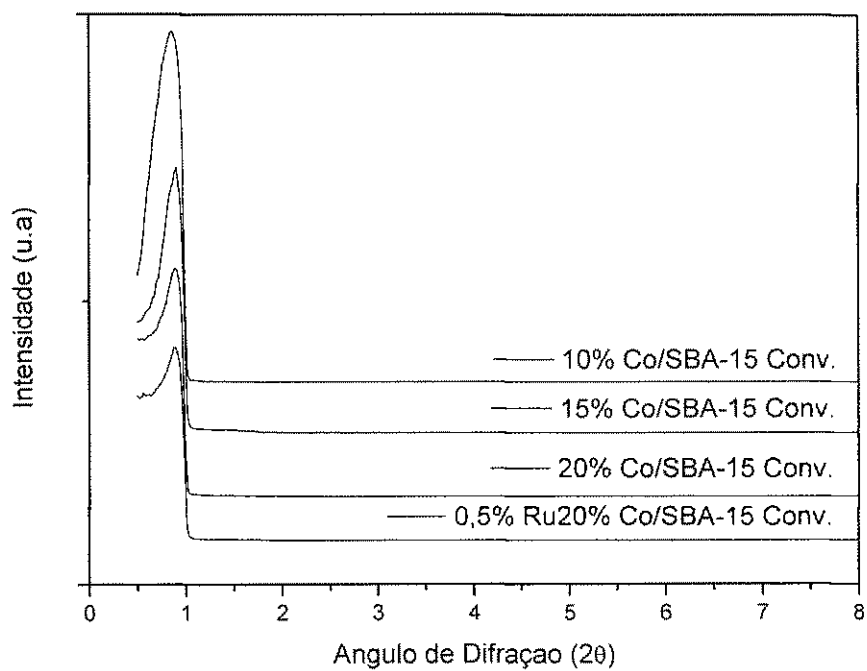


Figura 28. Difratogramas dos catalisadores (aquecimento convencional).

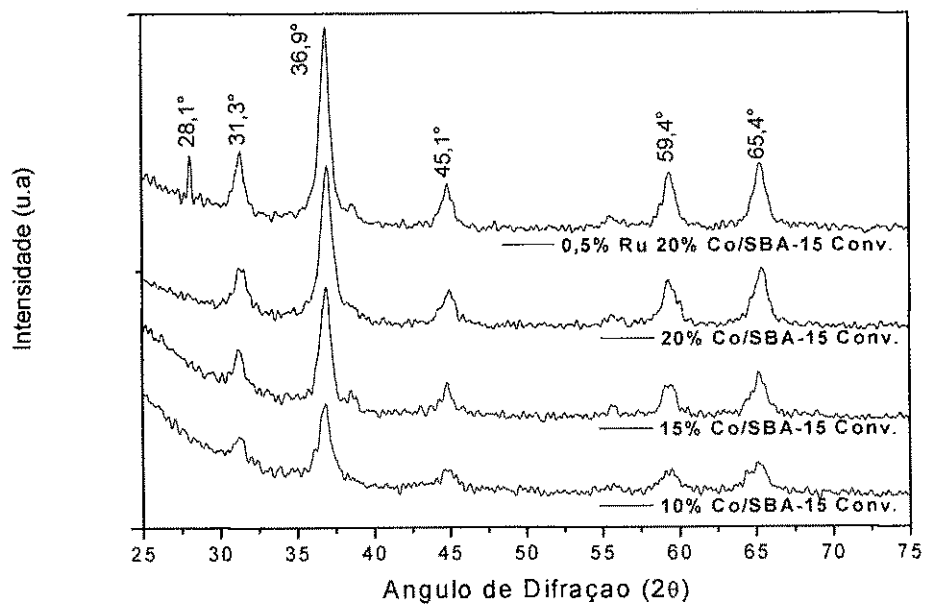


Figura 29. Difratogramas dos catalisadores (aquecimento convencional) após o processo de impregnação e calcinação.

a)

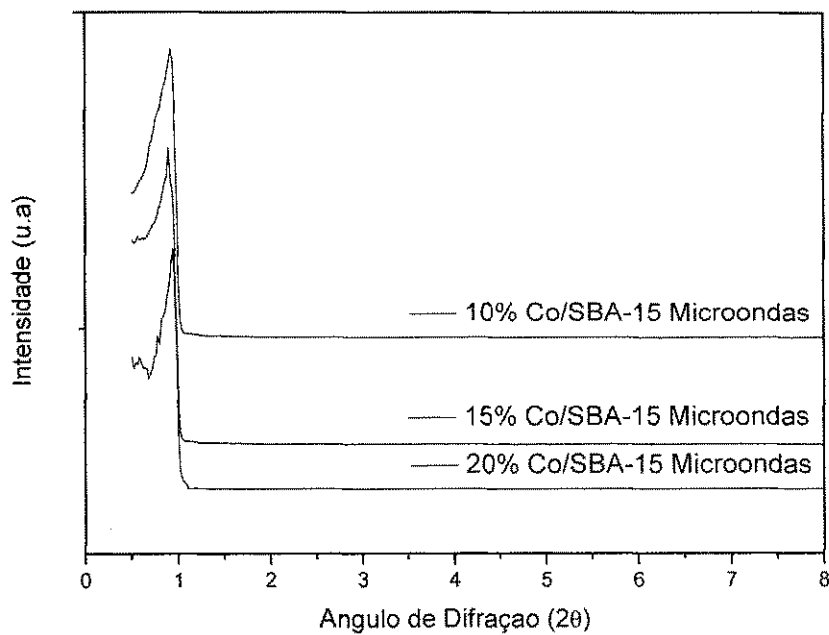


Figura 30. Difratomogramas dos catalisadores (aquecimento com microondas).

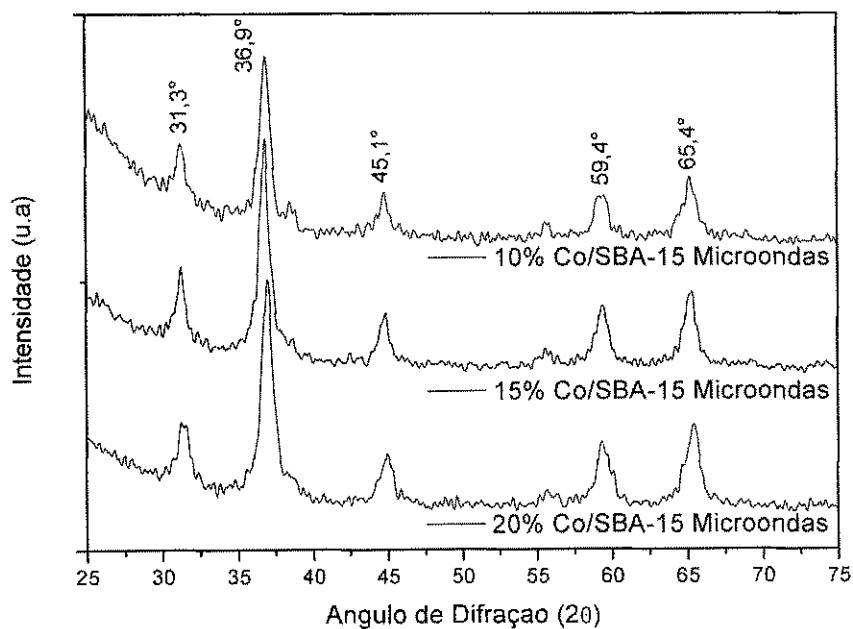


Figura 31. Difratomogramas dos catalisadores (aquecimento com microondas) após o processo de impregnação e calcinação.

Através dos difratogramas é possível a visualização do pico principal de difração formado aproximadamente em  $2\theta$  aproximadamente a  $0,89^\circ$ , referente ao plano cristalino, cujo índice de Miller é (100) indicando que não houve mudanças significativas na estrutura mesoporosa da SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação para os catalisadores Co/SBA-15 com 10%, 15% e 20% de Cobalto e Ru/Co/SBA-15 com teores de 0,5% de Rutênio e 20% de Cobalto.

Através dos difratogramas de raios X mostrados nas Figuras 29 e 31 foi possível identificar as espécies de óxidos de cobalto formados através da decomposição do sal de nitrato de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). As fases cristalinas dos óxidos de cobalto foram identificadas através das cartas cristalográficas destes óxidos, encontradas na biblioteca do JCPDS (International Centre of Powder Diffraction Standards). Através a consulta as cartas cristalográficas foi observado a presença dos óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Registro JCPDS: 35-06609). Os picos identificados baseados no JCPDS foram :  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $2\theta = 31,3; 36,9; 45,1; 59,4; 65,4$ ).

Diante dos resultados da Tabela 3 pode-se observar que houve um decréscimo no valor do parâmetro mesoporoso  $a_0$  calculado para os catalisadores quando comparado aos valores da tabela 2. Segundo SHAN, LIEW e LI, (2009) o valor do parâmetro  $a_0$  representa a soma da espessura da parede da sílica e o diâmetro do poro, este decréscimo no valor do parâmetro mesoporoso  $a_0$  pode ter ocorrido devido a deposição de partículas de cobalto no interior dos poros.

**Tabela 3.** Valores dos ângulos  $2\theta$  e suas respectivas distâncias interplanares para as amostras 10%, 15% , 20% Co/SBA-15 e 0,5% Ru 20% Co/SBA-15.

Catalisadores	$2\theta$	hkl	$d_{(hkl)}$ (Å)	$a_0$ (nm)
10% Co/SBA-15 conv.	0,91	1 0 0	97	11,2
15% Co/SBA-15 conv.	0,92	1 0 0	96	11,1
20% Co/SBA-15 conv.	0,93	1 0 0	95	11,0
0,5%Ru 20% Co/SBA-15 conv	0,94	1 0 0	94	10,7
10% Co/SBA-15 microondas	0,89	1 0 0	99	11,4
15% Co/SBA-15 microondas	0,90	1 0 0	98	11,3
20% Co/SBA-15 microondas	0,91	1 0 0	97	11,2

\* Parâmetro de cela unitária  $a_0$

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de tamanho médio dos cristalitos calculados pelo programa (XRD-6000 v4. 1) através da equação de Scherrer).

**Tabela 4.** Resultados de tamanhos médios de cristalitos dos catalisadores obtidos via Difração de Raios-X.

<b>Catalisadores</b>	<b>Tamanho Médio dos Cristalitos (nm)</b>
10% Co/SBA-15 conv.	17,6
15% Co/SBA-15 conv.	18,2
20% Co/SBA-15 conv.	18,5
0,5%Ru20%Co/SBA-15 conv.	16,1
10% Co/SBA-15 microondas	17,5
15% Co/SBA-15 microondas	17,9
20% Co/SBA-15 microondas	18,4

Analisando os resultados de tamanho médio dos cristalitos calculados observa-se um aumento do tamanho dos cristalitos com o aumento do teor de cobalto impregnado. Segundo CAI e LI (2008), isto pode ser atribuído a formação de aglomerados de cobalto na superfície do suporte SBA-15. O diâmetro médio dos cristalitos diminuiu ligeiramente após a co-impregnação de rutênio, indicando que este facilitou a dispersão dos óxidos  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre o catalisador em concordância com a literatura (XIONG *et al.*, 2009; SHAN, LIEW, LI, 2009; GONZALES *et al.*, 2009).

#### 4.2 Espectrometria de raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A Tabela 5 apresenta os resultados da análise química das amostras de SBA-15 obtidas pelos dois procedimentos. De acordo com os resultados de composição química, verificou-se que as amostras em estudo apresentaram alto teor de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Entre os dois procedimentos utilizados nesse estudo, as amostras provenientes do método de aquecimento convencional apresentaram maior grau de impureza, isso diz respeito a



contaminações presentes nas amostras, reagentes, e também a elementos que apresentam mesma energia de excitação (ZHAO *et al*, 1998; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

**Tabela 5.** Composição química da amostras de SBA-15 obtida pelos métodos de aquecimento convencional e com energia de microondas.

<b>Amostra</b>	<b>SiO<sub>2</sub>(%)</b>	<b>Outros(%)</b>
SBA-15 aquecimento convencional	97	3
SBA-15 aquecimento com energia de microondas	98	2

A Tabela 6 apresenta a composição química dos catalisadores na forma de óxidos, após o processo de impregnação e calcinação.

**Tabela 6.** Composição química dos catalisadores com 10%, 15% e 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de óxidos.

<b>Componentes</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	<b>Impurezas</b>
10% Co/SBA-15 conv.	84,7	14,5	0,8
15% Co/SBA-15 conv.	78,7	20,5	0,8
20% Co/SBA-15 conv.	70,1	28,3	1,6
0,5%Ru20%Co/SBA-15 conv.	71,3	27,3	1,4
10% Co/SBA-15 microondas	83,8	15,0	1,2
15% Co/SBA-15 microondas	77,9	20,8	1,3
20% Co/SBA-15 microondas	70,7	27,9	1,4

Após o processo de impregnação do cobalto no suporte SBA-15 com teores de 10, 15 e 20% foi possível verificar a presença de óxidos de cobalto Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nas amostras. Os elementos com baixos teores na composição do suporte não

provocam mudanças consideráveis nos materiais, sendo consideradas impurezas oriundas dos reagentes utilizados na preparação dos materiais.

A Tabela 7 mostra os resultados dos valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 10%, 15%, 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15 na forma de elementos.

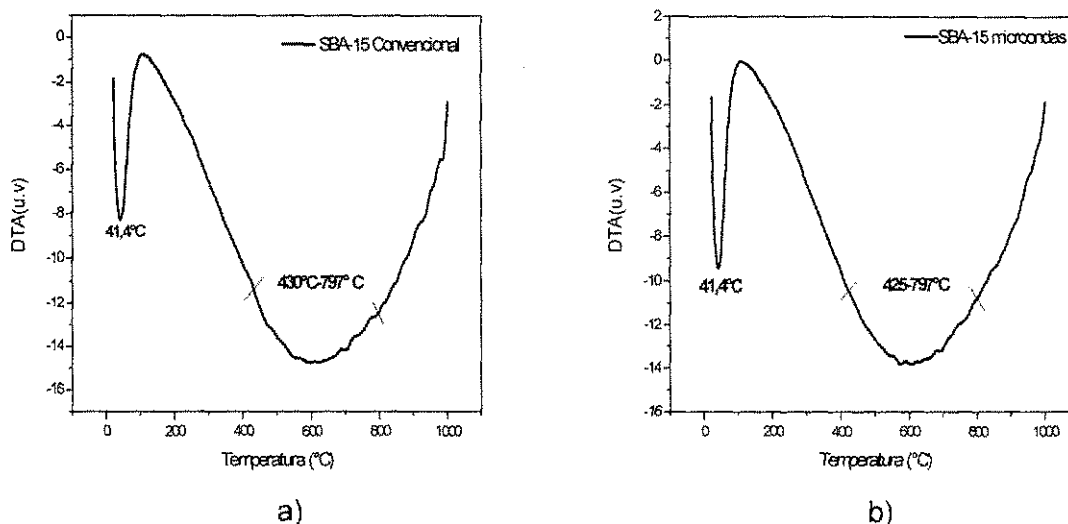
**Tabela 7.** Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores com 10%, 15%, 20% de Co sobre o suporte SBA-15 na forma de elementos.

<b>Componentes</b>	<b>Co</b>
10%Co/SBA-15 conv.	10,3
15%Co/SBA-15 conv.	14,6
20%Co/SBA-15 conv.	20,1
0,5% Ru/20% Co/SBA-15	19,4
10% Co/SBA-15 microondas	10,6
15% Co/SBA-15 microondas	14,8
20% Co/SBA-15 microondas	19,8

A partir dos resultados da Tabela 7 verifica-se que os teores de cobalto obtidos estão próximos aos teores de cobalto nominais, indicando que o processo de impregnação foi eficiente.

### 4.3 Análise Térmica Diferencial (ATD)

Os resultados de análise térmica diferencial das amostras SBA-15 calcinada estão apresentados na Figura 32:



**Figura 32.** Análise térmica diferencial da SBA-15 sintetizada: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento com energia de microondas.

As análises térmicas referentes à termogravimetria geram curvas de perda de massa em função do aumento da temperatura (TGA), bem como sua derivada também com relação a este parâmetro (DTA). Dessa forma, é possível obter informações sobre a temperatura de degradação dos grupos pendentes à superfície dos materiais. Através desses resultados são observadas perdas de massa em regiões características para cada tipo de material.

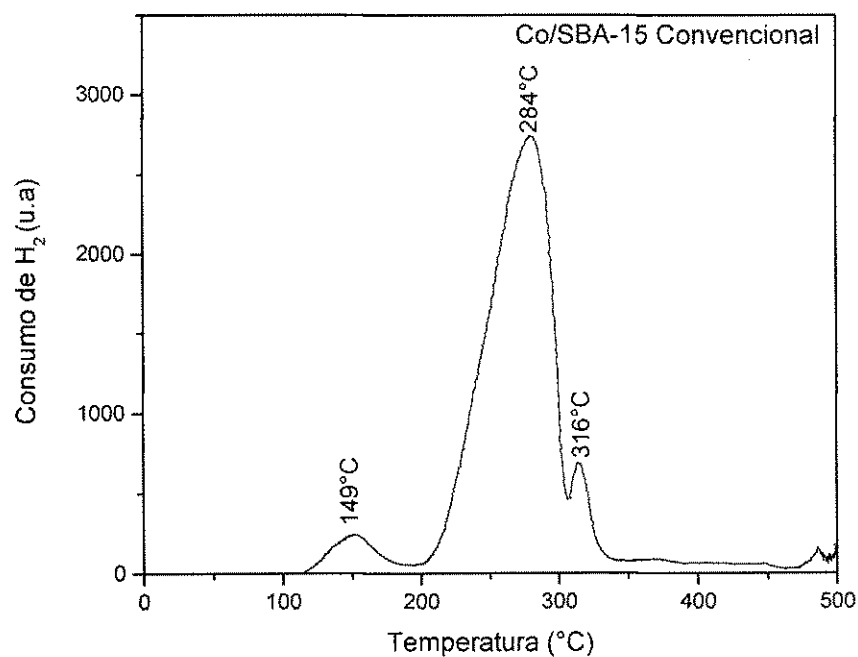
Essas perdas de massas para materiais mesoporosos do tipo SBA-15 estão relacionadas a três etapas. A primeira caracteriza a dessorção da água fisicamente adsorvida, a segunda remoção dos surfactantes e terceira a remoção do resíduo de surfactantes e liberação de água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis (MIRJI, 2006).

A partir da curva de ATD mostrada na Figura 28, verifica-se um pico endotérmico em 41,4°C, correspondente à dessorção de água fisicamente adsorvida nos poros do material (evaporação de moléculas fisicamente adsorvidas, ou seja, grupos hidroxilas fracamente ligados às partículas). Uma banda entre 425°C e 797°C pode ser atribuída a remoção do direcionador P123 e liberação da água intersticial, proveniente do processo de condensação secundária dos grupos silanóis, em concordância com a literatura (PASTORE, 1998, ZHOLOBENKO *et al.*, 2008).

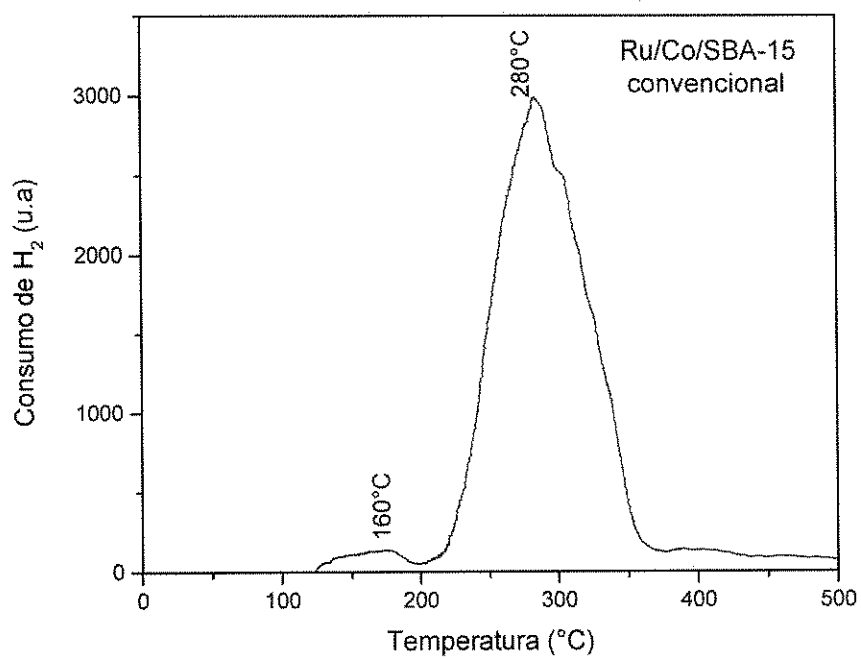
#### 4.4 Redução à Temperatura Programada (RTP)

A Figura 29 mostra os perfis de Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores que foram avaliados na reação de Fischer Tropsch, com 20% Co/SBA-15 convencional, 0,5%Ru/20% Co/SBA-15 convencional e 20% Co/SBA-15 microondas sobre o suporte SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

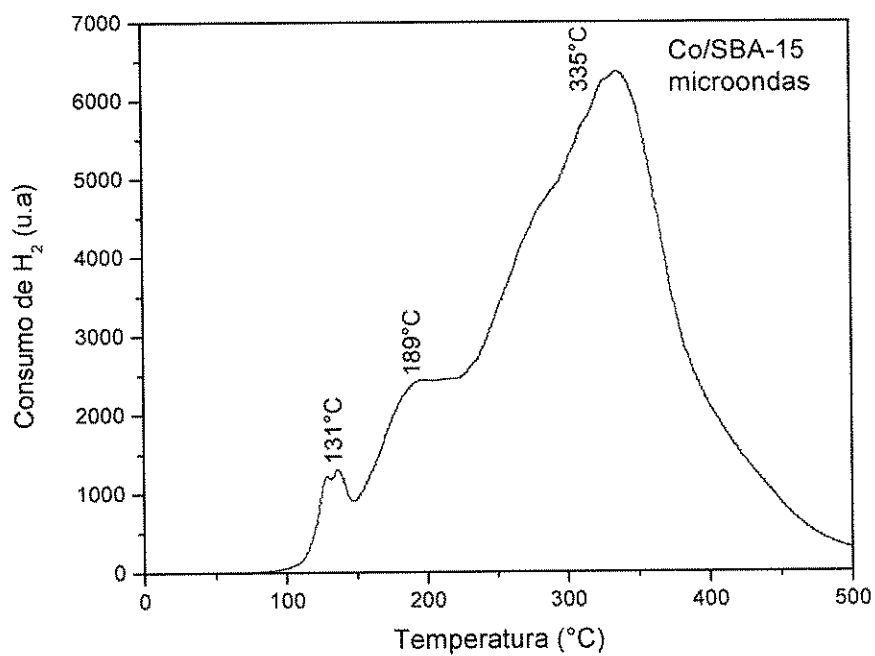
a)



b)



c)



**Figura 33.** Perfis de RTP dos catalisadores: a) 20% Co/SBA-15 convencional, b) 0,5% Ru 20% Co/SBA-15 convencional e c) 20% Co/SBA-15 microondas.

Analisando o perfil de RPT do catalisador 20% Co/SBA-15 convencional verifica-se que, este catalisador apresentou picos de redução localizados aproximadamente em 149°, 281°C e 316°C, indicando a existência de diferentes espécies de cobalto reduzidas. Os picos localizados nas temperaturas de 149°C e 281°C podem ser atribuídos à redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em duas fases ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ ) (XIONG, *et al.*, 2009; GONZALES, *et al.*, 2009; MARTINEZ *et al.*, 2003). O pico localizado aproximadamente em 316°C está relacionado à redução das espécies de óxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ), que interagem com o suporte e são difíceis de serem reduzidos (WANG, *et al.*, 2007; GONZALES, *et al.*, 2009).

Após a introdução do rutênio, pela análise do perfil de RTP do catalisador 0,5% Ru 20% Co/SBA-15, verifica-se a presença de um ombro localizado aproximadamente em 160°C. Observa-se também a presença de um grande pico relativo ao consumo de hidrogênio, localizado aproximadamente em 280°C. Este consumo de hidrogênio pode ser atribuído a redução de espécies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em duas fases ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ ). A redução de espécies de Rutênio  $\text{RuO}_2$  para  $\text{RuO}$  geralmente ocorre em temperaturas inferiores a temperatura de redução do  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (GONZALES *et al.*, 2009, XIONG *et al.*, 2009, CAI; LI, 2008).

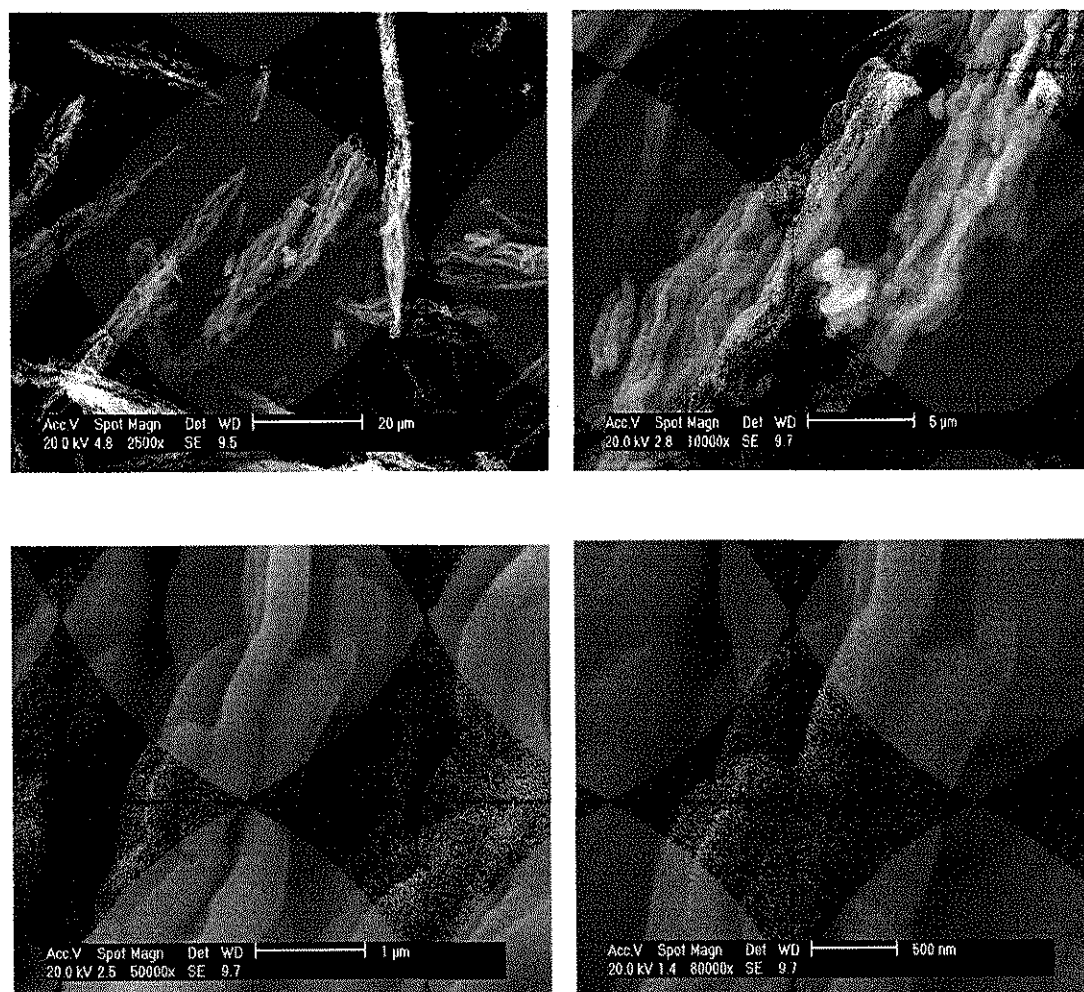
Verifica-se que a presença de rutênio no catalisador favoreceu a eliminação do pico de consumo de hidrogênio localizado aproximadamente em 316°C, indicando que o rutênio favorece a diminuição da interação existente entre espécies de óxido de cobalto ( $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Co}^{3+}$ ) e o suporte (SBA-15) e dessa forma facilitou a redução destas espécies de cobalto que são difíceis de serem reduzidas. Simultaneamente, a área dos picos aumentou com a presença de rutênio, indicando maior grau de redução (WANG, *et al.*, 2007).

Analisando o perfil de RPT do catalisador 20% Co/SBA-15 microondas verifica-se que, este catalisador apresentou picos de redução relativos ao consumo de hidrogênio localizado aproximadamente entre 131°C e 335°C e um ombro localizado aproximadamente em 189°C. Este consumo de hidrogênio pode ser atribuído a redução de espécies de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  em duas fases ( $\text{Co}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ )(XIONG, *et al.*, 2009; GONZALES, *et al.*, 2009; MARTINEZ *et al.*, 2003). Comparando-se a área do catalisador 20% Co/SBA-15 microondas com a área do catalisador 20% Co/SBA-15 convencional, verifica-se que houve um aumento na área do catalisador 20% Co/SBA-15 se comparado ao catalisador 20% Co/SBA-15

microondas, isto pode ter ocorrido pelo maior grau de redução deste catalisador ( MARTINEZ *et al.*, 2003; WANG, *et al.*, 2007).

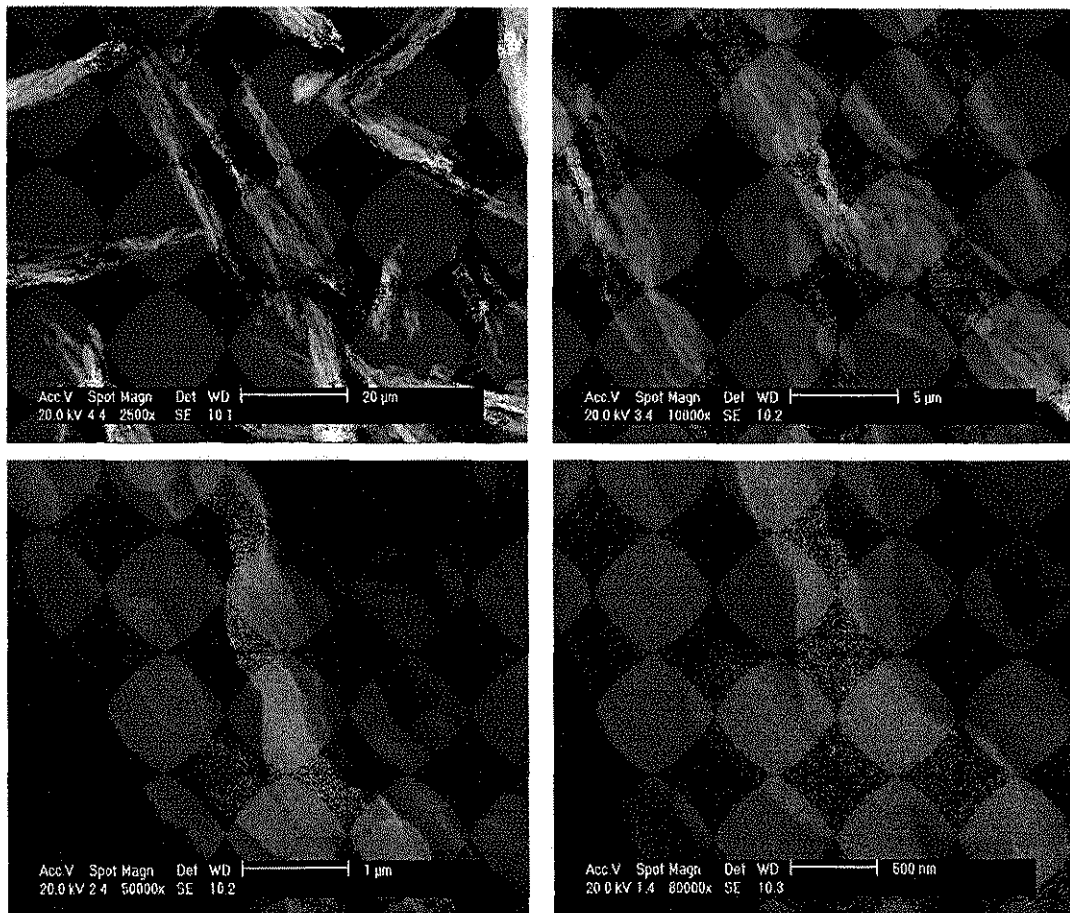
#### 4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (MEV) para as amostras de SBA-15 calcinadas são apresentadas nas Figuras 30 e 31. A Figura 30 mostra as micrografias das amostras de SBA-15 obtidas pelo método de aquecimento convencional. Observa-se uma morfologia macroscópica tipo fibras não uniformes, dando o aspecto de “colares entrelaçados” em concordância com a literatura (YOU, 2007; MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009).



**Figura 34.** Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento convencional.

A mesma morfologia foi observada para a amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento com energia de microondas, demonstrando não existir qualquer alteração morfológica deste material após a utilização de microondas.



**Figura 35.** Imagens obtidas por MEV para a SBA-15 sintetizada pelo método de aquecimento com energia de microondas.

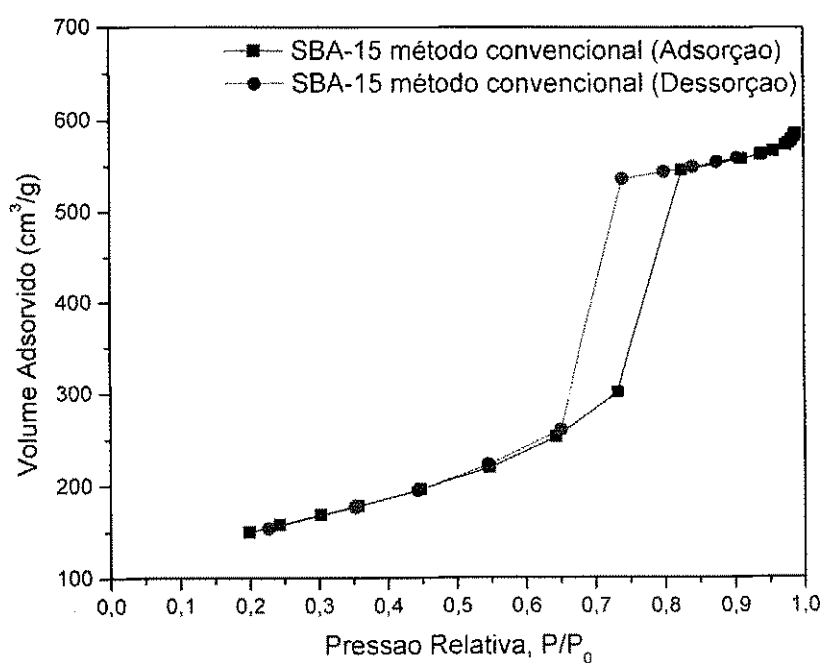
#### 4.6 Adsorção Física de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção de nitrogênio das amostras de SBA-15 calcinada e dos catalisadores obtidos preparados pelos métodos de aquecimento convencional e com microondas são mostradas nas Figuras 32 a 36. Segundo definição da IUPAC as isotermas obtidas são do tipo IV, característico de materiais mesoporosos. Observando a típica ocorrência de condensação capilar a pressões relativas entre 0,5 e 0,8. Em consequência das diferentes pressões de saturação para a



condensação (adsorção) e a evaporação (dessorção), ocorre o fenômeno de histerese, isto é, as isotermas de adsorção e de dessorção não são coincidentes. É observado o fenômeno de histerese tipo H1, caracterizada por dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) (YOU, 2007). Essas características são relacionadas aos materiais com poros de seção transversal constante (cilíndrico ou hexagonal). A posição  $P/P_0$  de inflexão entre 0,60 a 0,80 confirma esta característica estrutural de poros.

a)



b)

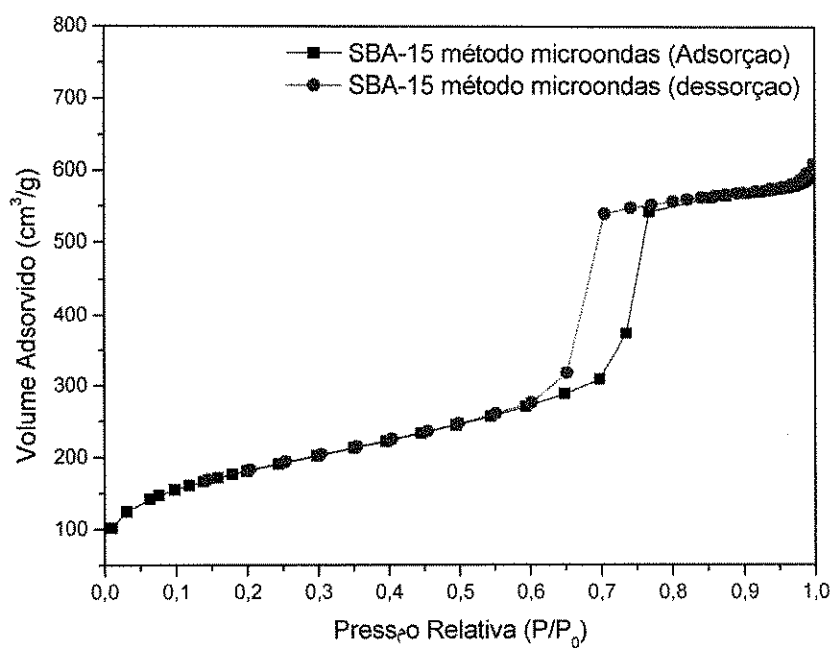
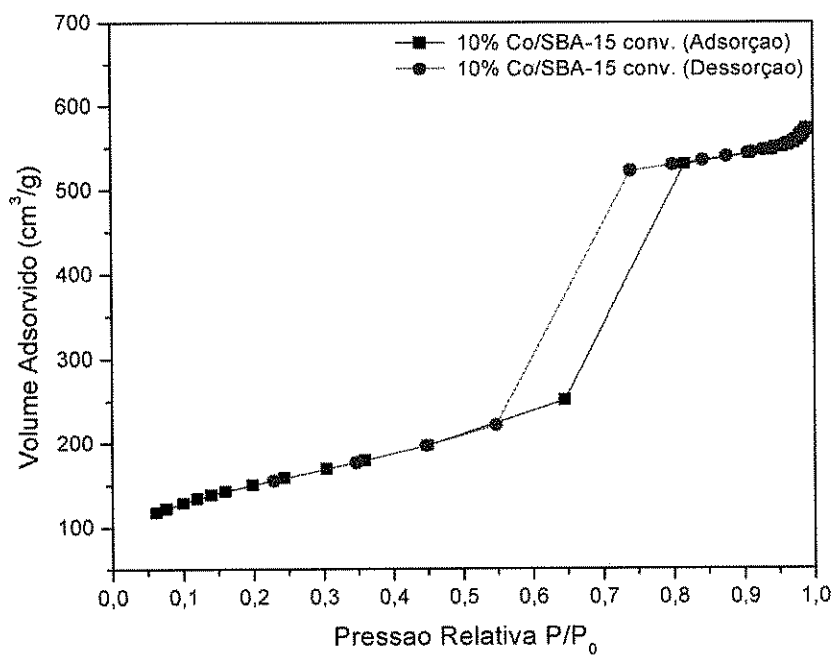


Figura 36. Isothermas de adsorção-dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  da amostra de SBA-15 obtida pelo método de aquecimento: a) convencional e b) microondas.

a)



b)

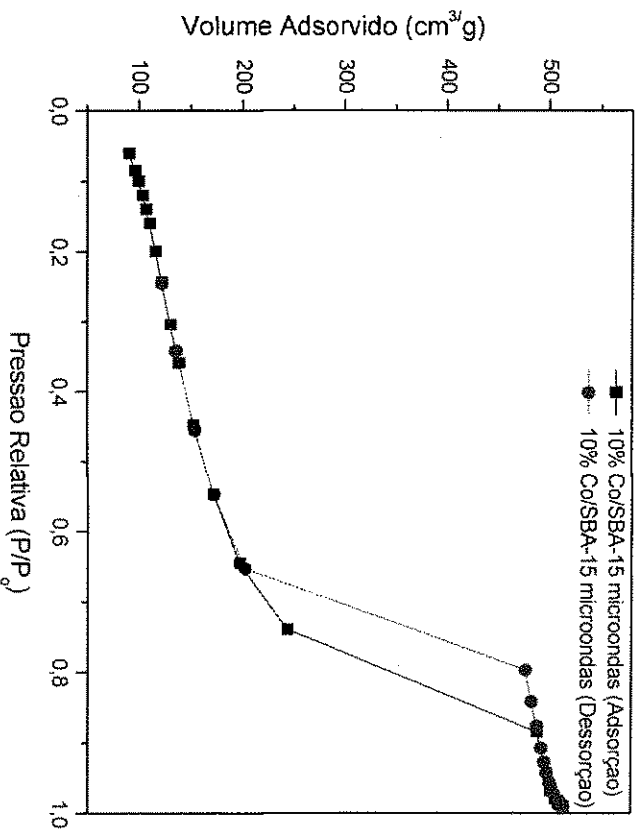
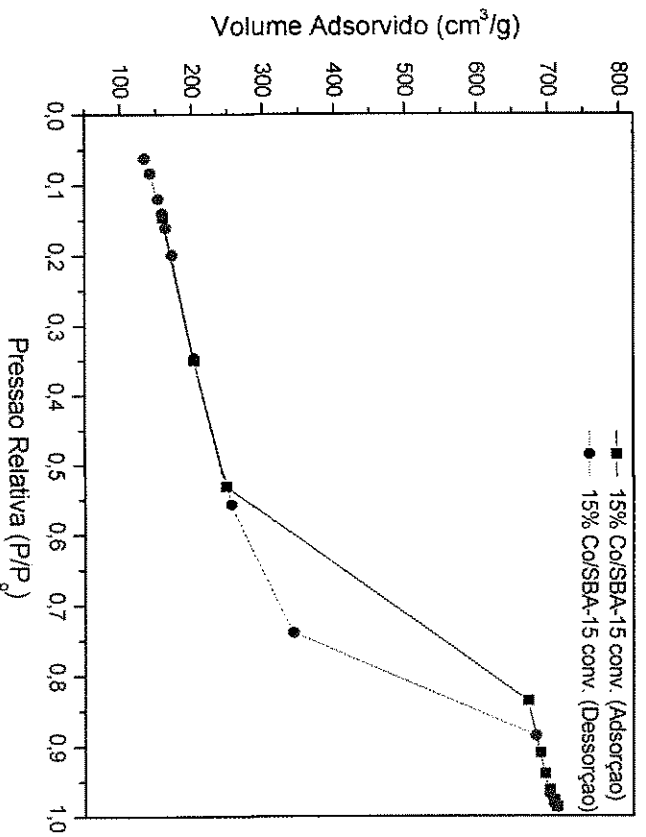
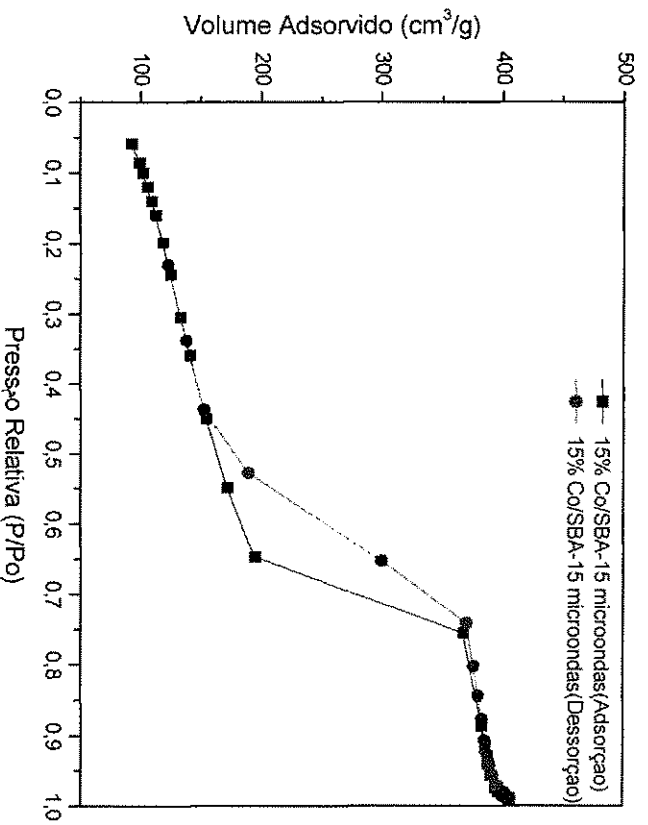


Figura 37. Isotermas de adsorção-desorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  dos catalisadores de (a) 10% Co/SBA-15/convenicional e (b) 10% Co/SBA-15/microporadas.

a)

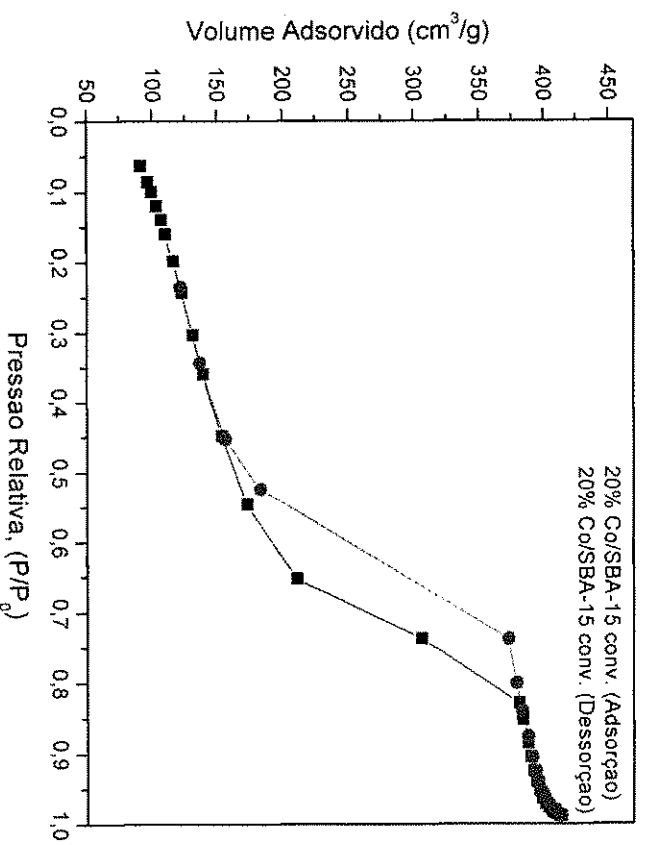


b)



**Figura 38.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196°C dos catalisadores de (a) 15% Co/SBA-15/convenicional e (b) 15% Co/SBA-15/microondas.

a)



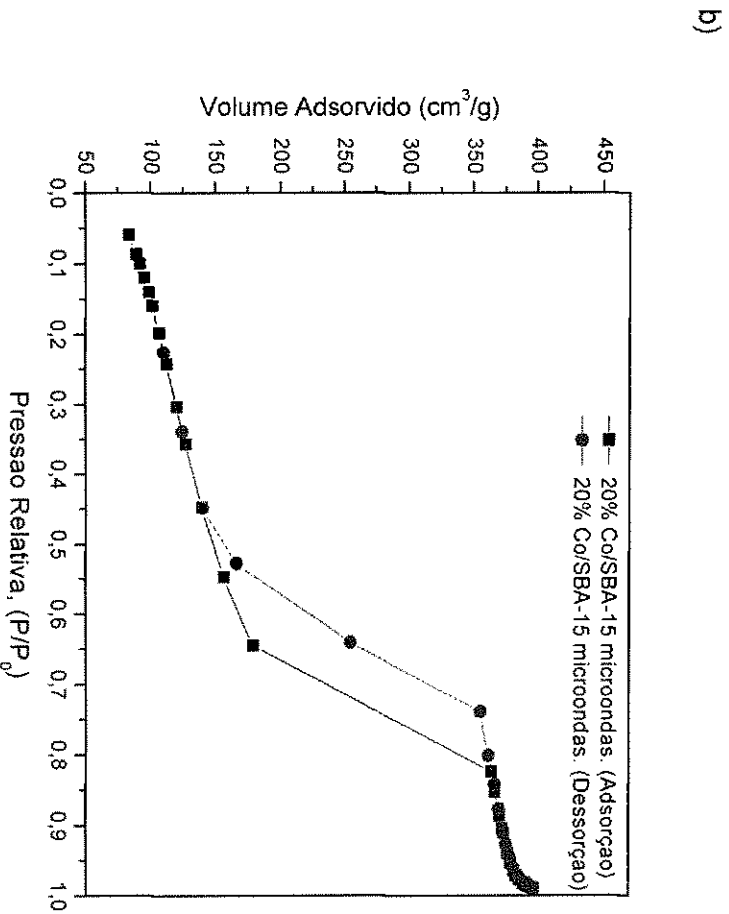


Figura 39. Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  dos catalisadores de (a) 20% Co/SBA-15/convençional e (b) 20% Co/SBA-15/microporadas.

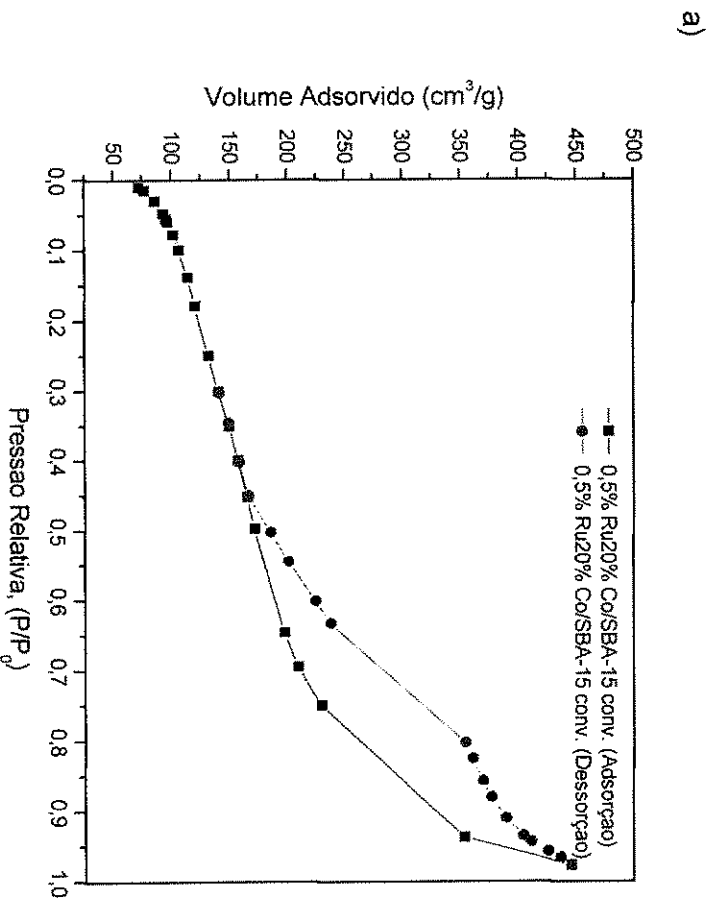


Figura 40. Isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  do catalisador de 0,5%Ru 20% Co/SBA-15/convençional.

Três regiões bem distintas da isoterma de adsorção da SBA-15 são observadas: adsorção da monocamada-multicamada, condensação capilar e adsorção de multicamadas na superfície externa. A primeira dada a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,4$ ) corresponde à adsorção de nitrogênio na monocamada; a segunda inflexão dada entre  $P/P_0 = 0,5 - 0,8$  ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos e a terceira ( $P/P_0 > 0,9$ ), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa (ZHAO *et al.*, 1998; YOU, 2007; ZHOLOBENKO *et al.*, 2008; GONZALES *et al.*, 2009).

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos das medidas de adsorção de  $N_2$ , calculados a partir das isotermas, volume de poros ( $V_p$  usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET ( $S_{BET}$ ), das amostras SBA-15 sintetizadas por métodos de aquecimento distintos. Por meio da combinação das técnicas (DRX e Adsorção de BET) pode-se calcular a espessura da parede (BECK, *et al.*, 1992).

Tabela 8 - Resultados de adsorção de  $N_2$

Amostra	<sup>a</sup> $S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	<sup>b</sup> $D_p$ (nm)	<sup>c</sup> $V_p$ ( $cm^3/g$ )	<sup>d</sup> $e$ (nm)
SBA-15 Convencional	641	7,10	0,79	4,6
SBA-15 Microondas	655	6,48	0,69	4,9
10% Co/SBA-15 Conv.	441	6,64	0,75	4,5
15% Co/SBA-15 Conv.	420	6,70	0,78	4,4
20% Co/SBA-15 Conv.	418	6,83	0,73	4,2
0,5%Ru20%Co/SBA-15 Conv.	385	6,60	0,71	4,3
10% Co/SBA-15 Microondas	443	6,43	0,62	4,9
15% Co/SBA-15 Microondas	431	6,40	0,65	4,8
20% Co/SBA-15 Microondas	427	6,41	0,62	4,7

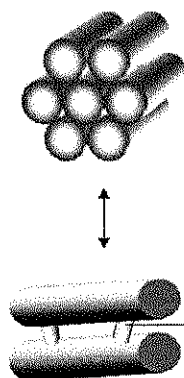
<sup>a</sup> $S_{BET}$ : área calculada pelo método de BET

<sup>b</sup> $D_p$ : Diâmetro de poro

<sup>c</sup> $V_p$ : Volume total de poros

<sup>d</sup> $e$ : espessura da parede

Observou-se um leve aumento no volume de poros à medida que se eleva o tempo de aquecimento, conforme descrito na literatura (MEYNEN; COLL; VANSAT, 2009). Isto pode ser explicado pela existência de microporosidade em suas paredes. Essa microporosidade representa a conexão entre os mesoporos, conforme mostra a Figura 37. IMPEROR-CLERC et al, (2000), mostraram que as paredes têm uma região de coroa microporosa resultante do encaixe preliminar da parte PEO do surfactante. Os autores sugeriram que após a calcinação esta coroa é convertida a microporos (SOUSA, 2006).



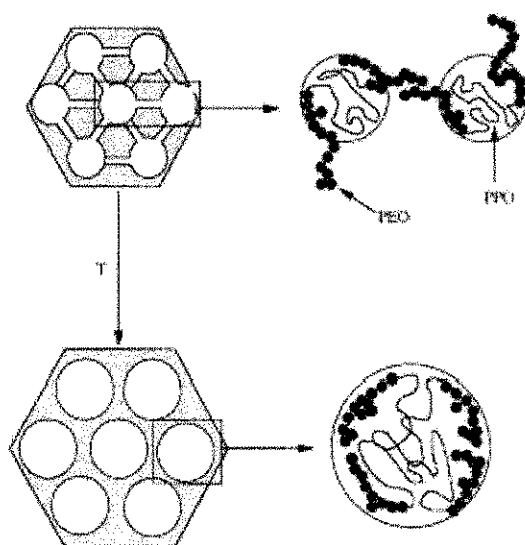
**Figura 41** - Representação esquemática da presença de microporos nas paredes de um material mesoporoso com arranjo hexagonal. Fonte: (SOUSA, 2006).

Os blocos hidrofílicos do surfactante exercem influência no diâmetro do mesoporo da sílica resultante, bem como na microporosidade. De acordo com ZHAO e colaboradores, maiores tempos de aquecimento das amostras ou temperaturas de aquecimento mais elevadas resultam em tamanhos de poros maiores e paredes de poros mais finas.

Este fenômeno pode ser causado pelo comportamento dos blocos hidrofílicos do copolímero. Em solução ácida, os blocos hidrofílicos EO (óxido de etileno) interagem com a sílica protonada e, dessa forma, estão associadas com as paredes inorgânicas. Aumentando o tempo de aquecimento ou a temperatura, ocorre um aumento da hidrofobicidade do bloco EO e diminui, em média, o comprimento desses segmentos que são associados com a parede de sílica. Isso tende a aumentar o volume hidrofóbico dos agregados de surfactante, e pode explicar o

aumento do diâmetro de poros observado para a SBA-15 preparado com maiores tempos de aquecimento (KHODACOV *et al.*, 2005, YOU, 2007).

Esse fato pode ser explicado pela ocorrência de algumas interações entre micelas do surfactante por meio das cadeias de PEO (polióxido de etileno). Essas interações em surfactantes não iônicos são comuns de ocorrer. O Pluronic P123, EO20PO70EO20, usado na síntese do SBA-15, tem cadeias hidrofílicas PEO muito menores que a porção hidrofóbica. As curtas cadeias de PEO diminuem a repulsão entre micelas de PEO-PPO-PEO e tornam mais difícil a formação de estruturas distintas tais como micelas globulares formadas por surfactantes com cadeias hidrofílicas PEO maiores. A microporosidade do SBA-15 resulta de interações entre as cadeias PEO das micelas compartilhando sua esfera de hidratação, conforme esquema apresentado na Figura 38. Quando o tempo ou a temperatura de síntese é aumentado, a cadeia PEO é parcialmente desidratada, causando alterações nas propriedades da mesofase. Por um lado, a desidratação parcial das moléculas de PEO diminui as interações entre as micelas (que ocorrem por meio das cadeias de PEO). Por outro lado, o volume da camada hidrofílica externa diminui e o diâmetro da micela aumenta. Dessa forma, as cadeias de PEO aproximam-se das cadeias de PPO (polióxido de etileno) da mesma micela, com uma conseqüente diminuição da microporosidade e aumento dos poros (SOUSA, 2006; YOU, 2007, GONZALES, *et al.*, 2009).



**Figura 42** - Representação esquemática da estrutura do SBA-15 onde mesoporos são conectados através de microporos. Fonte: SOUSA, (2006)



Analisando a Tabela 8 observa-se que os parâmetros mesoporosos obtidos para os catalisadores verifica-se que a impregnação do Co sobre o suporte não modifica o *loop* de histerese, mostrando que a incorporação do metal sobre suporte foi homogêneo, mantendo assim a estrutura mesoporosa.

Verificou-se que os valores de área superficial ( $S_{BET}$ ) e de volume de poros foram reduzidos, uma vez que o cobalto e o rutênio foram impregnados. Um dos principais motivos desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto ( $Co_2O_3$ ) e óxido de rutênio ( $RuO_2$ ) formados pela decomposição dos sais impregnados (SHAN, LIEW, LI, 2009).

Foi observado também, nos catalisadores impregnados com cobalto e rutênio, valores de área externa bem menores do que os de área superficial específica, constituindo de 11% a 15% da área superficial específica, indicando a natureza porosa desses materiais e sugerindo a presença de mesoporos. Isto pode ser confirmado pela presença de dois ramos de isotermas quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores do eixo das ordenadas (quantidade adsorvida) característico de materiais com estrutura mesoporosa. (MOHAMED; ALI; EISSA, 2005).

Na amostra 10% Co/SBA-15 foi observado o maior valor de área de superfície, indicando a ocorrência da integridade da estrutura cristalina e de uma menor possibilidade de entupimento e bloqueio de poros causado por espécies não estruturais. Conforme MOHMED *et al.* (2003), esse fato pode ser decorrente, de partículas de óxido de cobalto estarem bem dispersas sobre as superfícies externas do suporte, por outro lado verificou-se que as amostras de 15% Co/SBA-15 e 20% Co/SBA-15 apresentaram menor valor de área de superfície provavelmente isto pode ter ocorrido por uma maior concentração de partículas de óxido de cobalto sobre a superfície externa. (PRIETO *et al.*, 2009; GONZALES, *et al.*, 2009).

#### 4.6 Avaliação catalítica

A Tabela 9 indica as seletividades a metano ( $C_1$ ), etano ( $C_2$ ), propano ( $C_3$ ), butano ( $C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  formados para os catalisadores 20% Co/SBA-15 convencional, 20% Co/SBA-15 microondas formados no tempo de 7h,

7,5h e 8 h. Foi utilizado um reator leito de lama, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.

**Tabela 9.** Seletividade a hidrocarbonetos leves ( $C_1$ - $C_4$ ) e hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  para os catalisadores 20% Co/SBA-15 convencional, 20% Co/SBA-15 microondas e 0,5% Ru/20% Co/SBA-15 em um reator de leito de lama, temperatura de 240°C e pressão de 20 bar.

<b>T= 240°C, t =7 horas.</b>							
<b>Catalisadores</b>	<b>XCO (%)</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>Olefinas</b>	<b>C<sub>5</sub><sup>+</sup></b>
20% Co/SBA-15 conv.	35,5	12,1	11,5	15,5	9,8	4,1	47,0
20% Co/SBA-15 micro.	36,5	12,8	8,6	8,4	3,1	1,5	65,6
0,5% Ru/20%Co/SBA-15 conv.	39,0	18,6	5,7	0,7	1,5	1,4	72,1
<b>T= 240°C, t = 7,5 horas.</b>							
<b>Catalisadores</b>	<b>XCO (%)</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>Olefinas</b>	<b>C<sub>5</sub><sup>+</sup></b>
20% Co/SBA-15 conv.	36,0	7,0	6,7	10,6	5,3	2,1	68,3
20% Co/SBA-15 micro.	37,0	7,4	7,0	9,1	1,5	1,3	73,7
0,5% Ru/20%Co/SBA-15 conv.	39,5	7,3	5,4	6,9	2,7	0,9	76,8
<b>T= 240°C, t=8 horas.</b>							
<b>Catalisadores</b>	<b>XCO (%)</b>	<b>C<sub>1</sub></b>	<b>C<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>3</sub></b>	<b>C<sub>4</sub></b>	<b>Olefinas</b>	<b>C<sub>5</sub><sup>+</sup></b>
20% Co/SBA-15 conv.	37,0	5,9	5,5	10,1	5,0	1,6	71,9
20% Co/SBA-15 micro.	37,5	6,2	6,3	7,1	0,9	1,0	78,5
0,5% Ru/20%Co/SBA-15 conv.	40,0	13,0	3,6	0,4	1,5	0,6	80,9

Analisando os dados da Tabela 9, dentro das condições de reação estudada, verificou-se que os catalisadores Co/SBA-15 independente do método apresentaram elevada seletividade para hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  bem como alta conversão do gás de síntese, é possível que a estrutura mesoporosa regular tenha um efeito benéfico sobre a transferência de massa. O catalisador 20% Co/SBA-15 microondas apresentou seletividade para hidrocarbonetos líquidos  $C_5^+$  e conversão do gás de síntese em torno de 78,5% e 37,5% respectivamente, este resultado é superior a seletividade e conversão apresentada pelo catalisador 20% Co/SBA-15

convencional em torno de 71,9% e 37% respectivamente, após 8 horas de reação. Estes resultados podem indicar que o catalisador 20% Co/SBA-15 microondas apresentou uma redução dos óxidos de cobalto  $\text{Co}_2\text{O}_3$  mais eficiente se comparado ao catalisador 20% Co/SBA-15 convencional, bem como um melhor grau de dispersão das partículas de cobalto.

OHTSUKA *et al.* 2002, estudaram a SFT utilizando reator leito de lama, temperatura de 230°C, pressão de 20 bar e catalisadores de cobalto com teor metálico de 20%. De acordo com OHTSUKA, a seletividade para a faixa de  $\text{C}_5\text{-C}_9$  para todos os catalisadores foi muito maior que para as outras faixas de hidrocarbonetos. A concentração de metal no catalisador também exerce grande influencia na distribuição de hidrocarbonetos líquidos. Foi observado que a seletividade na fração entre  $\text{C}_5$  a  $\text{C}_{12}$  é favorecida por uma maior concentração de cobalto. Os melhores resultados de conversão de CO foram obtidos com catalisadores contendo 20% de cobalto, indicando que altos teores do metal levam a maiores atividades, o que pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos (OHTSUKA, 2002).

Dessa forma através da análise da distribuição dos produtos na SFT é possível verificar que tanto o catalisador 20%Co/SBA-15 microondas quanto o catalisador 20% Co/SBA-15 convencional apresentaram alta seletividade para hidrocarbonetos líquidos  $\text{C}_5^+$  bem como elevada conversão do gás de síntese embora o catalisador obtido pelo método de microondas tenha mostrado melhor desempenho. Estes resultados mostram que os catalisadores em estudo apresentaram seletividades para hidrocarbonetos líquidos  $\text{C}_5^+$  superior aos valores de seletividade para catalisadores comerciais suportados em sílica relatados pela literatura (XIONG, *et al.*, 2009, KODAKHOV *et al.*, 2003; CAI; LI, 2008; PRIETO *et al.*, 2009). Isto pode ter sido favorecido pela escolha adequada do suporte e pelo teor de metal depositado no suporte.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 10 para o catalisador 0,5% Ru 20% Co/SBA-15, verifica-se que a presença de rutênio favoreceu o aumento da seletividade dos hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$ , observa-se que o catalisador 20% Co/SBA-15 convencional sem a presença de rutênio apresentou uma seletividade máxima de 71,9% para hidrocarbonetos líquidos e a conversão máxima do gás de síntese ficou em torno de 37% após 8 horas de reação na temperatura de 240°C. O catalisador 0,5%Ru/20%Co/SBA-15 apresentou um aumento na seletividade para 80,9%, bem

como mostrou maior conversão de CO de 37% para 40%, como pode ser visto na Figura 39.

Isto pode ter ocorrido pela presença do rutênio como promotor dos catalisadores, onde este favoreceu a redução de espécies de cobalto  $\text{Co}^{2+}$  a óxidos, auxiliou sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$ .

XIONG *et al.*, (2008), apresentaram resultados semelhantes para o catalisador Ru/Co/SBA-15, entretanto a reação foi realizada em um reator de leito fixo, temperatura de 230°C e pressão de 10 bar, utilizando uma concentração de 30% de cobalto e 0,5% de rutênio. O catalisador com maior teor de Ru apresentou menor seletividade para metano e maior seletividade a hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$ .

Por fim, observa-se, que a co-impregnação de rutênio favoreceu o desempenho do catalisador 20% Co/SBA-15 convencional na Síntese de Fischer Tropsch.

## CAPÍTULO 5

### 5. CONCLUSÃO

5.1. As análises de difração de raios X mostraram que os métodos de sínteses hidrotérmicas empregados com distintos aquecimentos (convencional e por energia de microondas), foram efetivos na obtenção da peneira molecular SBA-15 pela presença de reflexões características de um arranjo hexagonal de poros. A síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de microondas promove a formação da peneira molecular SBA-15 com curtos tempos de cristalização.

5.2. Todos os catalisadores apresentaram picos característicos do óxido de cobalto confirmando a eficiência do processo de impregnação e calcinação.

5.3. Todos os catalisadores analisados apresentaram teores de cobalto incorporado ao suportes muito próximos aos valores teóricos, evidenciando a eficiência da impregnação úmida.

5.4. As análises térmicas da peneira molecular SBA-15 com sínteses hidrotérmicas indicaram que o processo de calcinação nas condições empregadas, eliminou totalmente o direcionador (Pluronic) ocluído na estrutura mesoporosa.

5.5. Resultados de Redução a temperatura programada para os diversos catalisadores demonstraram a presença de picos distintos que pode ser causada pela dispersão do cobalto, o tamanho de partículas e a interação entre o suporte (SBA-15) e as espécies do óxido de cobalto.

5.7. As imagens obtidas por MEV para as amostras de SBA-15 provenientes de ambos os métodos (sínteses hidrotérmicas com aquecimento convencional e com aquecimento por energia de microondas) mostrou aspectos do tipo vermicular dando o aspecto de colares entrelaçados característicos da SBA-15.

5.8. A incorporação do cobalto, assim como do promotor (rutênio) afeta as propriedades dos catalisadores. A área superficial específica dos catalisadores são diminuídas, devido ao bloqueio parcial dos poros.

5.9. Os catalisadores 20% Co/SBA-15 (síntese hidrotérmica com aquecimento convencional e síntese hidrotérmica com aquecimento por energia de microondas) apresentaram alta conversão a CO, alta seletividade a hidrocarbonetos líquidos na faixa de  $C_5^+$  na temperatura de 240°C e baixa seletividade a metano.

5.10. A conversão a CO e a seletividade a  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$  e  $C_5^+$  foram alteradas após a introdução do rutênio. A seletividade mais elevada a  $C_5^+$  pode ser justificada devido ao efeito promotor que o rutênio exerce, aumentando a redução de espécies de cobalto  $Co^{2+}$  a óxidos e auxiliando sua dispersão.

5.11 Por fim, pode-se concluir que os catalisadores suportados na peneira molecular mesoporosa SBA-15 contendo cobalto e rutênio apresentam um potencial de aplicação à Síntese de Fischer-Tropsch significativo.

5.12 O trabalho é considerado inédito, uma vez que, o catalisador usado (0,5%Ru/20%Co/SBA-15) na reação de Fischer-Tropsch em reator leito de lama apresentou valores de seletividade a hidrocarbonetos  $C_5^+$  superiores aos valores encontrados para os catalisadores comerciais. Portanto o catalisador é bastante promissor.

### 5.13 Perspectivas

Para dar continuidade ao trabalho, podem ser dadas as seguintes sugestões:

- i) Variar o teor de rutênio (0,05; 0,1 e 0,5) na co-impregnação do catalisador e avaliar as modificações nas propriedades do catalisador.
- ii) Estudar outro suporte, por exemplo MCM-41, nas mesmas condições de reação de Fischer-Tropsch utilizada.
- iii) Variar o tempo de envelhecimento da síntese da peneira molecular SBA-15.
- iv) Obter a modelagem dos resultados obtidos com o reator Slurry.
- v) Estudar a redutibilidade dos catalisadores.

## 6. REFERÊNCIAS

ANEEL. Agencia Nacional de Energia Elétrica, 2010, **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**, Brasília, Brasil.

BARTHOLOMEW, C. H. History of cobalt catalyst design for FTS. In: AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, **Proceedings New Orleans: Spring National Meeting**, p. 1-14, 2003.

BECK, J. S., SOCHA, R. F., SHIHABI, D. S. & VARTULI, J. C., U.S. **Patent N° 5,143,707**, 1992.

BLANCO, C.; AUERBACH, S. M.; Microwave-driven zeolite-guest systems show athermal effects from nonequilibrium molecular dynamics, **J. Am. Chem. Soc.** Vol.124 p. 6250–6251, 2002.

BRADY R.C. AND PETTIT R., **J. Am. Chem. Soc.** Vol. 102, p. 6181. 1980.

BRANCALION, M.L.; ARRUDA, M.A.Z. Evaluation of medicinal plant decomposition efficiency using microwave ovens and mini-vials for Cd determination by TS-FF-AAS. **Microchimica Acta** v.150, n.3-4, p.283-290, 2005.

CAI, Q.; LI, J. Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2003-2006, 2008.

CARO, J.; VAN STEEN, E. ; CALLANAN, L.H.; Recent Advances in the Science and Technology of Zeolites and Related Materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 154, p. 80, 1995.

CHANDRASEKAR, G; YOU, K. S; AHN, J. W.; AHN, W. S. Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash. **Microporous Mesoporous Mater.**, v.111, p 455-462, 2008.



CHEN, G.; GUO, C.; HUANG, Z.; YUAN, G. Synthesis of ethanol from syngas over iron-promoted Rh immobilized on modified SBA-15 molecular sieve: Effect of iron loading. **Chemical engineering research and design** vol. 89 p 249–253, 2011.

CONNER, W.C.; TOMPSETT, LE, K.H.; YNGVESSON, K.S. Microwave synthesis of zeolites. Reactor engineering, **J. Phys. Chem. B** vol.108, p. 13913–13920, 2004.

COSTA, A.G., SOUSA B. V., R, M. C., RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização de catalisadores Fe/ZSM-5 para serem avaliados na síntese de Fischer-tropsch In: **14º Congresso Brasileiro de Catálise**, 2007, Porto de Galinhas.

CUNDY, C.S. Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts. A review, **Collect. Czech. Chem. Commun.** Vol.63, p.1699-1723, 1998.

DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 348, p. 1-15, 2008.

DE OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v.14, n.2, p.174-182, 2003.

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

DRY, M. E., The Fischer-Tropsch Synthesis, In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Eds.), *Cataysis Science and Technology*, New York: Springer-Verlag, 1981, v. 1, p.159.

DRY, M. E., The Fischer-Tropsch process – Commercial aspects, *Catal. Today*, v. 6, p. 183-206, 1990.

ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 13-26, 1999.

FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; MATTOS, L. V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **catalysts Applied. Catalysis A: General**, v.348, p.183-192, 2008.

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. Mesopore size and surface área calculations for hexagonal mesophases using low-angle XRD and adsorption data. **Microporous Materials**, v. 28, p. 57-72, 1999.

FEUSTON, B. P.; HIGGINS, J. B. Physical sorption of argon, nitrogen and oxygen by MCM-41, a model mesoporous adsorbent. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 4459-4462, 1994.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, **Journal of American Chemistry Society**, v.119, p. 3596-3610, 1997.

FLORES, E.M.M.; SAIDELLES, A.P.F.; BARIN, J.S.; MORTARI, S.R.; MARTINS, A.F. Hair sample decomposition using polypropylene vials for determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry** v.16, p.1419-1423, 2001.

GIANNETTO, G.P. Zeolitos: características propriedade y aplicaciones industriales. Caracas: **Innovación Tecnología**, 1990.

GHAMPSON, I.T.; KONG, N. L.; PIER, E.; HURLEY, K.D.; POLLOCK, B.R.; GOUNDIE, B.; WRIGHT, J.; WHEELER, M.C.; MEULENBERG, R.W.; DESISTO, W.J.; FREDERICK, B.G.; AUSTIN, R.N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A: General** v.388 p. 57-67, 2010.

GONZAGA, A.C., Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a reação de Fischer-Tropsch, **Monografia**, Universidade Federal de Campina Grande, 2007.

GONZAGA, A. C., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. CHARACTERIZATION OF CATALYSTS BY SEM FE/ZSM-5. *Acta Microscópica-Interamerican Committe of Societies for Electron Microcopy*, v.18, p.1-2, 2009.

GONZAGA, A. C., SOUSA, B. V., LIMA, W. S., RODRIGUES, M. G. F. Estudo do catalisador (Fe/HZSM-5) a ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch: Preparação e Caracterização: In **RIO OIL & GAS 2008**, 2008, Rio de Janeiro.

GONZAGA, A. C., LIMA, W. S., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de catalisadores nanoestruturados Fe/ZSM-5 In: **7° Encontro Brasileiro sobre adsorção**, 2008, Campina Grande.

GONZAGA, A. C., SOUSA, B. V., LIMA, W. S., RODRIGUES, M. G. F. Efeito da incorporação do ferro na zeólita ZSM-5 In: **17° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 2006, Foz do Iguaçu.

GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Today* vol. 148 p. 140–147, 2009.

HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 2. ed. **Weinheim: Wiley-VCH**, v.1, p. 89, 2006.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-international, Weinheim*, v. 45, n 20, p. 3216-3251, 2006.

HOSSEINI, S. A; FEYZI, F; YARIPOUR, F. Fischer–Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, p. 137-143, 2004.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chem. Mater.*, vol.8: p.1147-1160, 1996.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesostructured Materials, **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. 146, p. 101, 2003.

HWANG, Y.K.; LEE, U.H.; CHANG, J.S.; Y.U. KWON, Y.U.; S.E. PARK, S.E.; Microwave induced fabrication of MFI zeolite crystal films onto various metal oxide substrates, **Chem. Lett.** Vol. 34, p. 1596–1597, 2005.

IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 161, n. 1-2, p. 59-78, Nov. 1997.

IMPEROR-CLERC, M.; DAVIDSON, P.; DAVIDSON, A. Existence of a microporous corona around the mesopores of silica based SBA-15 materials templated by triblock copolymers, **Journal of the American chemical society**, V. 122, p.11925-11933, 2000.

JALAMA, K.; COVILLE, N.J.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; JEWELL, L.L. Effect of cobalt carboxylate precursor chain length on Fischer-Tropsch cobalt/alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 326, p. 164-172, 2007.

JANG, H. PARK, D. W.; AHN, W.S. Synthesis of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves using microwave heating. **Resources Processing** v. 53, p. 12-17, 2006.

JINLOU, G.; WEI, F.; ATSUSHI, S.; TODSUYA, O. Microwave-induced synthesis of highly dispersed nanoparticles within the pore channels of mesoporous silica. **Journal of Solid State Chemistry**. v.181, p. 957-963. 2008.

JOHNSON, B.G., BARTHOLOMEW, C.H. and GOODMAN, D.W. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 1, p. 231-247, Mar. 1991.

JUNG, J-S.; CHOI, K-H.; JUNG, Y-K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in

SBA-15 host material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p.1157-1159, 2004.

JUNG, H.; YANG, J.; YANG, J. H.; LEE, H.; CHUN, D. H.; KIM, H. J. Investigation of Fischer-Tropsch synthesis performance and its intrinsic reaction behavior in a bench scale slurry bubble column reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1839-1844, 2010.

KHASSIN, A. A.; YURIEVA, T. M.; KUSTOVA, G. N.; ITENBERG, I. Sh.; DEMESHKINA, M. P.; KRIEGER, T. A.; PLYASOVA, L. M.; CHERMASHENTSEVA, G. K.; PARMON, V. N. Cobalt-aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 168, p. 193-207, 2001.

KHODAKOV, A. Y., ZHOLOBENKO, V. L., BECHARA, R., DOMINIQUE, D. Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 79, p. 29-39, 2005.

KHODAKOV, A.Y; CHU, W; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.* vol. 107, p.1692-1744, 2007.

KLERK, A. Hydroprocessing peculiarities of Fischer-Tropsch syncrude. *Catalysis Today*, v. 130, p. 439-445, 2008.

KOGELBAUER, A.; GOODWIN, J.; OUKACI, R. Ruthenium Promotion of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Fischer-Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, vol. 160, p. 125-133, 1996.

KOLLAR, M.; STEFANIS, A.; SOLT, H. E.; MIHALYI, M.R.; VALYON, J.; TOMLINSON, A. G. The mechanism of the Fischer-Tropsch reaction over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 333, p. 37-45, 2010.

KORN, M.; ANDRADE, M.V.A.S.; BORGES, S.S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som. **Analytica** vol.3, p. 34-39, 2003.

KRESGE, C. T., LEONOWICZ, M. E., MICHAEL, E., ROTH, W. J. & VARTULI, J.C. "Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis", **US Patent**. 5102643, 1992.

LEWELLYN, P. C.; SCHÜTH, F.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; UNGER, K. K. Water adsorption on mesoporous aluminosilicate MCM-41. **Langmuir**, v.11, p.574-577, 1995.

LI, Y.S.; LIU, J.; YANG, W.S. Formation mechanism of microwave synthesized LTA zeolite membranes, **J. Membranes. Sci.** vol. 281 p. 646-657, 2006.

LIMA, L. A., Desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch, **Monografia**, Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

LIMA, L. A., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of the catalysts 5wt% and 10wt% Co/SBA-15. **Materials Science Forum.** , v. 660, p.561-566, 2010.

LIMA, L. A., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15 e MCM-41 In: **1º Congresso Químico do Brasil**, 2010, João Pessoa.

LIMA, L. A., PATRICIO, A. C., NOGUEIRA, A. C., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Método de síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15 In: **1º Congresso Químico do Brasil**, 2010, João Pessoa.

LIMA, L. A., SOUSA, B. V., BARBOSA, A. S., SANTOS, E. R. F., LEITE, R. C. N., RODRIGUES, M. G. F. Síntese de peneiras moleculares mesoporosa SBA-15 In: **3 Congresso Norte-Nordeste de Química**, 2009, São Luís.

LIMA, A. L., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Síntese e caracterização de catalisadores 5% e 10% Co/SBA-15 destinado a reação de Fischer-Tropsch In: **5º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2009, Fortaleza.

LIMA, A. L., SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. Synthesis and characterization of the catalysts 5% and 10 % Co/SBA-15 In: **Seventh International Latin American Conference on Powder Technology**, 2009, Atibaia.

LUNFSFORD, J. H; Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. **Catalysis Today**, v.63, p. 165, 2000.

MADHUSOODANA, C.D.; DAS, R.N.; KAMESHIMA, Y.; OKADA, K. **Microwave assisted hydrothermal synthesis of zeolite films on ceramic supports**, *J.Mater. Sci.* v. 41 p. 1481–1487, 2006.

MARCHETTI, S. G. **Curso: Espectroscopia Mossbauer e Síntese de Fischer-Tropsch** realizado no período 11 a 15 de Dezembro de 2006, em Campina Grande – PB.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. **Journal of Catalysis**, v.220, p.486-499, 2003.

MENDES, F M T; PEREZ, C A C; NORONHA, F B; SOUZA, C D D; CESAR, D V; FREUND, H J; SCHMAL, M. Fischer–Tropsch Synthesis on Anchored Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 110, p. 9155–9163, 2006.

MEYNEN, V.; COLL, P.; VANSAT, E.F.; Verified syntheses of mesoporous materials, **Microporous and Mesoporous Materials**. v.125, p.170–223, 2009.

MIRJI, S. A.; HALLIGUDI, S. B.; SAWANT, D. P.; JACOB, N. E.; PATIL, K. R.; GAIKWARD, A. D., PRADHAN, S. D. Adsorption of octadecyltrichlororosilane on mesoporous SBA-15. **Applied Surface Science**, vol. 252, p.4097-4103, 2006.

MOHAMED, M. M.; GOMA, N.S.; EL-MOSELHY, M.; EISSA, N.A. Comparison of the structural properties of isomorphously substituted Fe in mordenite zeolites prepared by different methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, p. 331–337, 2003.

MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/HZSM-5 zeolites prepared by different methods. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, p. 93-102, 2005.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; BAO, S.; MILBURN, D.R.; DAVIS, B.H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 36, p. 325-334, 1997.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, p. 175-189, 2010.

O'SHEA, de la Pena; FIERRO, H. N.; FIERRO, J.L.G.; RAMIREZ, de la Piscina P. Structural changes and activation treatment in a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, **Catalysis Today** v. 114, p. 422-427, 2006.

PASTORE, H. O. Contribuição para o estudo da formação de peneiras moleculares mesoporosas. **Tese de Doutorado** – Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 1998.

PONEC, V.; VAN BARNEVELD, W. A., **Ind. Eng. Prod. Res. Dev.** v. 18, p. 26, 1979.

PRADO, A.G.S., AIROLDI, A., Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas, **J. Mater. Chem.**, v.12, p.3823, 2002.

PRIETO, G.; MARTINEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures. **Applied Catalysis A: General**, v. 367, p. 146–156, 2009



REZA, M. M. A.; JAFAR, S. S. M.; AJAY, K. D. Review on Fischer-Tropsch synthesis in supercritical media. **Fuel Processing Technology**. v.90, p.849-856, 2009.

SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J. Effect of Silylation of SBA-15 on Its Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chin J. Catal.** v. 30, p. 1091–1095 2009.

SHI, B; KEOGH, R.A; BURTRON H. D. Fischer-Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 234, p.85-97, 2005.

SOLER-ILLIA. G. J. A. A.; SANCHEZ. C.; LEBEAU, B.; PATARIN. J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. **Chemical Reviews**, v.102. p.4093-4138, 2002.

SMITH, F. E & ARSENAULT, E. A. "Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry". **Talanta**, v. 43, p.1207, 1996.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores Co/MCM-41 destinados a reação de Fischer-tropsch. **Tese de Doutorado** – Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

SOUSA, B. V. CANO, L. A., CAGNOLI, M. V., BENGEOA, J. F., MARCHETTI, S. G., PECCHI, G., RODRIGUES, M. G. F. Estudo do efeito do teor de cobalto na seletividade de olefinas e parafinas utilizando a reação de Fischer-Tropsch In: **XXII CICAT Congresso Ibero-americano de Catálise**. 2010.

SOUSA, B. V., CANO, L. A., CAGNOLI, M. V., BENGEOA, J. F., MARCHETTI, S. G., PECCHI, G., RODRIGUES, M. G. F. Avaliação do catalisador 5% Co/MCM-41 na síntese de Fischer-Tropsch In: **15º Congresso Brasileiro de catálise 5º Congresso de catálise do Mercosul**, 2009, Búzios.

SOUSA, B. V., PECCHI, G., RODRIGUES, M. G. F. Caracterização de catalisadores Co/MCM-41 através de MEV e MET visando a síntese de Fischer-Tropsch In: **XVI Congresso Argentino de Catalisis**, 2009, Buenos Aires.

SOUSA, B. V., YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., RODRIGUES, M. G. F. Preparação e caracterização dos catalisadores (Co/MCM-41) destinados a síntese de Fischer-Tropsch In: **XV Congresso Argentino de catálisis, 4º Congresso de Catálisis del Mercosur**, 2007, La PLata, Argentina.

SOUSA, A. Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas. **Dissertação de mestrado**. CDTN, Belo Horizonte, 2006.

SOUZA, P. M. 2007. Estudo comparativo da pasteurização de leite pelo método convencional e por microondas. **Dissertação de Mestrado**, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP, Campinas, 2007.

STEYNBERG, A.P; DRY, M.E.; DAVIS, B.H.; BREMAN, B.B. Fischer-Tropsch Reactors. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 152, p. 64-195, 2004.

TAVAKOLI, A.; SOHRABI, M.; KARGARI, A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron. **Catalysts Chemical Engineering Journal** v. 136 p. 358–363 2008.

TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A. A.; ROHANI, A. A.; NAKHAEIPOUR, A. Cobalt supported on carbon nanotubes – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 89, p. 491-498, 2008.

TEH, L.L.; YOUN, Y.S.; YA, C.L.; WAN, N.C. Rapid removal of organic template from SBA-15 with microwave assisted extraction. **Material Letters**. v. 63, p.1693-1695. 2009.

THOSTENSON, E. T & CHOU, T. W. Microwave processing: Fundamentals and applications. **Composites**. v. 30, p. 1055, 1999.

TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H.; HWANG, Y. K.; KIM, D. K.; PANCHENKO, V. N.; MELGUNOV, M. S.; CHESALOV, YU. A.; CHANG, J. S. Ce-silica mesoporous SBA-15-type materials for oxidative catalysis: synthesis, characterization, and catalytic application. **Applied Catalysis A: General**, v.317, p. 1-10, 2007.

TOMPSETT, G. A.; CONNER, W.C.; YNGVESSON, K.S.; Microwave synthesis of nanoporous materials, **Chem phys chem** vol.7 p. 296-319, 2006.

UGUINA, R. D.P.; SERRANO, M.A.; SANZ, E.; CASTILLO, A.; RODRIGUEZ, P. S. Synthesis and crystallization mechanism of zeolite TS-2 by microwave and conventional heating, **Microporous Mesoporous Mater.** vol.69, p. 197–208, 2004.

VOSLOO, A.C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 149-155, 2001.

WANG, Y.; CHEN, J.; FANG, K.; SUN, Y. Effect of preparation methods on the catalytic properties of Co/SBA-15 catalysts for fischer-tropsch synthesis. **Studies Surface in Science.** vol. 167, p.103-109, 2007.

WILHELM D.J., SIMBECK D.R., KARP A.D., DICKENSON R.L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 139–148, 2001.

XIANG, H.; LI, Y. Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 26-36, 2006.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K., Li, J. Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.295, p.68–76, 2008.

XIONG, K.; LI, J.; LIEW, K.; ZHAN, X. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General** vol.389 p.173–178, 2009.

YANSHUO, L.; WEISHEN Y.; Microwave Synthesis of zeolite membranes: a review. **Journal of Membrane Science**. v. 316, p. 3-17, 2008.

YAU, J.K.F.; KWONG, T.F.L.; **United States Patent, N° 6.713.738B2**. 2008.

YOU, E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15. **Tese de Doutorado UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS AMHERST**. 2007.

ZHAO, E., FENG, J., HUO, Q., FENG, J.G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **J. Am. Chem. Soc.** v.120, p. 6024-6036, 1998.

ZHOLOBENKO, V. L.; KHODAKOV, A. Y.; IMPERORr-CLERC, M.; DURAND, D.; GRILLO, I.; Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. **Advances in Colloid and Interface Science** vol. 142, p. 67-74, 2008.

## ANEXO 1

**Cálculo dos parâmetros vinculados com a atividade e seletividade dos catalisadores.**

### Calculo da Conversão

A conversão de monóxido de carbono (XCO) foi calculada com base em análise pelo equipamento Trace GC ultra através do detector FID com a seguinte equação:

$$X_{CO}(\%) = \frac{n_{CO}^o - n_{CO}}{n_{CO}^o} \times 100$$

Onde:

Xco(%) = Conversão do monóxido de carbono

$n_{CO}^o$ ,  $n_{CO}$  = Vazão molar de CO na corrente gasosa que entra e que sai do reator, respectivamente.

### Cálculo da produção de hidrocarbonetos.

A produção de hidrocarbonetos foi calculada pela seguinte definição:

$$Prod_{C_n} = \text{moléculas de } C_n \text{ formadas/g de cat. x segundo}$$

Para um dado hidrocarboneto  $C_n$ , a produção de uma molécula por grama e por segundo, é obtida pela seguinte expressão:

$$Pr od_{C_n} = Area.C_n \cdot f_n \cdot Q \cdot N \left[ \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right] \frac{1}{m_{cat} [g]}$$

onde:  $f_n$  = fator de resposta de  $C_n$

$N$  = número de Avogadro.

$m_{cat}$  = massa de catalisador utilizada na reação.

$Q$  = fluxo total de reativos.

Dessa forma, a produção total de hidrocarbonetos pode ser calculada pela equação:

$$Prod_{HC} = \sum_{n=1} Prod.C_n$$

## ANEXO 2

## Calculo do tamanho médio dos cristalitos (nm)

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 10% Co/SBA15 Convencional.txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
03	20.6230	3.28443	0.3000	15.37	0.008537
04	22.9480	3.02758	0.6300	8.37	0.026482
05	24.0660	3.75429	0.5800	39.41	0.011327
13	25.9420	3.88909	0.7000	17.65	0.013428
15	30.3710	3.85329	0.7600	18.19	0.014523
18	34.8420	2.52509	0.1300	9.60	0.002749
27	35.9440	2.78931	0.8740	34.50	0.012967
29	42.9020	2.37514	0.8200	11.32	0.008475
31	58.4236	1.32509	1.1533	11.63	0.009743
34	64.2770	1.28627	1.0700	10.35	0.008686

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 17.64 nm

Microdeformação Média <e> = 0.0070025 %

---

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 15% Co/SBA-15 Convencional .txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
06	22.8550	3.73285	0.5200	13.21	0.012395
07	23.6300	3.85492	0.8100	12.36	0.018438
08	24.3500	3.73881	0.2100	44.41	0.005006
13	31.3366	2.66704	0.5967	18.61	0.008261
17	36.7300	2.52140	0.4700	18.63	0.007342
18	36.8650	2.34197	0.7200	10.01	0.009745
19	38.1200	2.27602	0.2500	31.31	0.003341
23	44.6700	2.11312	0.7300	10.12	0.007230
28	59.4200	1.67591	0.8400	11.63	0.006259
35	65.2552	1.54061	0.8800	11.35	0.006177

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 18.20 nm

Microdeformação Média <e> = 0.008131 %

---

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 20% Co/SBA-15 Convencional .txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
05	22.9450	3.87285	0.5300	15.97	0.011395
06	23.7400	3.74492	0.8400	10.09	0.017438
07	24.5800	3.61881	0.2000	42.46	0.004006
12	31.2266	2.86204	0.5867	14.68	0.009161
16	36.0200	2.49140	0.4800	18.18	0.006442
17	36.7750	2.44197	0.7500	11.66	0.009845
18	38.0000	2.36602	0.2400	36.56	0.003041
22	44.7600	2.02312	0.7200	12.46	0.007630
29	59.3500	1.55591	0.8200	11.65	0.006279
34	65.1550	1.43061	0.8900	11.06	0.006077

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 18.48 nm  
Microdeformação Média <e> = 0.008131 %

---

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 0,5% Ru 20% CoSBA15.txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
07	28.0833	3.17483	0.3933	21.75	0.006862
09	31.3250	2.85328	0.6300	13.68	0.009804
13	35.9200	2.49811	0.2800	31.15	0.003769
14	36.8825	2.43510	0.7650	11.43	0.010010
19	44.8750	2.01821	0.8700	10.32	0.009193
27	59.3900	1.55496	0.7400	12.91	0.005662
31	65.2900	1.42798	0.8600	11.46	0.005857

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 16.10 nm  
Microdeformação Média <e> = 0.007308 %

---

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 10% Co/SBA15 Microondas.txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
04	22.3210	3.89643	0.3400	14.32	0.008757
06	23.4530	3.32198	0.6600	9.12	0.024322
07	24.4560	3.87529	0.5200	41.43	0.018765
16	25.7630	3.32199	0.7500	12.01	0.087528
17	30.5890	3.75629	0.7900	21.13	0.045623
18	34.7450	2.45909	0.8200	10.02	0.045849
29	35.8630	2.76531	0.8560	33.13	0.078967
31	43.7840	2.36854	0.8900	12.02	0.045675
32	59.9656	1.89759	1.5133	11.35	0.003643
34	64.8458	1.89637	1.1690	11.43	0.004586

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 17.50 nm  
Microdeformação Média <e> = 0.0071225 %

---



Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 15% Co/SBA15 Microondas.txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
05	21.4530	2.27543	0.3500	14.87	0.008837
06	23.8980	2.02898	0.6200	8.11	0.023782
08	25.7760	2.74829	0.5100	40.40	0.018927
15	26.8320	2.88899	0.7300	15.12	0.016728
16	31.8910	3.88929	0.7700	20.89	0.018923
17	34.8320	2.58309	0.1500	10.31	0.007449
29	35.7540	2.12331	0.8640	35.23	0.018467
30	43.8920	2.45814	0.8700	11.01	0.005775
31	59.7836	1.98509	1.5233	10.67	0.003143
33	65.8970	1.65227	1.1200	12.32	0.004586

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 17.89 nm  
Microdeformação Média <e> = 0.0071225 %

---

Programa Cristalito Versão 1.0.0 (beta)  
Copyright@ 2006 Bráulio S. Barros

Arquivo: 20% Co/SBA15 Microondas.txt

No.	<2Theta>	< d >	< FWHM >	<Cristalito>	<Microdeformação>
01	20.7200	4.28343	0.4000	21.09	0.009547
02	22.0450	4.02888	0.7300	11.58	0.016352
03	23.0600	3.85379	0.4800	17.64	0.010267
04	23.9400	3.71409	0.6000	14.14	0.012348
08	31.3700	2.84929	0.8600	10.02	0.013363
11	35.6400	2.51709	0.1200	72.63	0.001629
12	36.9420	2.43131	0.8840	9.90	0.011547
15	44.9000	2.01714	0.9200	9.76	0.009715
21	59.4266	1.55409	1.0533	9.07	0.008053
24	65.2750	1.42827	1.0900	9.04	0.007426

Tamanho Médio de Cristalito <D> = 18.40 nm  
Microdeformação Média <e> = 0.010025 %

---

## ANEXO 3

### **Balanco do Consumo de energia elétrica na síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15.**

O aumento excessivo do consumo de energia elétrica vem apresentando taxas superiores às da economia, começando a preocupar os responsáveis pelos setores de produção, distribuição e controle da energia elétrica do País. As relações entre o mercado de energia elétrica, o consumo global dela, o crescimento econômico e a política industrial são complexas em função do processo e do estágio de desenvolvimento econômico brasileiro, obrigando o setor elétrico a formular metodologias próprias para avaliar a evolução do mercado e, assim, propor novas medidas para a redução do consumo, sobretudo no que diz respeito ao desperdício de energia (ANEEL, 2010). Diante disso, a síntese de matérias por energia de microondas tem-se mostrado uma técnica viável para obter-se uma redução no consumo de energia. Este estudo foi realizado de acordo com as normas estabelecidas pela ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica.

A Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), atual regulador federal do setor elétrico foi criada no contexto da reestruturação do setor elétrico, através da Lei nº 9.427 de 26/12/96 e do Decreto nº 2335 de 06/10/97 sendo estruturado o regime das concessões de serviços públicos de energia elétrica. A ANEEL constitui-se em uma autarquia sob regime especial, vinculada ao Ministério de Minas e Energia, apresentando a incumbência de regular e fiscalizar a produção, transmissão e comercialização da energia elétrica. A ANEEL vem desenvolvendo diversas linhas de atuação, sendo uma das mais importantes a relacionada à regulação e ao incentivo aos programas de conservação de energia elétrica.

## Conceitos básicos sobre tarifa de Energia Elétrica

Os consumidores de energia elétrica pagam, por meio da conta recebida de sua empresa distribuidora de energia elétrica, um valor correspondente à quantidade de energia elétrica consumida no mês anterior, estabelecida em quilowatt-hora (kWh) e multiplicada por um valor unitário, denominado tarifa, medido em reais por quilowatt-hora (R\$/kWh), que corresponde ao valor de 1 quilowatt (kW) consumido em uma hora.

Dessa forma, nota-se que para efeito de aplicação das tarifas de energia elétrica, os consumidores são identificados por classes e subclasses de consumo. São elas (ANEEL, art. 20 da resolução 456):

**Residencial** – na qual se enquadram, também, os consumidores residenciais de baixa renda cuja tarifa é estabelecida de acordo com critérios específicos;

**Industrial** – na qual se enquadram as unidades consumidoras que desenvolvem atividade industrial, inclusive o transporte de matéria prima, insumo ou produto resultante do seu processamento;

**Comercial, Serviços e Outras Atividades** – na qual se enquadram os serviços de transporte, comunicação e telecomunicação e outros afins;

**Rural** – na qual se enquadram as atividades de agropecuária, cooperativa de eletrificação rural, indústria rural, coletividade rural e serviço público de irrigação rural;

**Poder Público** – na qual se enquadram as atividades dos Poderes Públicos: Federal, Estadual ou Distrital e Municipal;

**Iluminação Pública** – na qual se enquadra a iluminação de ruas, praças, jardins, estradas e outros logradouros de domínio público de uso comum e livre acesso, de responsabilidade de pessoa jurídica de direito público;

**Serviço Público** – na qual se enquadram os serviços de água, esgoto e saneamento; e

**Consumo Próprio** – que se refere ao fornecimento destinado ao consumo de energia elétrica da própria empresa de distribuição.

Antes de 1980, os medidores de energia existentes eram os eletromecânicos, que não faziam distinção do consumo e da demanda de energia elétrica nas diferentes horas do dia e nem nos diferentes meses do ano. A partir de 1980, com o surgimento dos medidores eletrônicos de energia, foi sendo introduzida a tarifação horosazonal, que apresenta tarifas diferenciadas para o consumo e a demanda, considerando o período em que elas ocorrem. O dia passou a ser dividido em período de ponta e período fora de ponta, cujas medições do consumo e da demanda são registradas separadamente.

**Horário de ponta:** compreende um período de três horas consecutivas, determinado pela concessionária local, estabelecido no intervalo entre 17 e 22 horas e aplicado de segunda a sexta-feira.

### **Estrutura tarifária de fornecimento atual no Setor Elétrico Brasileiro**

Estrutura tarifária é definida como sendo o conjunto de tarifas aplicáveis aos componentes de consumo de energia elétrica e/ou demanda de potência, de acordo com a modalidade de fornecimento. No Brasil, as tarifas de energia elétrica estão estruturadas em dois grandes grupos de consumidores: “grupo A” e “grupo B”.

- Tarifas do Grupo A

As tarifas do “grupo A” são para consumidores atendidos pela rede de alta tensão, de 2,3 a 230 quilovolts (kV), e recebem denominações com letras e algarismos indicativos da tensão de fornecimento como:

**A1** para o nível de tensão de 230 kV ou mais;

**A2** para o nível de tensão de 88 a 138 kV;

**A3** para o nível de tensão de 69 kV;

**A3a** para o nível de tensão de 30 a 44 kV;

**A4** para o nível de tensão de 2,3 a 25 kV;  
**AS** para sistema subterrâneo.

As tarifas do “grupo A” são constituídas em três modalidades de fornecimento: convencional, horo-sazonal azul e horo-sazonal verde, sendo que a convenção por cores é apenas para facilitar a referência.

- Tarifa convencional

Nesta estrutura tarifária não há diferenciação de preços conforme a utilização de eletricidade durante as horas do dia e períodos do ano (Inciso XVI do artigo 2º da Res. ANEEL 456/2000). Pode ser caracterizada como:

- a) Monômia (Inciso XXXV), quando os consumidores que utilizam a maioria da energia não têm grandes demandas individuais, podendo, desta forma, o custo do kW ser incorporado ao custo do kWh, obtendo-se uma tarifa simplificada.
- b) Binômia (Inciso XXXVI), quando existe um preço para a demanda de potência (kW) e um preço para o consumo de energia (kWh).

A tarifa convencional binômia é aplicada às unidades consumidoras do grupo A, atendidas em tensão inferior a 69 kV, facultando-lhes a opção pelas tarifas horo-sazonais (Art. 53, IV).

- Tarifas horo-sazonais

A estrutura tarifária que compreende as tarifas horo-sazonais é caracterizada pela aplicação de tarifas diferenciadas de consumo de energia elétrica e/ou demanda de potência de acordo com as horas de utilização do dia e dos períodos do ano (art. 2º, incisos XVII e VIII).

Os critérios de inclusão nas modalidades que compõe esta estrutura estão elencados no art. 53 da Resolução 456/2000, incisos II a IV. Resumidamente :

- Tensão de fornecimento superior a 69 kV.
- Demanda contratada superior a 300 kW.

- 3 Demandas medidas consecutivas ou 6 alternadas nos últimos 11 ciclos de faturamento, com valores iguais ou maiores que 300 kW (sendo que poderá retornar à convencional se ficar por 9 registros alternados ou não, inferior a 300 kW)
- Opcionalmente por consumidores do Grupo A não obrigados à tarifação horosazonal.

### **Tarifa Azul**

A Tarifa Azul é a modalidade de tarifa horosazonal estruturada para aplicação de tarifas diferenciadas de consumo de energia elétrica e de potência demandada de acordo com as horas de utilização do dia e os períodos do ano (art. 2º, XVII, a).

Sua aplicação é compulsória para as unidades consumidoras atendidas em tensão de fornecimento igual ou superior a 69 kV, o que implica dizer que todos os consumidores enquadrados nos sub-grupos A1, A2 e A3 são automaticamente tarifados mediante esta modalidade.

### **Tarifa Verde**

A tarifação verde segue os mesmos princípios da estrutura horosazonal, diferenciando-se, no entanto, pela aplicação de uma única tarifa de demanda de potência (art. 2º, XVII, b). Em sua concepção, a tarifa verde foi destinada, basicamente, aos consumidores de médio porte. Enquanto que na tarifa azul cobra-se diferenciadamente em todos os segmentos horosazonais, a tarifação verde tem um único preço para a demanda, independentemente do horário de sua medição, permanecendo as mesmas diferenciações para o consumo. Tendo em vista que, não obstante o preço da demanda na ponta ser o mesmo que fora da ponta, o preço do consumo na ponta é bastante superior ao fora da ponta (ver anexos 3 e 4).

- Tarifas do Grupo B

As tarifas do "grupo B" destinam-se às unidades consumidoras atendidas em tensão inferior a 2,3 kV e são estabelecidas para as seguintes classes (e subclasses) de consumo:

**B1:** Classe residencial e subclasse residencial baixa renda;

**B2** Classe rural, abrangendo diversas subclasses, como agropecuária, cooperativa de eletrificação rural, indústria rural, serviço público de irrigação rural;

**B3:** Outras classes: industrial, comercial, serviços e outras atividades, poder público, serviço público e consumo próprio;

**B4:** Classe iluminação pública.

As tarifas do "grupo B" são estabelecidas somente para o componente de consumo de energia, em reais por megawatt-hora, considerando que o custo da demanda de potência está incorporado ao custo do fornecimento de energia em megawatt-hora.

### **Cálculo do Consumo de energia elétrica na síntese da Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15.**

Para o cálculo do consumo de energia elétrica foi utilizada a equação 10 (10).

$$C = T \times P \times t \quad (10)$$

Onde:

C: custo da energia elétrica consumida (R\$)

T: tarifa de consumo sem ICMS (R\$/kwh)

P: potência do aparelho utilizado (kw)

t: tempo de síntese (horas)

- *Síntese pelo método de aquecimento com energia*

As amostras foram aquecidas em uma estufa modelo SL-102/480, potência de 2090 watts durante 48 horas.

Pela equação 10:

$$C = T \times P \times t$$

$$C = 0,315930 \times 2,09 \times 48$$

$$C = 31,69$$

Para as amostras obtidas pelo método de aquecimento com energia o custo de energia elétrica calculado foi 31,69 reais.

- *Síntese pelo método de aquecimento com energia de microondas:*

As amostras foram aquecidas em um aparelho de microondas modelo i9-tec\HMO-100, potência de 700 watts durante uma hora.

Pela equação 10:

$$C = T \times P \times t$$

$$C = 0,315930 \times 0,7 \times 1$$

$$C = 0,22$$

Para as amostras obtidas pelo método de aquecimento com energia de microondas o custo de energia elétrica calculado foi 0,22 reais.

Comparando-se a síntese da SBA-15 realizada pelo método de aquecimento com energia com o método de aquecimento com energia de microondas verifica-se que o método de microondas apresentou um consumo de energia elétrica menor em virtude do menor tempo de síntese, bem como o fato do aparelho de microondas apresentar uma potência útil menor. Esse resultado é de extrema importância, tendo em vista o aumento excessivo do consumo de energia elétrica que vem apresentando taxas superiores às da economia, começando a preocupar os



responsáveis pelos setores de produção, distribuição e controle da energia elétrica do país, pois a geração da mesma provém predominantemente, de usinas hidroelétricas, cujos reservatórios hídricos, não constantes, dependem fundamentalmente das variações pluviométricas e outros fatores naturais. Dessa forma novas medidas para a redução do consumo, sobretudo no que diz respeito ao desperdício de energia são fundamentais, evitando blackouts (apagões) com colapso dos serviços oferecidos como paralisação dos semáforos e caos no trânsito, falta de bombeamento de água das represas para as estações de tratamento e conseqüente falta d'água, interrupção da oferta de energia a hospitais e a outros serviços essenciais, etc.

## ANEXO 4

## Tarifas de energia elétrica convencional sem ICMS

TARIFAS DE ENERGIA ELÉTRICA CONVENCIONAL		
Nº RESOLUÇÃO	DATA EMISSÃO	DATA VALIDADE
1074	19/10/2010	25/10/2010
GRUPO BAIXA TENSÃO	CLASSIFICAÇÃO	CONSUMO R\$/kWh
<b>B1</b>	RESIDENCIAL BAIXA RENDA	até 30 kwh
		de 31 a 100 kwh
		de 101 a 220 kwh
		Superior a 220 kwh
		Residencial Normal
<b>B2</b>	Rural Não Cooperativa	
	Rural Irrigação	
<b>B3</b>	Comercial, Serviços e Outras Atividades	
	Industrial	
	Poder Público	
	Água, Esgoto e Saneamento (Redução 15%)	
<b>B4</b>	Iluminação Pública	
GRUPO ALTA TENSÃO	CLASSIFICAÇÃO	CONSUMO R\$/kWh
<b>A4</b> (2,3 kV A 25 Kv)	Residencial	
	Rural	
	Industrial	
	Comercial e Outros	
	Poderes Públicos	
	Serviços Públicos - Tração Elétrica	
	Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento	
	Cooperativa Eletrificação Rural Tipo 1	
	Cooperativa Eletrificação Rural Tipo 2	
	Cooperativa Eletrificação Rural Tipo 3	
<b>AS</b>	Industrial	
	Comercial e Outros	
	Poderes Públicos	

## ANEXO 5

## Tarifas de energia elétrica Horo-Sazonal Azul

<b>TARIFAS DE ENERGIA ELÉTRICA HORO-SAZONAL AZUL</b>				
<b>Nº RESOLUÇÃO</b>	<b>DATA EMISSÃO</b>		<b>DATA VALIDADE</b>	
1074	19/10/2010		25/10/2010	
<b>GRUPO ALTA TENSÃO</b>	<b>CONSUMO R\$/kWh</b>			
-	PONTA SECA	PONTA ÚMIDA	FORA PONTA SECA	FORA PONTA ÚMIDA
<b>GRUPO A1 (230 kV OU MAIS)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<b>GRUPO A3 (69 kV)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630
<i>Rural</i>	0,193977	0,176499	0,125163	0,115020
<b>GRUPO A4 (2,3 A 25 kV)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Poderes Públicos</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630
<i>Rural</i>	0,193977	0,176499	0,125163	0,115020
<b>GRUPO AS (SUBTERRÂNEO)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Poderes Públicos</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630

## ANEXO 6

## Tarifas de energia elétrica Horo-Sazonal Verde

TARIFAS DE ENERGIA ELÉTRICA HORO-SAZONAL VERDE				
Nº RESOLUÇÃO	DATA EMISSÃO		DATA VALIDADE	
1074	19/10/2010		25/10/2010	
GRUPO ALTA TENSÃO	CONSUMO R\$/kWh			
-	PONTA SECA	PONTA ÚMIDA	FORA PONTA SECA	FORA PONTA ÚMIDA
<b>GRUPO A1 (230 kV OU MAIS)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<b>GRUPO A3 (69 kV)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630
<i>Rural</i>	0,193977	0,176499	0,125163	0,115020
<b>GRUPO A4 (2,3 A 25 kV)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Poderes Públicos</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630
<i>Rural</i>	0,193977	0,176499	0,125163	0,115020
<b>GRUPO A5 (SUBTERRÂNEO)</b>	-	-	-	-
<i>Industrial</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Comercial e Outros</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Poderes Públicos</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Tração Elétrica</i>	0,215530	0,196110	0,139070	0,127800
<i>Serviços Públicos - Água, Esgoto e Saneamento</i>	0,183201	0,166694	0,118210	0,108630

Obs: as tarifas constantes nas Tabelas 2,3 e 4 não incluem alíquota de ICMS e de PIS/COFINS.

O preço final das tarifas é calculado como segue (ANEEL, 2010):

$$\text{preço final} = \frac{\text{Tarifa homologada}}{\{1 - (\text{aliq. ICMS} + \text{aliq. COFINS})\}}$$

## ANEXO 7

## Especificações da Estufa.

<b>Características:</b>	
<b>Modelo:</b>	SL-102/480
<b>Gabinete</b>	Construído em aço 1020 com pintura eletrostática anticorrosiva
<b>Câmara interna</b>	Em aço 1020 com pintura eletrostática ou aço inox polido
<b>Rodas de locomoção</b>	4 rodízios giratórios sendo 2 com travas
<b>Porta</b>	2 portas em aço 1020 com pintura eletrostática anticorrosiva em azul
<b>Suportes</b>	5 Suportes
<b>Bandejas</b>	Acompanha 5 bandejas em aço 1020 reforçada
<b>Distância entre Bandejas</b>	165mm
<b>Isolação</b>	Lã de vidro (espessura 08 cm)
<b>Vedação</b>	Perfil de Silicone
<b>Resistência</b>	Blindada em aço inox AISI 304
<b>Sensor de Temperatura</b>	PT-100
<b>Circulação de ar</b>	Circulação de ar forçada natural
<b>Motor</b>	De corrente contínua ¼ HP - Classe H
<b>Rotação do motor</b>	3.400 RPM
<b>Disjuntor</b>	Disjuntor motor de proteção contra superaquecimento
<b>Ventilação</b>	Através de ventuinha
<b>Fluxo de ar</b>	Saída superior de aço inox com orifício central para acomodação de termômetro
<b>Segurança</b>	Sistema de proteção de superaquecimento por termostato analógico
<b>Controle de temperatura</b>	Microprocessador Digital PID

<b>Temperatura</b>	5°C acima do ambiente a 200°C
<b>Exatidão</b>	± 3 °C
<b>Resolução</b>	0,1 °C
<b>Capacidade</b>	480 Litros
<b>Alimentação</b>	110 volts ou 220 volts
<b>Potência</b>	4000 Watts
<b>Dimensões Interna</b>	L=800 X A=1000 X P=600 mm
<b>Dimensões Externa</b>	L=1000 X A=1450 X P=800 mm
<b>Peso</b>	150 Kg
<b>OBS</b>	Acompanha manual de instruções e garantia de 12 meses contra defeito de fabricação
<b>Opcional</b>	Bandejas sobressalentes e certificado de calibração do controle de temperatura

**ANEXO 8****Especificações do microondas**

<b>Características:</b>	
<b>Modelo:</b>	SHIMADZU
<b>Potência</b>	700 watts