



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41 IMPREGNADAS COM Co E
Co/Ru UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA**

LILIANE ANDRADE LIMA

CAMPINA GRANDE

2015

LILIANE ANDRADE LIMA

**SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41 IMPREGNADAS COM Co E
Co/Ru UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

CAMPINA GRANDE

2015

LILIANE ANDRADE LIMA

SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES MCM-41 IMPREGNADAS COM Co E
Co/Ru UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA

TESE APROVADA EM: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora

Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos
Examinador Interno

Prof Dr. André Luiz Fiquene de Brito
Examinador Interno

Pesquisador Dr. Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo

Pesquisador Dr. Romulo Charles Nascimento Leite
Examinador Externo

Á Deus por me fazer sentir sua presença em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis, mostrando que conseguimos conquistar todos nossos sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda saúde, pela determinação e através da fé e amor, todos os meus sonhos foram concretizados.

À minha mãe, Lúcia de Fátima Andrade Lima, por ter me educado, e estimulado a busca do conhecimento.

Às Minhas irmãs, Luana e Luciana, por todo apoio e incentivo.

Ao meu noivo, Francisco Carvalho Geno, por todo carinho, compreensão e amor em todos os momentos.

À Prof.^a Dr.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues pela orientação.

Aos integrantes da banca examinadora Prof. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos, Prof André Luiz Fiquene de Brito, Pesquisador Kleberison Ricardo de Oliveira Pereira e Pesquisador Romulo Charles Nascimento Leite.

Ao professor Fabiano André Narciso Fernandes e a Márcia Gabriely, pelo acolhimento e futuro testes catalíticos a serem executados na UFC.

Aos meus amigos do LABNOV pelo apoio e carinho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de doutorado.

Aos professores do curso de Engenharia Química que colaboraram para minha formação ética e profissional.

A todos os funcionários da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, em especial a Maricé .

À Petrobras, à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-25) pelo apoio financeiro. Em especial, ao Profº Drº Francisco Antônio Morais de Souza (coordenador), pelo seu trabalho desempenhado a frente desta instituição; a Rosemary (secretária) por seu esforço e dedicação.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

“E ainda que tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria.”

Coríntios 13: 2

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO

LIMA, L. A., MEDEIROS, J. A., MAX, R. Q., RODRIGUES, M. G. F. Síntese da peneira molecular MCM-41 utilizando o método hidrotérmico com diferentes fontes de aquecimento (convencional e microondas). In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Porto Seguro.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. Estudo da eficiência da peneira molecular MCM-41 como adsorvente na remoção do corante amarelo reativo BF-4G In: 18º Congresso Brasileiro de Catálise, 2015, Porto Seguro.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Fe/Cu/K/MCM-41. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Aracaju.

LIMA, L. A., PAULA, G. M., NOGUEIRA, A. C., QUINTELA, P. H. L., RODRIGUES, M. G. F SÍNTESE DE PENEIRAS MOLECULARES SBA-15, MCM-41 E ZEÓLITA Y A PARTIR DE CINZAS DE CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Aracaju.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F . Development and Application of Fe/Cu/K/MCM-41 Catalysts in the Fischer-Tropsch Synthesis. In: International Symposium on Advances in Hydroprocessing of Oil Fractions , 2015, Cuernavaca.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. USE RESIDUE OF BAGASSE SUGAR CANE IN SYNTHESIS OF MOLECULAR SIEVE MCM-41. Materials Science Forum. , v.798, p.95 - 99, 2014.

PAULA, G. M., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. SBA-15 MOLECULAR SIEVE USING CLAY AS SILICON SOURCES. Materials Science Forum. , v.798, p.116 - 120, 2014.

MENEZES, V. M. R., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SÍNTESE HIDROTÉRMICA NA FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves.

LIMA, L. A., MOTA, M. F., MENEZES, V. M. R., SOUZA, R. S., RODRIGUES, M. G. F. ESTUDO DA REMOÇÃO DE CORANTE VERMELHO REATIVO EM MEIOS AQUOSOS POR ADSORÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 In: 10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014

MENEZES, V. M. R., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 10% Co/MCM-41 SINTETIZADOS COM DIFERENTES FONTES DE SÍLICA In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. ROTA ALTERNATIVA DE SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 A PARTIR DA ARGILA CHOCOLATE B In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves.

LIMA, L. A., MOTA, M. F., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DO CORANTE AZUL REATIVO BF-5G In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis.

LIMA, L. A., PAULA, G. M., MOTA, M. F., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR SBA-15 E SUA UTILIZAÇÃO COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE CORANTES In: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2014, Medellín.

LIMA, L. A., SCHEIBLER, J. R., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA DO TIPO MCM-41 UTILIZANDO ARGILA CHOCOLATE B COMO FONTE ALTERNATIVA DE SÍLICA In: XXIV Congresso Iberoamericano de Catálisis, 2014, Medellín.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. PREPARATION AND CHARACTERIZATION CATALYSTS Fe/MCM-41 and Fe/Cu/K/MCM-41 In: XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 2014, Cancun.

LIMA, L. A., PAULA, G. M., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. THE PREPARATION OF MOLECULAR SIEVES MCM-41 AND SBA-15 STARTING CHOCOLATE B CLAY In: XXIII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 2014, Cancun.

LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS COMO FONTE DE AQUECIMENTO NA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 In: 10º ENCONTRO DE CATÁLISE N/NE/DF, 2014, Recife.

LIMA, L. A., EDUARDO, R. S., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. EFICIÊNCIA DOS CATALISADORES Ni/MCM-41 e Co/MCM-41 NA CONVERSÃO DO BIODIESEL In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2013, Aracaju.

MENEZES, V. M. R., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. INCORPARAÇÃO DE COBALTO NA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 VISANDO SUA UTILIZAÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER TROSPCH In: 7º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2013, Aracaju.

MENEZES, V. M. R., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA MCM-41 In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal.

LIMA, L. A., EDUARDO, R. S., MENEZES, V. M. R., SANTOS, E. R. F., LIMA, E. G., RODRIGUES, M. G. F. UTILIZAÇÃO DE CATALISADORES 10%Co/MCM-41 SINTETIZADOS COM DIFERENTES FONTES DE SÍLICA NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE SOJA In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR NA SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., RODRIGUES, M. G. F. A GREEN ROUTE FOR THE PREPARATION OF MOLECULAR SIEVES MCM-41 STARTING BAGASSE SUGAR CANE AND CHOCOLATE B CLAY In: XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, 2013, Cancun.

MENEZES, V. M. R., LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. DESENVOLVIMENTO DE CATALISADOR Fe/MCM-41 DESTINADO A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH In: Reunião Anual de Avaliação PRHs, 2013, Aracaju.

LIMA, L. A., MENEZES, V. M. R., MOTA, J. D., RODRIGUES, M. G. F. USE OF THE CHOCOLATE B CLAY AS SILICA SOURCE FOR THE SYNTHESIS OF MOLECULAR SIEVE MCM-41 In: XV International Clay Conference, 2013, Rio de Janeiro.

LIMA, L. A., RODRIGUES, M. G. F. PREPARAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41 USANDO A CINZA DA CASCA DE ARROZ COMO FONTE DE SÍLICA In: Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise, 2012, Maceió.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar a peneira molecular mesoporosa MCM-41, utilizando diferentes fontes de sílica, e desenvolver catalisadores a base de cobalto e rutênio. As peneiras moleculares MCM-41 foram sintetizadas utilizando-se como fonte de sílica as cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, argila chocolate B e Sílica Aerosil 200 com a seguinte base molar: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O. As peneiras moleculares MCM-41 obtidas foram calcinadas em mufla a 600 °C por 7 horas. A deposição dos metais (cobalto e rutênio) sobre o suporte MCM-41 foi realizada por meio de impregnação úmida e depois calcinada. As amostras obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Difração de raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram ser possível obter a peneira molecular MCM-41 com diferentes fontes de sílica, pelas micrografias observa-se que os materiais apresentam morfologias similares, constituídas por aglomerados com forma esponjosa. Os difratogramas dos catalisadores mostraram que após a impregnação dos metais e calcinação, não ocorreram modificações na estrutura hexagonal. A partir dos resultados de Adsorção Física de N₂, observou-se isotermas de adsorção do tipo IV, típico de materiais mesoporosos e altos valores de área superficial. Os catalisadores apresentaram composições de metais nas proporções pré-definidas e após impregnação do rutênio obteve melhor dispersão dos metais sobre a peneira molecular. Os espectros apresentaram bandas na região de 500 - 4000 cm⁻¹, características das vibrações fundamentais dos grupos funcionais específicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 e bandas referentes a estrutura do óxido de cobalto (Co₃O₄).

Palavras-Chave: Fontes de sílica, MCM-41, catalisadores, cobalto, rutênio.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize and characterize the molecular sieve mesoporous MCM-41, using different sources of silica, and develop cobalt-based catalysts and ruthenium. The MCM-41 molecular sieves were synthesized using as silica source the rice husk ash, ash from sugarcane bagasse, clay chocolate B and silica Aerosil 200 with the following molar basis: 1.0 CTMABr: 4.0 SiO₂: 1 Na₂O: 200 H₂O. The MCM-41 molecular sieves were obtained calcined in a muffle at 600 ° C for 7 hours. The deposition of metals (cobalt and ruthenium) on the supporting MCM-41 was performed by wet impregnation and then calcined. The samples obtained were characterized by spectroscopy techniques Fluorescence and X-rays by Energy Dispersive (FRX-ED), X-ray diffraction (XRD), Adsorption Nitrogen Physics, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR). The results proved possible to obtain MCM-41 molecular sieve having different silica sources, the micrographs it is noted that the materials have similar morphology, consisting of spongy form agglomerates. The XRD patterns of the catalysts showed that after impregnation and calcination of the metal, there were no changes in the hexagonal structure. From the results of Physical Adsorption of N₂ was observed adsorption isotherms of type IV, typical of mesoporous materials and high surface area values. The metal catalyst compositions presented in predefined proportions and after impregnation of the obtained ruthenium better dispersion of metals on the molecular sieve. The spectra showed bands in the region of 500 - 4000 cm⁻¹, characteristic of the fundamental vibrations of the specific functional groups present in the structure of the molecular sieve MCM-41 and bands related to the structure of the cobalt oxide (Co₃O₄).

Keyword: Sources of silica, MCM-41, catalysts, cobalt, ruthenium.

SUMÁRIO

LISTA DE SIGLAS	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	VI
1 INTRODUÇÃO	23
1.1 JUSTIFICATIVA.....	25
1.2 OBJETIVOS.....	26
1.2.1 Geral	26
1.2.2 Específicos	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 TECNOLOGIA XTL.....	29
2.1.1 Tecnologia GTL.....	30
2.1.2 Gás Natural	31
2.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	33
2.2.1 Geração do gás de síntese	36
2.2.2 Conversão do Gás de Síntese	38
2.2.3 Hidroprocessamento	38
2.3 MECANISMO DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH	39
2.3.1 Mecanismo do carbeno	41
2.3.2. Mecanismo do hidroxicarbeno	42
2.3.3. Mecanismo de inserção de CO	43
2.3.4 Mecanismo Alquil	45
2.3.5 Mecanismo Alquenil	46
2.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE FISCHER TROSPCH	47
2.5 TIPOS DE REATORES DE FISCHER-TROPSCH	50
2.6 PENEIRAS MOLECULARES.....	52

2.6.1 Peneira Molecular MCM-41	54
2.6.2 Síntese da Peneira molecular MCM-41	55
2.7 FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA	59
2.7.1 Casca de Arroz.....	59
2.7.2 Bagaço de cana-de-açúcar	63
2.7.3 Argila Bentonítica	65
3 MATERIAS E MÉTODOS.....	69
3.1 MATERIAIS	69
3.2 ATIVAÇÃO DAS FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA: ARGILA CHOCOLATE B, CASCA DE ARROZ E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR	70
3.2.1 Ativação ácida da argila chocolate B.....	70
3.2.2 Ativação térmica e ácida da casca de arroz e bagaço de cana de açúcar 71	
3.3 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41	73
3.3.1 Síntese das peneiras moleculares MCM-41 utilizando como fonte de sílica argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de- açúcar e sílica aerosil 200	73
3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Co/MCM-41 e Co/Ru/MCM-41	76
3.4.1 Impregnação do cobalto sobre o suporte MCM-41	76
3.4.2. Tratamento térmico dos catalisadores Co/MCM-41	77
3.4.3 Co-impregnação do rutênio sobre os catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).....	78
3.4.4 Tratamento térmico do catalisador Co/Ru/MCM-41	79
3.5 CARACTERIZAÇÃO.....	80
3.5.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	80
3.5.2 Difração de Raios X (DRX)	80
3.5.3 Adsorção Física de N ₂	81

3.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	82
3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	82
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
4.1. PARTE I: FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA	83
4.1.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	83
4.1.2 Difração de Raios X (DRX)	85
4.2. PARTE II: PENEIRA MOLECULAR MCM-41	88
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	88
4.2.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	92
4.2.3 Adsorção Física de N ₂	94
4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	97
4.2.5 Microscopia Eletetrônica de Varredura (MEV)	100
4.3 PARTE III: CATALISADORES.....	102
4.3.1 Difração de Raios X	102
4.3.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)	105
4.3.3 Adsorção Física de N ₂	107
4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	109
5 CONCLUSÕES	113
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS.....	116
ANEXO.....	136

LISTA DE SIGLAS

- ACB** - argila Chocolate B
- ANP** - Agência Nacional do petróleo
- ASF** - Anderson-Schulz-Flory
- BET** - Brunnauer, Emmet e Teller
- BJH** - Barret, Joiner e Halenda
- BTL** - *Biomass-to-liquid*
- CBC** - Cinzas do bagaço de cana-de-açúcar
- CCA** - Cinzas de casca de arroz
- CERTBIO** - Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
- CFB** - *Circulating fluidised bed*
- CMC1** - Primeira Concentração Micelar Crítica
- CMC2** - Segunda Concentração Micelar Crítica
- CTL** - *Coal-to-Liquids*
- CTMABr** - Brometo Cetiltrimetilamônio
- DRX** - Difração de raios X
- FRX-ED** - Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva
- FTIR** - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
- GN** - Gás Natural
- GTL** - *Gas-To-Liquids*
- HCl** - Ácido Clorídrico
- HTFT** - *High Temperature Fischer-Tropsch*
- IUPAC** - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- JCPDS** - *International Centre of Powder Diffracton Standarts*
- Labnov** - Laboratório de Novos Materiais
- LTFT** - *Low Temperature Fischer-Tropsch*
- M41S** - Molbil 41 Synthesis
- MCM-41** - Composição do material, nº 41 Mobil
- MCM-48** - Composição do material, nº 48 Mobil
- MCM-50** - Composição do material, nº 50 Mobil
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura

OTL - *Oil-to-liquid*

SA - Sílica aerossil

SFT - Síntese de Fischer-Tropsch

SPR - *Slurry Phase Reactor*

TEOS - Tetraetilortosilicato

TFBR - *Tubular Fixed Bed Reactor*

TMA-silicato - Tetrametilamônio silicato

TMB - Trimetilbenzeno

WGS - *Water Gas Shift*

XTL - *X to liquid*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do Processo de conversão do Gás natural em hidrocarbonetos. .35	35
Figura 2 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α).40	40
Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.....41	41
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.42	42
Figura 5 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.43	43
Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.....44	44
Figura 7 - Representação esquemática do mecanismo Alquil.....45	45
Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo alquenil.46	46
Figura 9 – Reatores típicos da reação de Fischer-Tropsch: (a) reator multi-tubular de leito fixo (TFBR), (b) reator Slurry (SPR), (c) reator de leito fluidizado circulante (S-CFB) e (d) reator de leito fixo fluidizado (S-FFB).52	52
Figura 10 - Direcionadores de estrutura: a) Sais de alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosos.53	53
Figura 11 - Mesofases características da família M41S.54	54
Figura 12 - Etapas de formação da peneira molecular MCM-4156	56
Figura 13 - Figura representativa do grão de arroz.61	61
Figura 14 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argila esmectítica.....65	65
Figura 15 - Diagrama da ativação ácida da argila chocolate B.....71	71
Figura 16 - Diagrama da ativação térmica e ácida da casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.72	72
Figura 17 - À esquerda: modelo de autoclave utilizado nas sínteses das peneiras moleculares MCM-41, à direita: (a) frasco em teflon, (b) proteção de aço inoxidável.....74	74
Figura 18 - Diagrama das sínteses das peneiras moleculares MCM-41, método convencional (sílica aerosil) e método alternativo (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana).75	75
Figura 19 - Diagrama da incorporação do cobalto sobre a peneira molecular MCM-41(SA) e MCM-41(CCA).76	76
Figura 20 - Sistema utilizado para a calcinação dos catalisadores.77	77

Figura 21 - Diagrama das etapas de calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).....	78
Figura 22 - Diagrama da co-impregnação do rutênio sobre os catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).....	79
Figura 23 - Difratoograma da Argila Chocolate B (a) “in natura” e (b) ativada quimicamente.....	85
Figura 24 - Difratoograma das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	86
Figura 25 - Difratoograma das cinzas de casca de arroz.....	87
Figura 26 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com Sílica Aerosil.....	88
Figura 27 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com argila chocolate B ativada.....	88
Figura 28 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.....	89
Figura 29 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com cinzas de casca de arroz.....	89
Figura 30 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C das Peneiras Moleculares : (a) MCM-41 (SA), (b) MCM-41 (ACB), (c) MCM-41 (CBC), (d) MCM-41 (CCA).....	94
Figura 31 - Espectros das Peneiras Moleculares: (a) MCM-41 (SA), (b) MCM-41 (ACB), (c) MCM-41 (CBC), (d) MCM-41 (CCA).....	97
Figura 32 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (SA).....	100
Figura 33 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (ABC).....	100
Figura 34 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (CBC).....	101
Figura 35 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (CCA).....	101
Figura 36 - Difratoogramas dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/Ru/MCM-41 (SA), após o processo de impregnação e calcinação (a) 2θ - 1,5 a 10°; (b) 2θ - 20 a 80°.....	102
Figura 37 - Difratoogramas dos catalisadores Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação (a) 2θ - 1,5 a 10°; (b) 2θ - 20 a 80°.....	102
Figura 38 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ a -196 °C dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).....	107

Figura 39 - Espectros de infravermelho dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA).	110
Figura 40 - Espectros de infravermelho dos catalisadores Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).	110
Figura 41 - Estrutura cristalina do óxido de cobalto.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica do gás natural.....	32
Tabela 2 - Reservas provadas de gás natural do Brasil.	33
Tabela 3 - Plantas GTL e CTL mundiais.....	36
Tabela 4 - Estrutura obtida em função da razão surfactante/SiO ₂	58
Tabela 5 – Comparativo de área, produtividade e produção – Arroz.....	60
Tabela 6 - Produção de cana-de-açúcar safras 2013/2014 e 2014/2015.	63
Tabela 7 - Reserva e produção mundial de Bentonita.	66
Tabela 8 - Composição química das amostras argila chocolate B “in natura”, argila chocolate B ativada quimicamente, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e cinza casca de arroz ativadas quimicamente e termicamente.....	84
Tabela 9 - Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras sintetizadas.	91
Tabela 10 - Composição química das amostras (MCM-41 (SA), MCM-41 (ABC), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA)) sintetizadas e calcinadas.	92
Tabela 11 - Análise textural das amostras MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA).....	96
Tabela 12 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm ⁻¹ dos materiais mesoporosos na forma não calcinada.	
99	
Tabela 13 - Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação.	104
Tabela 14 - Composição química dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).	105
Tabela 15 - Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).	106

Tabela 16 - Análise textural dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA). 108

Tabela 17 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm^{-1} dos catalisadores. 112

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, 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. Nos últimos anos, diante da crescente produção de gás natural, 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 conhecida a 90 anos, considerando que os primeiros experimentos de Franz Fischer datam do ano de 1925, ainda existe 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 *et al.*, 2006).

Os catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) que têm atividade suficiente para aplicação industrial são compostos de Ni, Co, Fe e Ru (WANG *et al.*, 2013). 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) (XIONG *et al.*, 2008; GONZALEZ *et al.*, 2009; SHAN *et al.*, 2009; HE *et al.*, 2015).

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 de alto peso molecular (gasolina, diesel, óleos lubrificantes, querosene) (CAI & LI, 2008; XIONG *et al.*, 2008; GONZALEZ *et al.*, 2009).

Em contra partida, a visão geral de que a Síntese de Fischer-Tropsch (STF) 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 *et al.*, 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).

Muitos esforços têm sido realizados com respeito ao desenvolvimento dos processos de síntese de peneiras moleculares. Dentre tais processos, o uso de materiais de fácil aquisição e economicamente viáveis, tais como as cinzas de casca de arroz e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, vem se destacando nos últimos anos, porém ainda é muito escassa (NOGUEIRA *et al.*, 2010).

No Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos sobre a síntese de catalisadores para serem utilizados na Síntese de Fischer-Tropsch.

Dentre eles pode-se destacar: GONZAGA (2007) desenvolveu uma série de catalisadores contendo ferro suportado na zeólita ZSM-5 (Fe/HZSM-5) destinados à Síntese de Fischer-Tropsch (SFT); SOUSA (2009) sintetizou catalisadores Co/MCM-41; LIMA (2009) desenvolveu e caracterizou os catalisadores 5% e 10% Co/SBA-15 destinados à Síntese de Fischer-Tropsch; RODRIGUES (2011) preparou a peneira molecular SBA-15 utilizando métodos distintos de aquecimento e avaliou 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); LIMA (2011) sintetizou catalisadores contendo 5%, 10%, 15% e 20% de cobalto suportado na peneira molecular SBA-15 e testou na reação de Fischer-Tropsch; NOGUEIRA (2012) sintetizou a peneira molecular mesoporosa SBA-15, através da síntese hidrotérmica, e desenvolveu catalisadores bifuncionais via impregnação úmida, com diferentes teores de ferro (10, 15 e 20%) na peneira molecular SBA-15; SILVA (2012) preparou a zeólita ZSM-5 através da síntese hidrotérmica utilizando o caulim como fonte de silício e alumínio avaliando a influência do TPABr sobre a cristalinidade desta zeólita e dos catalisadores (Co/ZSM-5CC, Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) e avaliou na reação de Fischer-Tropsch.

Diferentemente destes estudos, este trabalho tem como objetivo sintetizar peneiras moleculares MCM-41 com diferentes fontes de sílica (sílica aerosil, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, cinzas de casca de arroz e argila chocolate B), e preparar catalisadores Co/MCM-41 e Ru/Co/MCM-41 visando seu uso na síntese de Fischer-Tropsch.

1.1 JUSTIFICATIVA

A tecnologia de conversão do gás natural a combustíveis líquidos, tais como a gasolina e o diesel, através da Síntese de Fischer Tropsch (SFT) é uma alternativa para o aumento do aproveitamento de reservas de gás natural de regiões remotas. A transformação química do gás natural em hidrocarbonetos líquidos via SFT tem despertado atenção visando produzir combustíveis limpos e por razão do crescente interesse pela utilização de gás natural.

Apesar da Síntese de Fischer Tropsch (SFT) ser bem conhecida, ainda há limitações quanto à seletividade, tendo em vista a ampla distribuição de produtos formados. Entre as alternativas de processos para converter diretamente misturas de $\text{CO} + \text{H}_2$ em combustíveis de alta qualidade utilizam-se catalisadores metal/peneiras moleculares. Algumas peneiras moleculares, tais como a MCM-41 e SBA-15, possuem estrutura que limita o tamanho molecular dos produtos formados

por hidrogenação de CO sobre o metal, e, assim, são fortes candidatas para combinação com os catalisadores metálicos Fischer-Tropsch: Fe, ou o Co, ou o Ru (GONZAGA, 2007).

Diversas pesquisas sobre peneiras moleculares sintetizadas a partir de fontes alternativas de sílica vêm sendo relatadas na literatura, tais como cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar, rejeitos que podem ser de grande utilidade para o desenvolvimento de materiais mesoporosos, e dessa maneira diminuir os impactos ambientais causados por esses rejeitos, além de diminuir os custos na produção desses materiais.

A utilização de peneiras moleculares produzidas a partir de fontes alternativas de sílica se apresenta como uma tecnologia promissora, uma vez que substitui a fonte de sílica convencional (Tetraetilortossilicato e sílica aerosil) por outras fontes alternativas de sílica (cinza da casca de arroz, cinza do bagaço de cana-de-açúcar e argila) e são fontes encontradas em abundância, além de ser matéria-prima de baixo custo. É dentro deste contexto que pretende-se preparar peneiras moleculares MCM-41 com fonte convencional e fontes alternativas de sílica para utilizar como suportes em catalisadores de Fischer-Tropsch.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

Este trabalho visa utilizar fontes alternativas de sílica (cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e argila chocolate B) com finalidade de reduzir os custos de obtenção da peneira molecular MCM-41. Além disso, preparar catalisadores (Co/MCM-41 e Ru/Co/MCM-41) via impregnação úmida visando sua aplicação na Síntese de Fischer-Tropsch.

1.2.2 Específicos

1. Realizar tratamento térmico e tratamento químico nas cinzas da casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.
2. Realizar tratamento químico, através da ativação ácida, na argila chocolate B.
3. Caracterizar antes e após tratamentos as fontes alternativas de sílica (cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e argila chocolate B) utilizando as técnicas de Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED) e Difração de raios X (DRX).
4. Preparar as peneiras moleculares MCM-41 utilizando fonte de sílica convencional (sílica aerosil 200) e fontes alternativas de sílica (cinzas de casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e argila chocolate B) e caracterizar as peneiras moleculares MCM-41 a partir das técnicas de Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Difração de raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Adsorção Física de Nitrogênio e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).
5. Dentre as peneiras moleculares preparadas selecionar a peneira molecular MCM-41 com as melhores propriedades estruturais e texturais.
6. Preparar os catalisadores Co/MCM-41, via impregnação úmida, com teor 20% de cobalto.
7. Preparar os catalisadores Co/Ru/MCM-41-15, via co-impregnação úmida, com teor de 0,5% de rutênio.

8. Caracterizar os catalisadores Co/MCM-41 e Co/Ru/MCM-41 por meio das técnicas: Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED), Difração de raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio, e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TECNOLOGIA XTL

Os processos XTL (*X to liquid*), onde X representa qualquer fonte de carbono, são aqueles capazes de converter esse carbono em hidrocarbonetos líquidos sintéticos. Essa fonte de carbono pode ser o carvão, o gás natural, os óleos extrapesados ou, ainda, a biomassa, determinando-se o nome do processo em função do tipo de carbono utilizado. Dessa forma, processos envolvendo a conversão de carvão em líquidos são denominados *coal-to-liquid* ou simplesmente CTL. Caso a fonte de carbono seja o gás natural, os processos são chamados *gas-to-liquid* (GTL). Para transformação de óleos em líquidos, *oil-to-liquid* (OTL) e biomassa, *biomass-to-liquid* (BTL) (SUTTON *et al.*, 2001).

A primeira idéia quando o processo foi criado era bastante simples, utilizar o carbono existente nas moléculas de carvão juntamente com o hidrogênio proveniente de outro componente, como, por exemplo, a água, para produzir hidrocarbonetos de séries mais longas, como a nafta.

Entretanto, já na década de 90, uma transformação radical no ambiente de aplicação desta tecnologia abriu espaço para o retorno da utilização comercial da conversão química do GN para combustíveis líquidos convencionais, ou seja, o aumento das reservas de gás que não são aproveitáveis com a utilização de tecnologias tradicionais de transporte (gasodutos e GN liquefeito), incertezas críticas que cercam grandes zonas produtoras do Oriente Médio, a persistente alta do preço do petróleo nos últimos anos e a crescente demanda mundial por combustíveis menos poluentes, em função da legislação ambiental, impulsionaram a renovação do interesse das empresas de petróleo por esta tecnologia, investindo pesadamente na construção, ampliação e aperfeiçoamento de plantas de GTL pelo mundo (ALMEIDA *et al.*, 2002)..

2.1.1 Tecnologia GTL

Os processos de conversão do gás natural em combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*Gas to liquid*) estão sendo desenvolvidos com a finalidade de um melhor aproveitamento. Existem dois processos disponíveis para a tecnologia GTL na obtenção de um petróleo sintético (*syncrude*), o processo de conversão direta do gás natural e o de conversão indireta através do gás de síntese. A conversão direta do gás natural, contendo entre 85% e 90% em volume de metano, elimina o investimento na unidade para a produção do gás de síntese, no entanto, a energia de ativação envolvida na reação é alta, tornando difícil o controle da reação. Em tempo já foram desenvolvidos diversos processos de conversão direta, porém, até o momento, nenhum teve atratividade comercial.

A conversão indireta, por sua vez, é uma rota bem desenvolvida e tecnologicamente mais simples. Os principais processos envolvidos são bem conhecidos por apresentarem tecnologias antigas, as quais são estabelecidas individualmente e economicamente viáveis. Porém, o problema maior ainda está ligado a uma melhor combinação das três etapas envolvidas nesse processo, levando em consideração o custo/benefício associado a cada uma delas (FERREIRA, 2004).

O processo de conversão indireta possui uma etapa preliminar onde o gás natural é convertido em gás de síntese. Em seguida, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Posteriormente o *syncrude* é hidrocraqueado, onde moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular são quebradas em moléculas menores, obtendo assim produtos como gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes e outros (FERREIRA, 2004).

2.1.2 Gás Natural

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, cujo principal componente é o metano. É o combustível fóssil mais limpo entre os consumidos no mundo. Sua queima emite baixíssimas quantidades de dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (resíduos do processo de combustão) presentes na fumaça. Versátil, o gás natural pode ser utilizado em aplicações domésticas, industriais e automotivas, substituindo a gasolina, o álcool e o óleo diesel (PETROBRAS, 2012).

Os reservatórios de hidrocarbonetos são constituídos de rochas porosas capazes de reter petróleo e gás. Em função do teor de petróleo bruto e de gás livre, classifica-se o gás, quanto ao seu estado de origem, em gás associado e gás não associado.

O gás associado está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás, nos reservatórios. Os gases não associados apresentam quantidades muito pequenas de óleo sendo direcionado exclusivamente para o mercado de gases combustíveis, diferente do gás associado, que terá sua produção determinada pela produção de óleo.

No caso do gás associado, parte deste é reinjetado nos poços, como auxílio na chamada recuperação secundária de poços, sendo utilizado para aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas de petróleo, que é de apenas 30 a 40% do total (MONTENEGRO & PAN, 2000).

O fato de estar ou não associado pode mudar a composição do gás natural, mas basicamente ele é composto por metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular. A Tabela 1 mostra os principais elementos encontrados no gás natural na sua forma associada e não associada.

Tabela 1 - Composição típica do gás natural.

Compostos	Associado (%)	Não-associado (%)
Metano	81,57	85,48
Etano	9,17	8,26
Propano	5,13	3,06
Isobutano	0,94	0,47
n-butano	1,45	0,85
Isopentano	0,26	0,20
n-pentano	0,30	0,24
Hexano	0,15	0,21
Heptano e superiores	0,12	0,06
Nitrogênio	0,52	0,53
Óxido de carbono	0,39	0,64

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2012.

Em 10 anos (2004 - 2014), as reservas mundiais de gás natural provadas cresceram 19,5%, atingindo um total 187,1 trilhões de metros cúbicos (m³). Um terço disto pertence a dois países: Irã e Rússia. A Rússia possui 17,4 % desse total – a segunda maior reserva do mundo. À frente, está o Irã, dono da maior reserva de gás natural: 33,8 trilhões de metros cúbicos (m³) ou 18,2% do total mundial. O Brasil possui apenas 0,2% do total das reservas provadas de gás natural no mundo correspondendo a 0,5 trilhões de metros cúbicos (m³). Os dados são do relatório estatístico anual da energia mundial preparado pela companhia de gás e petróleo BP, o *Statistical Review of World Energy 2015*.

As reservas de gás natural brasileiras estão concentradas no mar (85%) e principalmente na Região Sudeste (93%) (ANP, 2015).

A Tabela 2 apresentada dados de reservas provadas de gás natural do Brasil (atualizada em 31/12/2014).

Tabela 2 - Reservas provadas de gás natural do Brasil.

Estado	Reservas provadas de Gás Natural	
	(milhões m³)	
	Terra	Mar
Alagoas	2.005,65	583,41
Amazonas	52.382,75	-
Bahia	5.589,33	17.970,91
Ceará	0,00	325,49
Espírito Santo	592,61	43.687,36
Maranhão	7.770,50	-
Rio de Janeiro	-	274.719,87
Rio Grande do Norte	1.384,02	5.253,69
São Paulo	-	54.418,45
Sergipe	1.503,32	2.960,83
TOTAL	71.228,17	399.920,02

Fonte: Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP, 2015.

2.2 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação de polimerização do monóxido de carbono (CO) na qual o gás de síntese (H₂+CO) reage na presença de um catalisador de ferro ou cobalto para produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados (DAVIS, 2003).

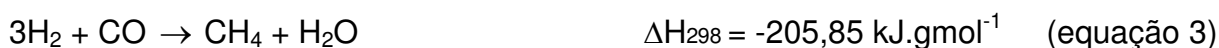
As seguintes equações são válidas (LUO & DAVIS, 2003):

Formação de Olefinas:*Formação de Parafinas:*

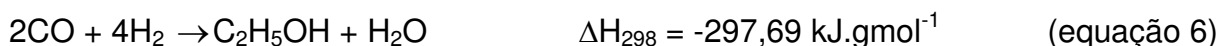
Onde n é definido como $n = 1/(1 - \alpha)$ e $1 - \alpha$ é a taxa que relaciona as taxas de terminação e propagação da cadeia (ANDERSON, 1984).

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 3), de carbono sólido pela reação de Boudouard (equação 4), além da produção de alcoóis (equação 5).

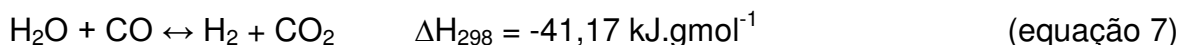
Formação de Metanação:*Reação de Boudouard ou Reação de Desproporcionamento:**Produção de alcoóis:*

O etanol é o principal álcool formado na reação, com equação termoquímica mostrada na equação (6).



Quando catalisadores de ferro são utilizados nas reações de SFT, reações de *Water Gas Shift* (WGS) podem ocorrer. Este tipo de reação consome CO e H₂O

formados pela reação de SFT produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. A reação de WGS (equação 7) é representada como:



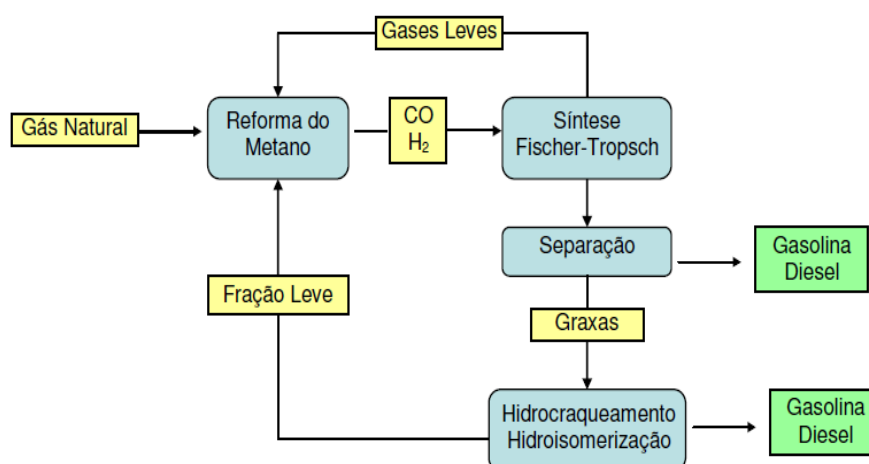
O processo para a conversão do gás natural em produto líquido (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese,
- Conversão do gás de síntese (SFT),
- Hidroprocessamento.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado e otimizado, sendo um interessante desafio a obtenção de metodologias que combinem essas três etapas de forma que a obter custos efetivos mais baixos. Para tornar a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas inclui também aspectos como desenvolvimento de catalisadores e mecanismo de reação e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (VOSLOO, 2001).

A Figura 1 mostra de forma sucinta as etapas do processo de Fischer-Tropsch desde a obtenção do gás natural até a fase final de hidrotratamento dos produtos.

Figura 1 - Etapas do Processo de conversão do Gás natural em hidrocarbonetos.



Atualmente, existem poucas empresas que detem a tecnologia da síntese de Fischer-Tropsch. A Tabela 3 apresenta as plantas industriais que atualmente utilizam as tecnologias GTL e CTL (*Coal-to-Liquids*).

Tabela 3 - Plantas GTL e CTL mundiais.

Local	Empresa	Nome Planta	Tecnologia	Status (ano início)	Matéria-prima	Produção GTL
Sasolburg, África do Sul	Sasol	Sasol-I F-T Syngas	Sasol Lurgi Fixed Bed	em operação (1955)	Carvão	4.000
Secunda, África do Sul	Sasol	Sasol Synfuels	Sasol Lurgi Fixed Bed	em operação (1977)	Carvão	124.000
Secunda, África do Sul	Sasol	Gasification East Plant	Sasol Lurgi Fixed Bed	em operação (1982)	Carvão	124.000
Bintulu, Malásia	Shell	Bintulu	Shell Gasification Process	em operação (1993)	Gás Natural	12.500
Mossel Bay, África do Sul	Petro SA/Statoil	Mossgas	Sasol Synthol	em operação (2004)	Gás Natural <i>offshore</i>	36.000
Ras Laffan, Catar	Sasol/ Chevron	Oryx GTL	Sasol SPD	em operação (2006)	Gás Natural	34.000
Ras Laffan, Catar	Shell	Pearl GTL	Shell Gasification Process	em operação (2011)	Gás Natural	140.000
Escravos, Nigeria	Sasol/ Chevron	-	Sasol SPD	em operação (2014)	Gás Natural	34.000

Fonte: Adaptado de RAMOS *et al.*, 2011.

2.2.1 Geração do gás de síntese

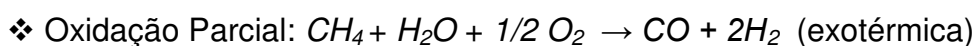
As plantas de geração de gás de síntese correspondem cerca de 60-70% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, o que explica o grande esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (DRY, 2002). O principal problema técnico a ser solucionado é a geração de gás de síntese com uma relação H_2/CO igual ou próximo a 2. Esta relação permite otimizar o processo de conversão por Fischer-Tropsch na faixa para produção de diesel (AASBERG-PETERSEN *et al.*, 2001).

As principais tecnologias de reforma utilizadas para a conversão do gás natural em gás de síntese são:

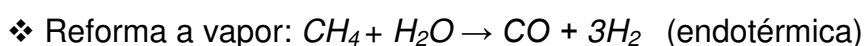
- (i) reforma a vapor;
- (ii) oxidação parcial;
- (iii) reforma autotérmica;
- (iv) reforma a seco.

A reforma a vapor e a oxidação parcial são as duas principais rotas empregadas na indústria.

Oxidação parcial de metano para produzir gás de síntese. A reação química envolvida nesta abordagem requer unidades de separação de ar para remover o nitrogênio do ar para proporcionar uma atmosfera à base de oxigênio para a reação:



Reforma a vapor para a produção de gás de síntese. O processo de reforma a vapor é amplamente utilizado para gerar matéria-prima para a síntese de uma variedade de processos petroquímicos e para a produção de hidrogênio usado em hidrocrackeamento. A reação:



A reforma a vapor é normalmente realizada na presença de catalisadores de cobalto ou níquel disperso de alumina em condições que envolvem temperaturas de funcionamento 850 – 940 °C e à pressão de 3 Mpa. O processo é normalmente realizado em reatores tubulares, com recuperação do calor dos gases de combustão utilizado para pré-aquecer o gás de alimentação ou para aumentar a vapor em caldeiras de calor residual (WOOD *et al.*, 2012).

2.2.2 Conversão do Gás de Síntese

O processo de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos se baseia na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). A SFT produz uma mistura de hidrocarbonetos saturados com cadeias longas. A conversão acontece em três fases num reator catalítico, que tem por objetivo minimizar a produção de metano e etano e maximizar a produção de graxa e nafta. A reação produz como subproduto água e calor em baixa temperatura (230 °C) (ALMEIDA *et al.*, 2002).

O espectro de produtos obtidos pela Síntese de Fischer-Tropsch é fortemente dependente da temperatura de operação. Para processos que visam à obtenção de produtos com maiores pesos moleculares, tais como ceras, diesel e lubrificantes especiais, são utilizadas temperaturas entre 210 – 250 °C, sendo denominadas LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*). A operação em temperaturas mais elevadas (300-350°C), processo chamado HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*), é utilizada para produção de nafta (petroquímica) e α -olefinas (VOSS, 2002; MARTÍNEZ *et al.*, 2007).

2.2.3 Hidroprocessamento

O hidroprocessamento, terceira etapa do processo de conversão é utilizado para o tratamento da cera produzida na tecnologia de FT à baixa temperatura. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera podem ser realizados em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo Diesel (VOSLOO, 2001).

2.3 MECANISMO DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Apesar da síntese de Fischer-Tropsch ser bastante conhecida, 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.

O mecanismo de reação consiste numa polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares, denominada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição que pode ser descrita pela equação 8, determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde produtos gasosos (hidrocarbonetos leves), produtos líquidos (hidrocarbonetos de peso intermediário) até ceras (hidrocarbonetos sólidos). Esta seletividade é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia (TAVAKOLI *et al.*, 2008).

$$F_n = n (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad \text{(equação 8)}$$

Em que: F_n se refere à fração mássica de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e determina a distribuição do número de carbono total dos produtos da reação de SFT e α = probabilidade de crescimento da cadeia.

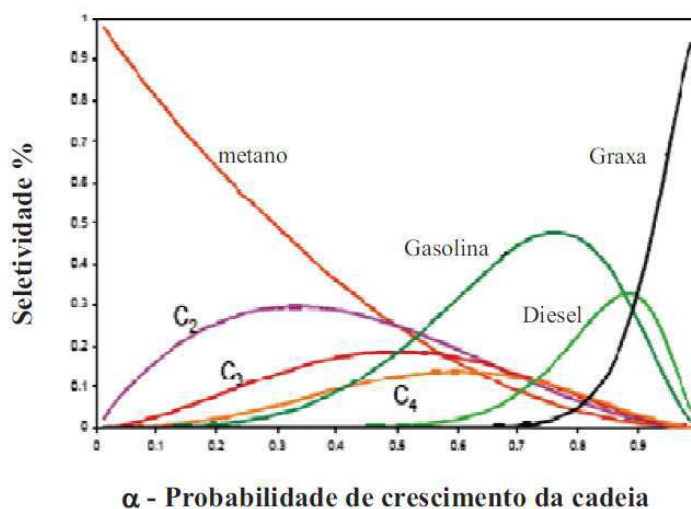
Em termos de fração molar, a equação (8) se torna a equação (9).

$$x_n = n (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad \text{(equação 9)}$$

O valor de (α) pode ser determinado a partir de uma comparação relativa da probabilidade do catalisador catalisar a propagação da cadeia, em vez da sua terminação. Na equação, o número de carbonos da cadeia (n) e a sua probabilidade de crescimento (α) estão relacionados à fração molar do hidrocarboneto correspondente àquele número de carbono presente nos produtos, (x_n) (ANDERSON, 1956). Para se determinar o α a partir de x_n , a equação (9) é geralmente encontrada na sua forma logarítmica. Na Figura 2 é apresentado o

gráfico de distribuição de hidrocarbonetos em função do fator probabilidade de crescimento da cadeia (α).

Figura 2 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α).



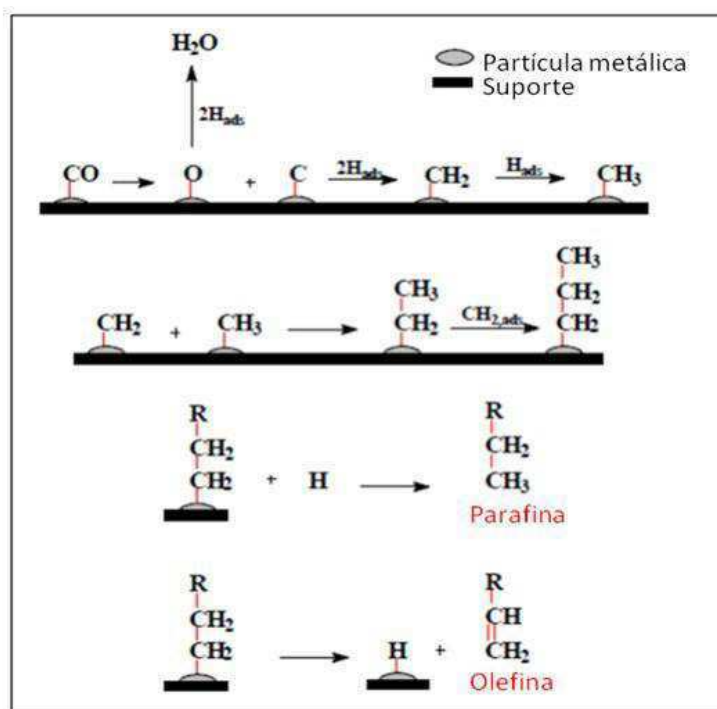
Fonte: Van Der Laan, 1999.

É possível observar na Figura 2 que à medida que α se aproxima da unidade, o produto obtido consiste principalmente de graxas e a síntese de hidrocarbonetos leves é minimizada. Grande parte das distribuições de produtos experimentalmente observados segue a distribuição de ASF. Contudo, para que se tenha vantagem comercial deste mecanismo de polimerização dois aspectos devem ser levados em consideração: o primeiro está relacionado com o desenvolvimento de catalisadores que permitam operar em elevados valores de α ($\alpha > 0,9$) e em condições moderadas de temperaturas. E o segundo, consiste em desenvolver catalisadores que não obedeçam à distribuição de ASF. Trabalhar com altos valores de α minimiza a formação de metano e, as graxas obtidas são posteriormente hidrocracoadas para formar gasolina ou diesel (DRY, 1996).

2.3.1 Mecanismo do carbeno

No mecanismo do carbeno primeiramente ocorre a dissociação do CO e do H₂ sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido (Figura 3). Em seguida, o carbono reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃, pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. Estes intermediários formados podem posteriormente ligar-se para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: (a) desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (b) hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH₂ adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA et al., 2002).

Figura 3 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.

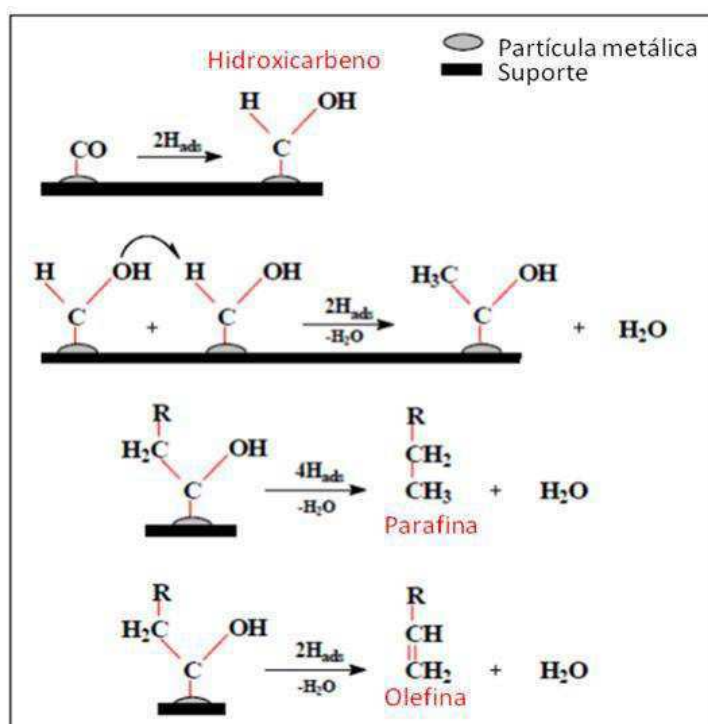


Fonte: Furtado, 2009.

2.3.2. Mecanismo do hidroxicarbeno

No mecanismo do hidroxicarbeno, inicialmente são formados intermediários hidroxicarbonos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxicarbonos reativos. Posteriormente ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbeno (CHOH) com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição de hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água (Figura 4). Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.

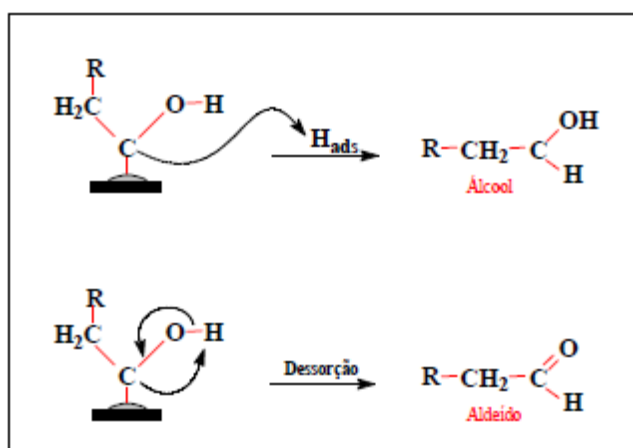


Fonte: Furtado, 2009.

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 4). Explica

também a formação de alcoóis através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos via dessorção do intermediário RCHOH, conforme apresentado na Figura 5. A base deste mecanismo esta na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer- Tropsch e estes alcoóis participam no crescimento da cadeia (CIOBICA *et al.*, 2002).

Figura 5 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.



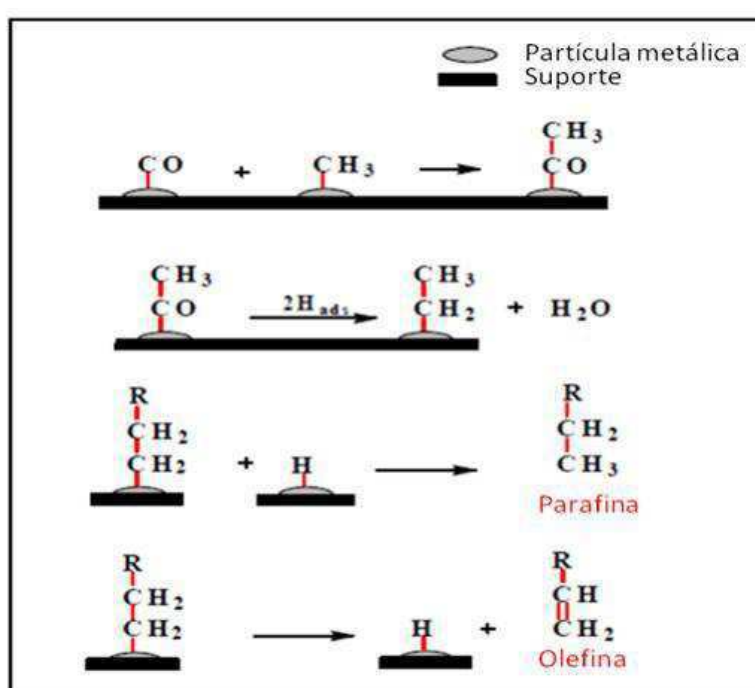
Fonte: Furtado, 2009.

2.3.3. Mecanismo de inserção de CO

O mecanismo de inserção de CO é caracteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, pois o CO permanece intacto. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y , ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila (Figura 6). Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}$, com consecutiva dessorção de água. Evidências espectroscópicas indicam

que o CO é reduzido a carbono elementar e posteriormente convertido nos intermediários CH e CH₂. Modelos experimentais também mostram que o CH₂ intermediário pode ser facilmente formado e posteriormente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas (CIOBICA et al., 2002). Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave.

Figura 6 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.



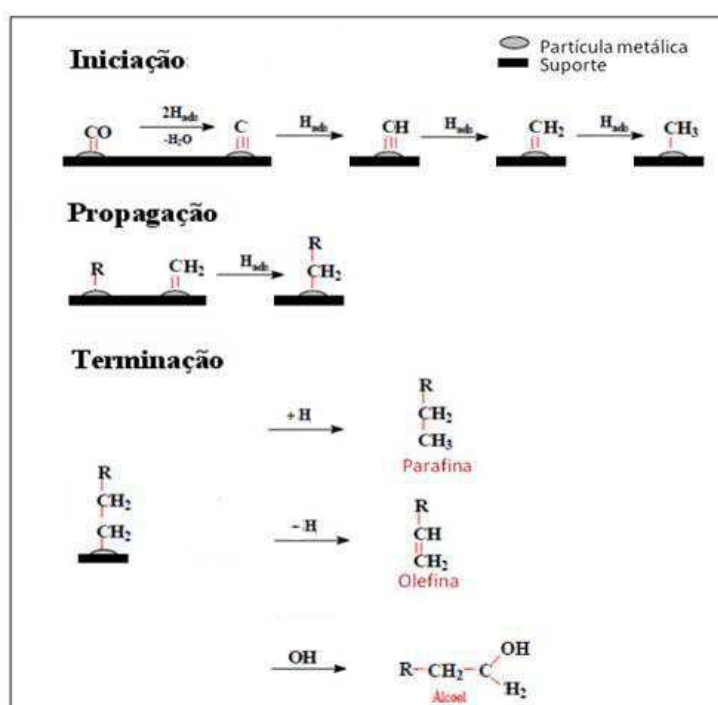
Fonte: Furtado, 2009.

A inserção do CO em um complexo metal-alquila ocorre frequentemente quando complexos à base de ferro ou rutênio são usados. Entretanto, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada nos sistemas organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea deve ser considerada como consistindo de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento de cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch (DJIK, 2001).

2.3.4 Mecanismo Alquil

O mecanismo Alquil, baseado em observações de Brady & Pettit (1980), tem como premissa a reação entre o metileno e o hidrogênio superficial, formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se propaga por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil. A iniciação da cadeia se dá pela quimissorção dissociativa do CO, gerando carbono e oxigênio monoatômicos. O oxigênio é removido da superfície pela reação com hidrogênio adsorvido (gerando água, ou reagindo com monóxido de carbono adsorvido) gerando dióxido de carbono. O carbono é hidrogenado em reações consecutivas, gerando CH, CH₂ e CH₃ na superfície do catalisador. Considera-se o CH₃ como iniciador da cadeia e o CH₂ como o monômero de propagação. A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do hidreto para formar olefinas ou através de uma redução com hidreto superficial para formar alcanos (parafinas). A ilustração do mecanismo Alquil pode ser observada por meio da Figura 7.

Figura 7- Representação esquemática do mecanismo Alquil.



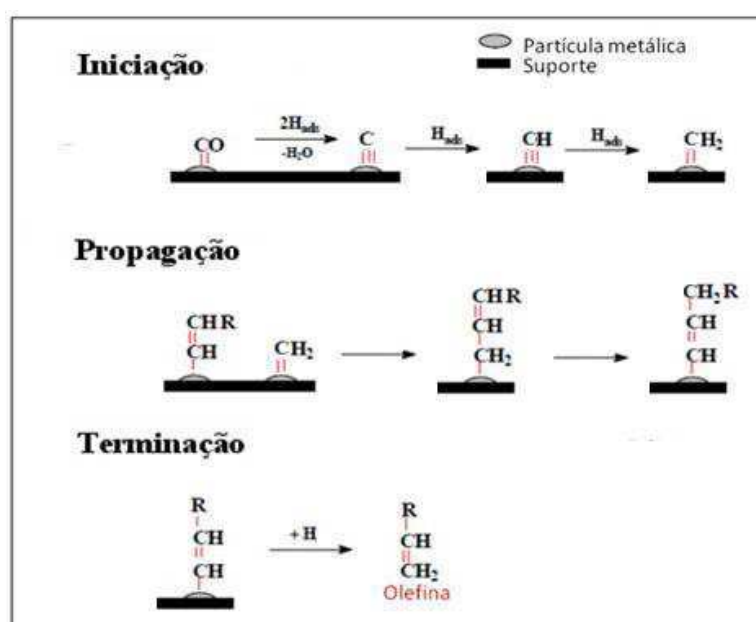
Fonte: Adaptado de Furtado, 2009.

2.3.5 Mecanismo Alquenil

Este mecanismo apresentado por Maitlis (1989), propõe que a reação de SFT ocorra como uma polimerização de espécies metileno na superfície do catalisador, visto na Figura 8, que por sua vez seriam formadas pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador.

A ativação inicial do CO e sua reação para formar CH_x na superfície do catalisador são iguais às aquelas propostas para o mecanismo alquil, porém a primeira ligação C-C ocorre a partir do radical metilidina (CH) e metileno (CH_2), formando uma espécie alquenil ($\text{CH}=\text{CH}_2$), considerada como o gerador da cadeia. A propagação da cadeia se dá pela sucessiva adição de metileno na espécie alquenil, produzindo um radical alil. A dessorção do produto é realizada pela adição de hidrogênio à espécie alquenil, produzindo α -olefinas. Não existe, para esse mecanismo, alternativa para o crescimento da cadeia, pois ele não explica a formação de n-parafinas, assim como de nenhum outro produto (CRUZ, 2014).

Figura 8 - Representação esquemática do mecanismo alquenil.



Fonte: Adaptado de Furtado, 2009.

2.4 CATALISADORES UTILIZADOS NA SÍNTESE DE FISCHER TROSPCH

Na SFT somente os metais Fe, Co, Ni e Ru são significativamente ativos para aplicação comercial. Esses metais apresentam algumas propriedades em comum: são ativos para reações de hidrogenação, capazes de formar carbonilas e as condições utilizadas na SFT favorecem termodinamicamente a conversão destes metais em carbonilas metálicas (SCHULZ, 1999).

Os catalisadores à base de níquel reagem com o monóxido de carbono sob elevadas pressões, contudo, os líquidos formados não são atraentes em termos de processo. O rutênio é de alto interesse científico, sendo muito ativo, funcionando a uma temperatura de reação mais baixa (150 °C) e produzindo os hidrocarbonetos de maior peso molecular, porém seu alto preço e suas limitadas reservas minerais o excluem de se tornar um produto de aplicação comercial (RODRIGUES *et al.*, 2012). Hamelinck *et al.* (2004) apontam que os catalisadores à base de cobalto são capazes de gerar hidrocarbonetos de elevado peso molecular, além de promover a hidrogenação e produzir limitada quantidade de produtos oxigenados sendo que algumas de suas características permitem ao catalisador de cobalto atingir taxas de conversão superiores à dos catalisadores à base de ferro.

Dentre os catalisadores citados os dois mais largamente utilizados são o Fe e o Co. A principal diferença entre esses catalisadores é a formação de produtos oxigenados (subprodutos) obtidos a partir da reação com o cobalto, e nos catalisadores de ferro, o dióxido de carbono e a água (DAVIS, 2003; YANG *et al.* 2014).

A composição do catalisador utilizado no processo em estudo é dependente do tipo de tecnologia empregado na reação. No processo HTFT, a reação é realizada exclusivamente com catalisadores à base de ferro em reatores de leito fluidizado borbulhante ou de leito fluidizado circulante. A sua aplicação no processo LTFT possui uma maior variabilidade. A unidade SASOL-I utiliza dois diferentes tipos de catalisadores à base de ferro para seus modelos de reatores (multitubular e *slurry*). A unidade da Shell utiliza catalisadores à base de cobalto em reatores de leito fixo multitubulares, enquanto que a planta da Oryx utiliza o mesmo tipo de catalisador, mas em reatores *slurry* (KLERK, 2008).

Os catalisadores à base de Fe possuem um alto teor deste metal, possibilitado pelo seu baixo custo, sendo preparados principalmente por coprecipitação com outros metais. Zhang *et al.* (2006) mostraram que o ferro reage facilmente com suportes formando outros compostos não interessantes para a STF, além de ser difícil de reduzir quando bem dispersos em óxidos refratários.

Os catalisadores de ferro fazem uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, para atingir elevada atividade e estabilidade (SCHULZ, 1999). Estes catalisadores possuem duas rotas de seletividade para produção de hidrocarbonetos. A de alta temperatura (270 °C) é direcionada para a produção de misturas de hidrocarbonetos olefínicos e de baixo peso molecular, produzidos tais como obtidos nos processos de leito fluidizado (*Sasol Synthol Process*). Devido à temperatura da reação relativamente elevada os pesos moleculares médios dos produtos formados são baixos e nenhum produto na fase líquida ocorre abaixo dessas condições.

A segunda rota, de baixa temperatura (240 °C), é descrita utilizando catalisadores de ferro para produzir elevada atividade catalítica utilizando baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. A principal fração do produto obtido é a parafina, onde esta é refinada para fins comerciais (SCHULZ & CRONJÉ, 1977).

Catalisadores de Cobalto são utilizados principalmente para processo LTFT, pois a elevada temperatura provoca excesso de produção de metano. Pelo fato do cobalto ter preço mais elevado, é interessante minimizar a quantidade utilizada para síntese do catalisador e, ao mesmo tempo, maximizar a área superficial disponível do metal. Para tal, utilizam-se suportes estáveis de elevada área, tais como Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 (PEREGO *et al.*, 2009).

A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água, menor atividade para a reação de deslocamento 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). Os catalisadores à base de cobalto são quase que exclusivamente do tipo suportados devido ao alto custo deste metal, limitando a sua composição a pequenas quantidades bem dispersas sobre um suporte poroso.

Os catalisadores à base de cobalto possuem uma melhor relação custo/conversão do CO, favorecem a formação de C_5^+ (óleo diesel, óleos lubrificantes) e têm uma maior resistência à desativação (RODRIGUES *et al.*, 2011).

A desativação do catalisador de cobalto normalmente é resultante da oxidação do cobalto metálico, migração do metal para a rede do suporte, resultando na formação de compostos inativos (ex: aluminato de cobalto), agregação e crescimento de cobalto metálico na superfície do catalisador e perda de cobalto devido ao atrito (especialmente para reator trifásico de lama). A presença de água com alta pressão de vapor acelera a desativação do catalisador de cobalto suportado em Al_2O_3 , devido à formação de óxidos (RAMOS *et al.*, 2011; FU & LI, 2015).

O catalisador desativado pode ser regenerado sob um fluxo de hidrogênio (re-redução). Este tratamento permite eliminar os produtos adsorvidos na superfície do catalisador e paralelamente reduzir o óxido formado em seu correspondente metal ativo. A dopagem pela adição de pequenas quantidades de metais nobres aumenta a taxa de conversão dos catalisadores à base de Co. Muitos estudos mostram que a introdução de um metal nobre (Ru, Rh, Pt e Pd) tem forte influência na estrutura e dispersão das partículas de cobalto, nas taxas de reação e na seletividade (DIEHL & KHODAKOV, 2009; KANGVANSURA *et al.*, 2014). A incorporação desses metais pode resultar em fácil redução do cobalto, aumento da dispersão, aumento da resistência à desativação, formação de ligas metálicas, alta concentração de sítios ativos, atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície e elevação da seletividade de hidrocarbonetos C^{5+} (KHODAKOV, 2009; TSAKOUMIS *et. al*, 2010; PARNIAN *et al.*, 2014).

Os catalisadores preparados por coimpregnação de nitratos de cobalto e rutênio apresentaram um desempenho ótimo para a produção de hidrocarbonetos de alta massa molar. Tsubaki *et al.* (2001) compararam o desempenho de catalisadores de Co/SiO_2 promovidos com Ru, Pt e Pd para a SFT em leito de lama. A atividade catalítica diminuiu na ordem $\text{RuCo} > \text{PdCo} > \text{PtCo} > \text{Co}$ e essa diferença de comportamento está associada à diferença de contato entre o Co e o Ru, Pt ou Pd.

2.5 TIPOS DE REATORES DE FISCHER-TROPSCH

As tecnologias desenvolvidas para SFT estão baseadas nos estudos de reatores químicos mais eficientes. Atualmente, existem quatro tipos de reatores comercialmente utilizados:

- Reator multitubular de leito fixo;
- Reator de leito de lama;
- Reator de leito fluidizado circulante;
- Reator de leito fluidizado ou fluidizado turbulento.

Entre os anos 1955 e 1993 o reator mais usado na síntese LTFT era o multitubular de leito fixo, (TFBR = *Tubular Fixed Bed Reactor*) (Figura 9a). Este tipo de reator apresentava alta eficiência na transferência do calor gerado pela reação e operava a uma temperatura em torno de 220 °C e 25 bar de pressão.

A vantagem do TFBR é que este reator não apresentava problemas de separação da cera produzida e o catalisador. Porém, apresentava várias desvantagens, tais como: o reator era muito complexo e tinha um custo extremamente elevado, além de necessitar de uma carga excessiva de catalisador. Outra inconveniência do TFBR era a perda de carga no leito catalítico (de 3 a 7 bar dependendo do reator) (JAGER *et al.* 1990).

Todas essas desvantagens apresentadas pelo reator TFBR levaram a companhia SASOL a desenvolver um novo reator a leito de lama (SPR = *Slurry Phase Reactor*) (Figura 9b). O SPR é mais simples do que o TFBR, além de sua fabricação ser mais fácil.

Reator slurry é considerado a primeira escolha para um novo processo SFT, usando alta atividade dos catalisadores de cobalto (OUKACI, 2002). Neste reator, a reação ocorre em baixas temperaturas (200-250 °C) e baixas pressões (20-30bar), onde o gás de síntese quente é borbulhado na lama líquida (nas condições da

reação) feita de produtos da reação (Hidrocarbonetos em forma de graxa) e partículas de catalisador em suspensão (CLARKE, 2000).

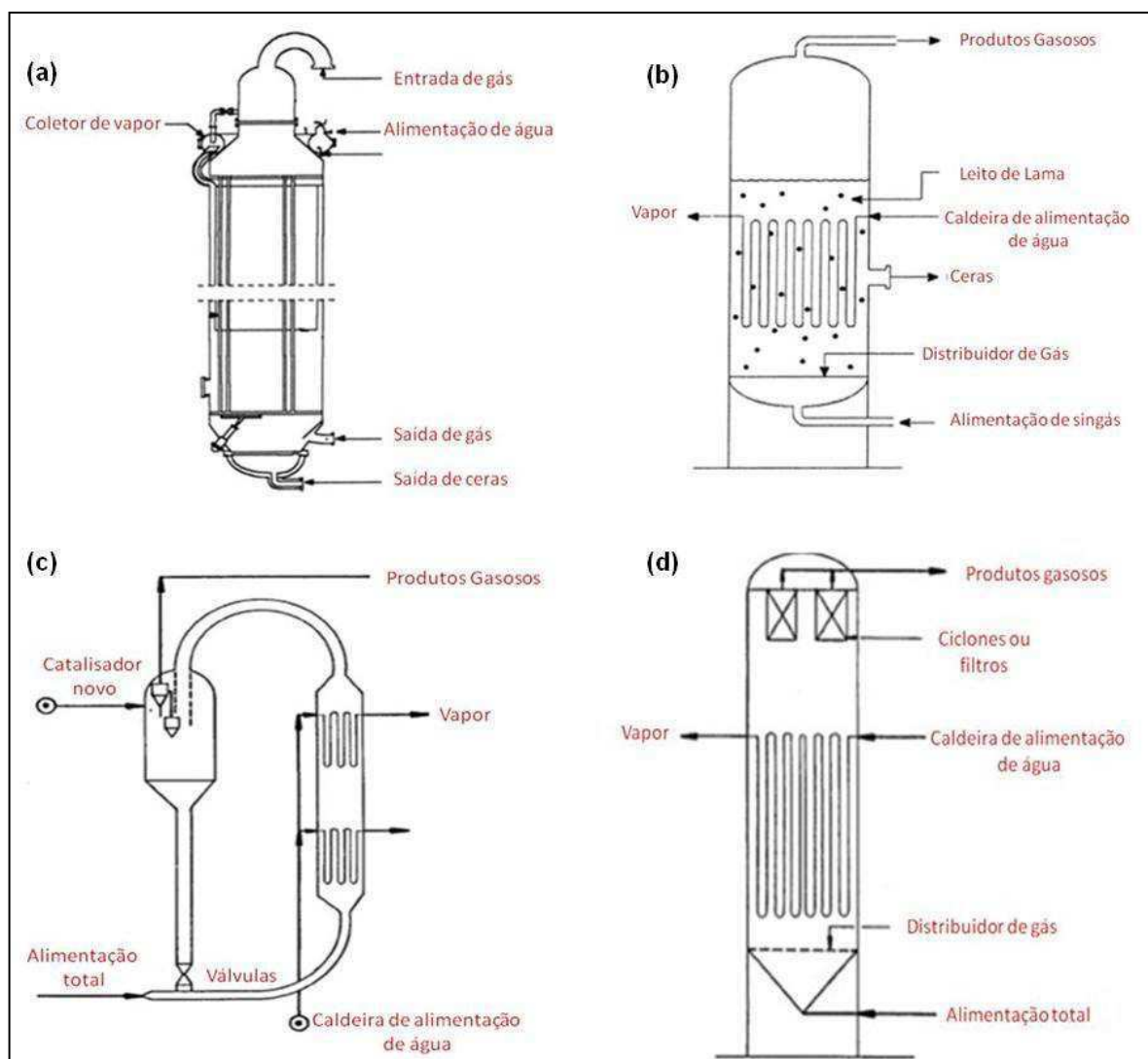
As principais vantagens deste tipo de reator são: alta transferência de calor, excelente controle de temperatura, fácil adição e remoção de catalisadores, simplicidade de design e construção e ainda capacidade de produção. Os produtos gasosos (Hidrocarbonetos leves) são removidos pelo topo do reator, enquanto a graxa pesada não-volátil, deve ser separada do catalisador, no reator, utilizando um sistema de filtração (OUKACI, 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 gás de síntese não convertido saem pelo topo.

O reator usado tradicionalmente pela SASOL no processo a alta temperatura era o reator de leito circulante (CFB = *Circulating fluidised bed*) chamado Sythol-CFB (Figura 9c). As principais limitações do CFB incluem a complexidade da estrutura do reator e conseqüentemente alto custo, e o carbono tende a ser depositado sobre o catalisador a base de ferro e esse depósito aumenta com a elevação da temperatura e com a diminuição da razão H_2/CO .

Na década de 80, a Sasol em conjunto com a Companhia Badger desenvolveram um reator de leito fixo fluidizado (S-FFB) para substituir o CFB (Figura 9d). Uma vez que o diâmetro do S-FFB é maior do que o SCFB, foi possível colocar mais serpentinas de refrigeração e assim obter mais espaço para a troca de calor, implicando em uma maior capacidade de conversão (JAGER *et al.* 1990).

Figura 9 – Reatores típicos da reação de Fischer-Tropsch: (a) reator multi-tubular de leito fixo (TFBR), (b) reator Slurry (SPR), (c) reator de leito fluidizado circulante (S-CFB) e (d) reator de leito fixo fluidizado (S-FFB).



Fonte: Adaptado de Furtado, 2009.

2.6 PENEIRAS MOLECULARES

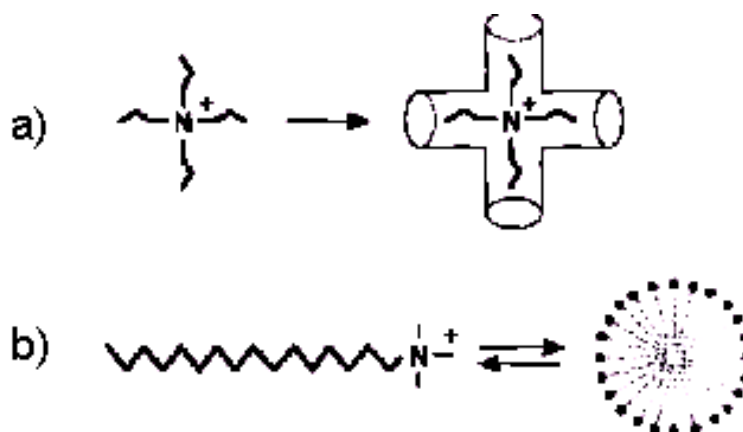
Segundo Mascarenhas *et al.* 2001, peneiras moleculares são sólidos, com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Essa distinção de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular.

Os sólidos porosos são de interesse particular, não apenas pela sua importância nas aplicações industriais (adsorventes, catalisadores e suportes catalíticos), mas também pela sua grande potencialidade tecnológica em materiais avançados, tais como: fotosensores de transferência de elétrons, semicondutores, fibras de carbono, materiais com propriedades ópticas não lineares, entre outros (ARAUJO, 1999).

A descoberta de materiais mesoporosos ordenados levou à crescimento substancial de investigação na síntese, caracterização e aplicação destes materiais (HOFFMANN *et al.*, 2006; ØYE *et al.*, 2006; JABARIYAN & ZANJANCHI, 2012).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil Corporation descobriram a família dos silicatos e aluminossilicatos mesoporosos M41S (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). Esses materiais apresentam alta área superficial interna, estrutura de poros ordenada em condições alcalinas e utilizam moléculas de surfactantes como direcionadoras (em vez de espécies catiônicas), além de poros excepcionalmente largos da ordem de 2-10 nm, volume de poros e uniformidade favorável e controláveis, (JABARIYAN & ZANJANCHI, 2012). As estruturas eram formadas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas (BECK *et al.*, 1992; VARTULI *et al.*, 1994; JABARIYAN & ZANJANCHI, 2012), como por exemplo, moléculas de amônio quaternário (Figura 10a). Logo após, surgiu à idéia de utilizar moléculas de tensoativos com cadeia longa como direcionador na formação da estrutura. (Figura 10b).

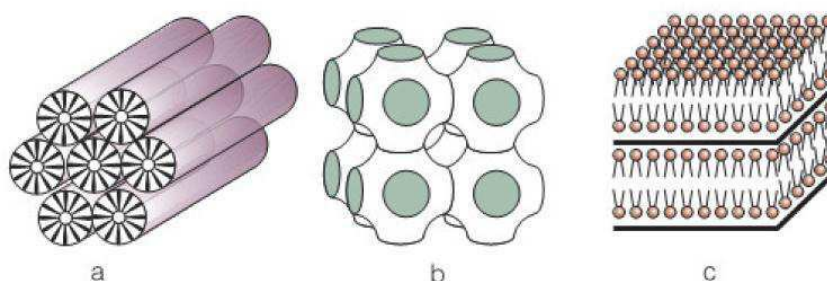
Figura 10 - Direcionadores de estrutura: a) Sais de alquil amônio quaternário para materiais microporosos e b) cetiltrimetil amônio para matérias mesoporosos.



Existem três tipos de mesofases para a família M41S (Figura 11):

- a) Hexagonal: (MCM-41) - Ordenada, de matriz hexagonal, e formada por canais unidimensionais que variam de 2 a 10 nm;
- b) Cúbica: (MCM-48) - Formada de poros tridimensionais;
- c) Lamelar: (MCM-50) - Estabilizada por alto fator de empacotamento.

Figura 11 - Mesofases características da família M41S.



Fonte: MASCARENHAS *et al.*, 2001.

2.6.1 Peneira Molecular MCM-41

Um dos membros mais importantes da família M41S é o MCM-41, pois este apresenta um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com diâmetro que varia de 2-10 nm, uma estabilidade térmica adequada, elevada área superficial acima de $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, além da acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros. Estas características vem tornando o MCM-41 um material bastante promissor na catálise, servindo como suporte para catalisadores heterogêneos, oferecendo novos caminhos para a síntese de híbridos orgânicos-inorgânicos e novas oportunidades no encapsulamento de várias espécies ativas de catalisadores para aplicação catalítica em um número muito maior de substratos do que zeólitas comuns (RANI *et al.*, 2005).

2.6.2 Síntese da Peneira molecular MCM-41

A peneira molecular MCM-41 pode ser sintetizada seguindo uma ampla variedade de procedimentos. Na preparação da MCM-41 utilizam-se basicamente três reagentes principais: agente mineralizante, uma fonte de sílica e o agente direcionador da estrutura, o surfactante, que é peça chave para a formação desse material (SCHWANKE *et al.*, 2010).

Utiliza-se um agente mineralizante (solução de hidróxido de sódio ou amônio) para dissolver a fonte de sílica, formando os íons silicato. Na presença das microemulsões micelares do direcionador, os ânions se difundem pelas superfícies micelares, devido a atrações eletrostáticas, formando a superfície da peneira molecular MCM-41 (CHEN *et al.*, 1993).

O direcionador (ou template) é o agente que orienta a estrutura durante a síntese, pois a mesma é construída ao redor dele. Existem vários direcionadores, sendo mais comum a utilização dos íons quaternários de amônio com cadeias alquilas pequenas, que durante a síntese se transformam em longos tubos com forma de bastão (JABARIYAN & ZANJANCHI, 2012).

A formação das estruturas por direcionamento via cristal líquido foi o primeiro mecanismo proposto para explicar a formação das estruturas da família M41S. O comportamento é baseado naquele das soluções de moléculas orgânicas monodispersas formadas por uma parte hidrofóbica, que consiste de compostos alifáticos ou hidrocarbonetos aromáticos, e outra parte hidrofílica, polar, que interage fortemente com a água e são constituídos geralmente por grupos hidroxila, carboxílicos e iônicos (CORMA, 1997).

Em meio aquoso, estas espécies tendem a se auto-organizar (agregação de moléculas) e podem formar, dependendo das condições da solução, micelas esféricas ou cilíndricas.

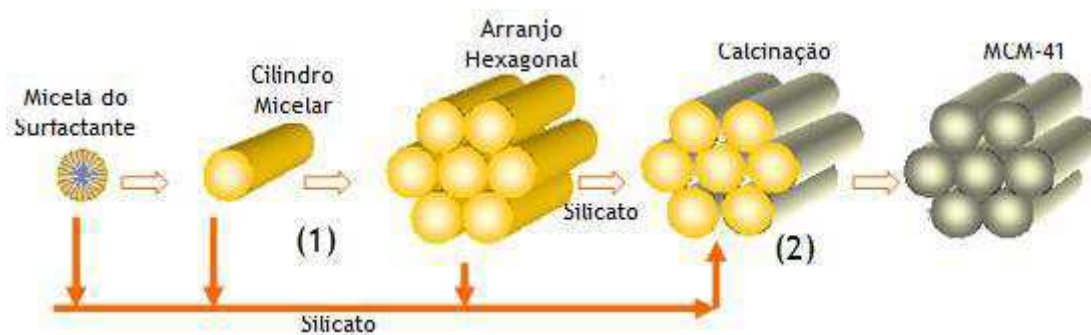
Quando a concentração do surfactante excede um valor limitante, atinge-se um nível crítico denominado CMC1 (Primeira Concentração Micelar Crítica), formando-se micelas esféricas, onde do lado externo da micela fica o grupo hidrofílico das moléculas surfactantes, enquanto que a cauda destas moléculas é direcionada para o centro da micela. Logo após a formação das micelas existe outro limite de concentração, denominado CMC2 (Segunda Concentração Micelar Crítica),

que corresponde a uma agregação adicional das micelas esféricas formando micelas (SAYARI, 1996). Esta transformação é fortemente dependente da temperatura, do grau de dissociação do ânion, e do comprimento da cadeia do surfactante (BIZ e OCCELLI, 1998).

O empacotamento das moléculas surfactantes é determinado pelo equilíbrio entre três forças: a tendência da cadeia alquílica para minimizar seu contato com a água e maximizar suas interações orgânicas; as interações coulombianas entre os grupos hidrofílicos; e as energias de solvatação.

Após a formação das micelas cilíndricas, as espécies inorgânicas, silicato ou aluminossilicato, interagem com o grupo polar do surfactante e polimerizam ao longo do cilindro, Figura 12.

Figura 12 - Etapas de formação da peneira molecular MCM-41



Fonte: Schueth (1995)

Este mecanismo, proposto pelos inventores da família M41S, considera que o direcionamento da estrutura é função do ordenamento das micelas mesmo antes da adição da fonte de silicato. No entanto, a solução do surfactante é muito sensível às alterações nas condições de reação e este arranjo pode ser gerado no momento da adição das espécies silicato como citado por Corma. As micelas cilíndricas interagem com as espécies silicato produzindo monocamadas de sílica ao redor da superfície externa da micela, formando, espontaneamente, um ordenamento característico da MCM-41 (CORMA, 1997).

Os materiais mesoporosos do tipo M41S têm sido obtidos, diversos fatores influenciam nesta preparação. Os principais fatores que afetam a síntese dos materiais mesoporosos do tipo M41S são:

- fonte de silício;
- temperatura de cristalização;
- pH;
- utilização de cosolventes;
- tipos de surfactante;
- razão surfactante /SiO₂

Quanto à fonte de silício, normalmente utiliza-se silicato de sódio, TEOS (tetraetilortosilicato), TMA-silicato (tetrametilamônio silicato) e sílica amorfa, neste trabalho é proposto a utilização de fontes alternativas de sílica. Dependendo das diferentes condições de síntese (fonte de sílica; pH; comprimento da cadeia do surfactante; entre outras) a cristalização pode acontecer à temperatura ambiente. Entretanto, na maioria dos casos, a temperatura de cristalização fica em torno de 80 - 120 °C. A baixa temperatura, a condensação dos grupos silanóis também é baixa e a agregação das moléculas é então por interações iônicas. A altas temperaturas (> 50 °C), a cinética da condensação dos grupos inorgânicos domina e ambos, a termodinâmica e a cinética, favorecem para a sua diminuição, inicializado pelo agrupamento dos silicatos (SAYARI, 1996). O efeito do pH na síntese da MCM-41 varia muito de acordo com a metodologia usada. O pH pode variar desde extremamente ácido até muito básico (SILVA, 2009). Na síntese original, proposta pelos pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, o pH deve ser ajustado entre 9-10 com adição de um ácido ou uma base, CH₃COOH e NaOH, respectivamente. A alcalinidade da mistura reacional favorece a formação de espécies de silicatos altamente solubilizadas na forma de monômeros e dímeros, sendo essas espécies altamente reativas para o processo de cristalização e formação da MCM-41. Segundo Ryoo *et al.* (1998) modificações no tratamento hidrotérmico e o ajuste do pH utilizando ácido acético levam a uma melhor cristalização, e conseqüentemente a uma melhor formação da MCM-41, devido a um deslocamento do equilíbrio. Alguns

co-solventes podem ser utilizados provocando diferentes efeitos, o mais conhecido é o TMB (trimetilbenzeno), que se dissolve dentro da parte hidrofóbica da micela, agindo como um promotor de aumento de tamanho, para obter materiais com células unitárias mais largas (BIZ & OCCELLI, 1998).

A obtenção das mesofases pertencentes à família M41S podem ser realizadas variando a razão surfactante/SiO₂. Quando a razão molar for aumentada, os produtos obtidos podem ser agrupados dentro de quatro categorias (BIZ & OCCELLI, 1998; VARTULI *et al.*, 1994), como pode ser visto a Tabela 4.

Tabela 4 - Estrutura obtida em função da razão surfactante/SiO₂.

Surfactante/SiO ₂	Estrutura
< 1,0	Fase hexagonal (MCM-41)
1,0 – 1,5	Fase cúbica (MCM-48)
1,2 – 2,0	Materiais termicamente instáveis
2,0	Octâmero cúbico [(CTMA)SiO _{2,5}] ₈

Fonte: BIZ & OCCELLI, 1998.

O diâmetro dos poros, espessura das paredes e o tipo de estrutura resultante são muito afetados por parâmetros como tipo de agente direcionador, razão molar sílica/agente direcionador, pH e a temperatura do meio reacional e o uso de condições hidrotérmicas. O aumento no tamanho dos poros com o pH e a concentração de sódio depende da conformação do agente direcionador e o arranjo das cadeias orgânicas na superfície da sílica (MOLINA *et al.*, 2004).

2.7 FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA

Novas rotas de produção de peneiras moleculares (SBA-15, MCM-41, MCM-48) com a utilização de fontes alternativas de sílica vem sendo relatadas na literatura. Recentemente, muita atenção tem sido dada ao uso de produtos residuais, como fonte de silício e alumínio (ALI-DAHMANE *et al.*, 2014). Estas novas rotas possuem vantagens ambientais e econômicas, fornecendo uma maneira eficaz de eliminar os resíduos sólidos (FU *et al.*, 2015). Alguns pesquisadores utilizam fusão alcalina e temperatura moderada para extração de silício e alumínio a partir de produtos residuais, tais como cinzas de casca de arroz (LIMA *et al.*, 2010; JULLAPHAN *et al.*, 2009; CHAREONPANICH *et al.*, 2007; CHANDRASEKAR *et al.*, 2008; BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010; NOGUEIRA *et al.*, 2010), cinzas de carvão mineral (LELONG *et al.*, 2008; CHANDRASEKAR *et al.*, 2009), argila (YANG *et al.*, 2010; ALI-DAHMANE *et al.*, 2014; ADJDIR *et al.*, 2015), cinzas de bagaço de cana-de-açúcar (TEODORO *et al.*, 2012), rejeito de mineiro de ferro (YANG *et al.*, 2015).

Neste trabalho a extração da sílica foi feita através de ativação ácida e térmica, e as fontes alternativas de sílica utilizadas na síntese da peneira molecular MCM-41 foram cinzas de casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e argila.

2.7.1 Casca de Arroz

Atualmente, o arroz é a cultura com maior potencial de aumento de produção e responde pelo suprimento de 20 % das calorias consumidas na alimentação de pessoas no mundo. Em decorrência, desempenha papel estratégico na solução de questões de segurança alimentar. Apesar do grande volume produzido, o arroz é um produto com pequeno comércio internacional. Os oito países maiores produtores são, em ordem decrescente: China, Índia, Indonésia, Vietnã, Tailândia, Brasil, USA e Paquistão.

O Brasil, com uma produção anual, base casca, entre 11 e 13 milhões de toneladas de arroz nas últimas safras, participa com 79,3 % da produção do Mercosul (na média de 2008/09 até 2014/15), seguido pelo Uruguai, Argentina e, por último, Paraguai (SOSBAI, 2014)

O cultivo de arroz irrigado, praticado na região Sul do Brasil contribui, em média, com 54 % da produção nacional, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor brasileiro. Em Santa Catarina, o plantio por meio do sistema pré-germinado responde pelo segundo lugar na produção do grão irrigado, com 800 mil toneladas anuais (MAPA, 2013).

A Tabela 5 apresenta um quadro comparativo de área, produtividade e produção de arroz nas regiões brasileiras (safras 2013/14 e 2014/15).

Tabela 5 – Comparativo de área, produtividade e produção – Arroz.

Região	Área (em mil ha)		Produtividade (em Kg/ha)		Produção (em mil t)	
	Safra 13/14	Safra 14/15	Safra 13/14	Safra 14/15	Safra 13/14	Safra 14/15
Norte	268,9	270,2	3.597	3.763	967,2	1.016,8
Nordeste	539,5	530,4	1.695	1.716	914,6	910,3
Centro-oeste	229,8	231,4	3.543	3.487	814,1	806,8
Sudeste	34,8	26,9	2.485	2.799	86,5	75,2
Sul	1.299,9	1.295,0	7.185	7.250	9.339,2	9.388,7

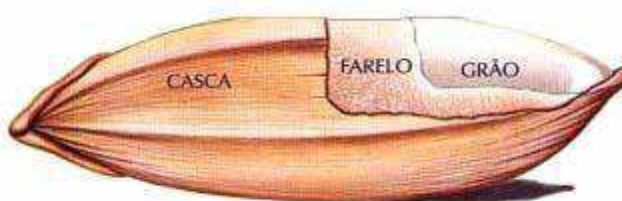
Fonte: Conab, 2015

As projeções de produção e consumo de arroz, avaliadas pela Assessoria de Gestão Estratégica do Mapa, mostram que o Brasil vai colher 14,12 milhões de toneladas de arroz na safra 2019/2020. Equivale ao aumento anual da produção de 1,15 % nos próximos dez anos. O consumo deverá crescer a uma taxa média anual

de 0,86 %, alcançando 14,37 milhões de toneladas em 2019/2020. Assim, a importação projetada para o final do período é de 652,85 mil toneladas. A taxa anual projetada para o consumo de arroz nos próximos anos, de 0,86 %, está pouco abaixo da expectativa de crescimento da população brasileira (MAPA, 2013).

A casca e a palha de arroz são matérias-primas de baixo custo, normalmente consideradas de difícil reaproveitamento devido a características negativas, como abrasividade, baixas propriedades nutritivas, resistência à degradação, grande volume ocupado e alto teor de cinzas. (JUNIOR *et al.*, 2007). Estes fatores colocam a casca de arroz como um subproduto agrícola de baixo valor nutritivo, não tendo utilidade como adubos orgânicos e tampouco como complementação alimentar animal (DELLA *et al.*, 2001). Na produção do arroz, cerca de 23 % do peso é casca, este subproduto torna-se um problema, na medida em que sua utilização pode provocar danos ambientais. A preservação ambiental seria um estímulo por si só, se a casca de arroz não pudesse ter um valor econômico agregado em um processo de manufatura. Logo, estas razões tornam interessante o estudo do aproveitamento deste resíduo (NOGUEIRA *et al.*, 2010). O grão de arroz pode ser dividido em casca, farelo e grão, como indicado na Figura 13, durante o processo de beneficiamento do arroz a sua casca surge como um rejeito agrícola (DELLA *et al.*, 2001).

Figura 13 - Figura representativa do grão de arroz.



Fonte: NITZKE, 2004.

A casca de arroz é um material de biomassa formado de polímeros idênticos aos da madeira, cuja dureza abrasiva é característica típica de materiais com uma maior quantidade de lignina. Este material possui uma grande quantidade de material inorgânico, cerca de 15 % a 20 % em massa do material, onde o SiO_2 responde por cerca de 95 % deste total. Alguns óxidos também estão presentes em quantidades menores que 1 % em massa como: Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O e P_2O_5 , entre outros (GUO *et al.*, 2002; JUNIOR *et al.*, 2007).

A sílica está distribuída principalmente na camada exterior da casca. Na planta a palha contém também alta concentração de sílica, com cerca de 13 %. A relação em massa palha/casca é de cerca de 3,6 (PERSEGIL *et al.*, 2002). A sílica amorfa é a forma predominante no arroz, a sílica cristalina é encontrada em várias plantas.

O maior uso da casca de arroz é como fonte de energia nas olarias, fornos para secagem de grãos, produção de blocos e painéis na construção civil através de suas cinzas, nas vidrarias, como refratários, etc (DELLA *et al.*, 2001).

As cinzas da casca de arroz também podem ser utilizadas nas sínteses de zeólitas e peneiras moleculares por apresentar elevado teor de SiO_2 . Na literatura são relatadas sínteses de peneiras moleculares MCM-41 e SBA-15 com cinzas da casca de arroz, assim como as zeólitas ZSM-11 e ZSM-48. A obtenção desses materiais foi confirmada através das técnicas de caracterização. (BHAGIYALAKSHMI *et al.*, 2010; FARSHID *et al.*, 2013; DEY *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 1998).

Real *et al.* (1996) obtiveram sílica amorfa através de lixiviação ácida da casca utilizando HCl fervente, e calcinando posteriormente a 600 °C. A sílica obtida apresentou pureza de ~99,5 % e área de superfície específica de ~260 m^2/g . Segundo os mesmos, quando a calcinação da casca de arroz é realizada direta, ou seja, sem a lixívia ácida, se obtém um baixo valor de área de superfície específica (<1 m^2/g) devido à presença de impurezas como K^+ .

Liou *et al.* (1997) investigaram a cinética de pirólise e os efeitos do tratamento das cascas de arroz com diferentes ácidos sobre a pureza da sílica obtida. Foram avaliados: o ácido clorídrico (HCl), o ácido sulfúrico (H_2SO_4) e o ácido fosfórico (H_3PO_4), sendo observado que o HCl promove maior remoção dos metais presentes como impurezas.

2.7.2 Bagaço de cana-de-açúcar

A necessidade de geração de energia a partir de fontes renováveis vem impulsionando a produção de álcool etanol a partir da cana-de-açúcar (PAULA *et al.*, 2009). O Brasil se destaca como grande produtor da cana-de-açúcar em escala mundial, superando 470 milhões de toneladas (TEODORO *et al.*, 2012).

A Tabela 6 apresenta Produção de cana-de-açúcar safras 2013/2014 e 2014/2015.

Tabela 6 - Produção de cana-de-açúcar safras 2013/2014 e 2014/2015.

Região	Produção (em mil toneladas)		Variação (%)
	Safra 2013/14	Safra 2014/15	
Centro-Sul	595.977	570.105	-4,34
São Paulo	366.863	337.685	-7,95
Demais Estados	229.114	232.420	1,44

Fonte: Unica, 2015

O bagaço de cana-de-açúcar é um subproduto fibroso resultante da moagem da cana e que pode ter diversos usos, desde a produção de energia através da queima, até incorporação ao solo ou como parte integrante da dieta bovina. Mesmo após a extração da sacarose e outros nutrientes, o bagaço ainda contém muita matéria orgânica, sendo assim uma possível fonte de mais energia e de outros produtos de química fina. O bagaço é matéria orgânica vegetal rica em polissacarídeos (açúcares complexos), como a celulose e a hemicelulose, compostos comumente encontrados nas paredes celulares das células vegetais. Também está contida nessa massa orgânica a lignina (biomassa lignocelulósica).

Esses três materiais juntos compõem mais de 75 % da biomassa vegetal e conferem resistência mecânica à planta. O restante da biomassa é composta por substâncias como proteínas, óleos vegetais e minerais.

O restante dos materiais é considerado substância não-extrativa, pois compõe as cinzas que restam quando a planta é queimada. Esses compostos são inorgânicos, conhecidos como sais ou minerais, como potássio, sílica, manganês, sódio, cálcio, entre outros. A composição das substâncias não-extrativas depende das condições de solo, de clima e meio ambiente (SOARES, 2012).

Durante a extração do caldo da cana-de-açúcar é gerada grande quantidade de bagaço (aproximadamente 30 % da cana moída), biomassa de suma importância como fonte energética. Cerca de 95 % de todo o bagaço produzido no Brasil são queimados em caldeiras para geração de vapor gerando, como resíduo, a cinza de bagaço, cuja disposição não obedece, na maior parte dos casos, a práticas propícias, podendo-se configurar um sério problema ambiental (CORDEIRO *et al.*, 2008; PAULA *et al.*, 2009). Para cada 250 kg de bagaço de cana queimado nas caldeiras, produz-se aproximadamente 6 quilos (2,4 %) de cinzas (GOBBI *et al.*, 2010).

A cinza proveniente da queima do bagaço de cana-de-açúcar apresenta como principal composto químico a sílica, normalmente em quantidade acima de 60% em massa. De acordo com as condições de queima adotadas, é possível manter a sílica contida no bagaço em estado amorfo (CORDEIRO *et al.*, 2009). Essa característica pode possibilitar o emprego desse resíduo, uma fonte promissora, para síntese de novos materiais, o que favoreceria o aproveitamento total desse subproduto impactante ao meio.

Algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de utilizar as cinzas do bagaço de cana-de-açúcar na síntese de peneiras moleculares mesoporosas e de zeólitas (SHINZATO *et al.*, 2008; PURNOMO *et al.*, 2012; TEODORO *et al.*, 2012).

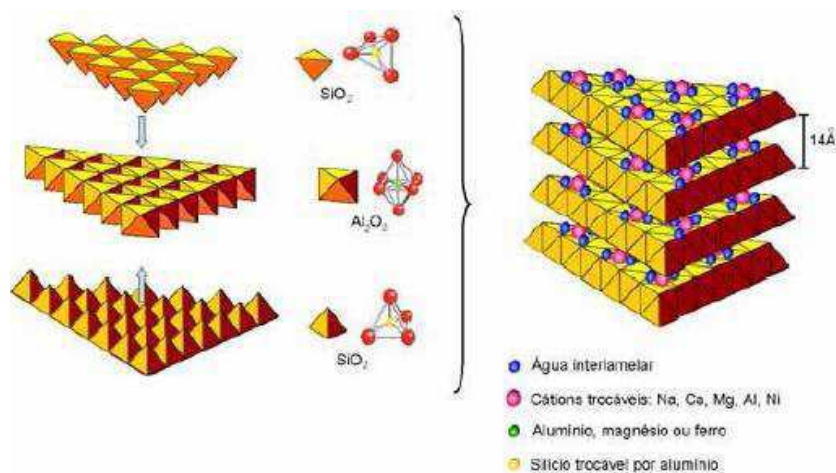
A obtenção da sílica a partir das cinzas do bagaço de cana utilizada na síntese de peneiras moleculares pode ser dividida em duas etapas. Primeiro as cinzas passam por um processo de lixiviação, com ácido clorídrico. A segunda etapa consiste, em um tratamento térmico realizado a temperatura de 600 °C em forno mufla, com 4h de patamar.

Shinzato *et al.* (2008) sintetizaram a zeólita P a partir do processo de zeolitização por fusão alcalina, o processo foi realizado da seguinte forma: misturou-se as cinzas do bagaço de cana com o hidróxido de sódio, em seguida a mistura foi calcinada em mufla a 600 °C/ 1h, os materiais obtidos foram caracterizados através de DRX e MEV, obtendo materiais de boa qualidade estrutural e termodinamicamente estável.

2.7.3 Argila Bentonítica

Bentonita pode ser definida como uma rocha constituída essencialmente por um argilomineral montmorilonítico (esmectítico), formado pela desvitrificação e subsequente alteração química de um material vítreo, de origem ígnea, usualmente um tufo ou cinza vulcânica em ambientes alcalinos de circulação restrita de água (ROSS & SHANNON, 1926). Quimicamente as argilas são formadas essencialmente por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio (SOUZA SANTOS, 1992), a Figura 14 representa a estrutura cristalina de argila esmectítica. As partículas de argilas sob a forma de placas hexagonais, tubo, lâminas ou fibras se encontram fracamente ligadas à superfície de grãos maiores de areia (arenito), que constitui o arcabouço da rocha-reservatório (PIMENTA, 1995).

Figura 14 - Diagrama ilustrativo da estrutura cristalina de argila esmectítica.



As reservas de Bentonita medidas nacionais foram estimadas em 35.700 x 10³ toneladas (t), com as seguintes participações: Paraná concentra 44,7 % do total, o estado de São Paulo (24,2 %), Paraíba (20,8 %), Bahia (8,4 %) e o Rio Grande do Sul (2,0 %).

Como a maior parte dos minerais industriais, que normalmente não são bens finais na cadeia produtiva, mas sim insumos essenciais para a produção de bens finais, o desempenho produtivo do setor de mineração de bentonita sofre grande influência dos setores produtivos que a utilizam como insumo. A produção mundial de bentonita em 2013 aumentou 2,5 % em relação a 2012. Esse aumento foi devido ao incremento produtivo da Grécia, segundo maior produtor mundial. A produção nacional, em 2013, diminuiu 15,4 % em comparação com 2012 (DNPM, 2014). A Tabela 7 apresenta reserva e produção mundial de Bentonita.

Tabela 7 - Reserva e produção mundial de Bentonita.

Discriminação	Reservas (10 ³ t)		Produção (t)	
	2013 ^(p)	2012 ^(r)	2013 ^(p)	(%)
Países				
Brasil ⁽¹⁾	35.704	512.975	434.000	4,3
Estados Unidos ⁽²⁾	As reservas mundiais de Bentonita são abundantes.	4.980.000	4.950.000	48,8
Grécia ⁽³⁾		800.000	1.200.000	11,8
Turquia		400.000	400.000	3,9
Ucrânia		210.000	210.000	2,1
Alemanha ⁽²⁾		375.000	350.000	3,5
Outros países		2.615.000	2.595.000	25,6
TOTAL	nd	9.893.000	10.139.000	100

Fonte: DNPM, 2014.

- (1) Reservas incluem somente a reserva medida e o dado para produção compreende apenas a bentonita bruta; (2) produção substituída pelas vendas apuradas do produto; (3) produção abarca apenas a bentonita bruta; (t) toneladas; (p) preliminar; (r) revisado; nd: dados não disponíveis.

A produção de bentonita bruta no Brasil em 2013 teve uma diminuição de 15,4 % em relação a 2012, alcançando um nível de produção de 434.000 t. O estado que mais diminuiu sua produção foi a Paraíba, com redução de 30 % na comparação de 2013 com 2012. O estado que mais aumentou sua produção foi a Bahia, com aumento de 76 % no mesmo período. A produção bruta teve a seguinte distribuição geográfica: Paraíba (65,8 %), a Bahia (27,0 %) e São Paulo (7,2 %) (DNPM, 2014).

Nove empresas de mineração atuam no estado da Paraíba, concentradas no município de Boa Vista, dentre elas, a principal empresa produtora de bentonita no país, a Bentonit União Nordeste S.A. (BUN), com três unidades fabris localizadas nos municípios de Campina Grande, Boa Vista e João Pessoa (SILVA & FERREIRA, 2008).

As argilas são utilizadas em diversas áreas tecnológicas, sendo amplamente utilizadas na adsorção e retenção de resíduos industriais perigosos e contaminantes sólidos, na remoção de vários contaminantes orgânicos no tratamento de águas contaminadas, tratamento de efluentes industriais, em tanques de óleo ou gasolina (VALENZUELA-DÍAZ, 2001).

As argilas em sua forma natural e até modificadas, abrangem um vasto campo de aplicações tecnológicas e ainda existe muito a ser explorado, pois a mesma vem ganhando força devido principalmente, por ser um material que não agride o meio ambiente e ainda pela grande abundância aliado ao seu baixo custo.

Devido ao alto percentual de sílica na composição das argilas bentonitas, cerca de 70 %, pesquisas utilizando argila na preparação de peneiras moleculares vem sendo relatadas na literatura (JIANG *et al.*, 2007; JIANG *et al.*, 2008; DU *et al.*, 2011).

Estudos apontam que a partir da ativação ácida nas argilas, sua composição química é alterada, e o percentual de sílica aumenta. Paula *et al.* (2014) utilizaram a argila na preparação da peneira molecular SBA-15, e constatou que após ativação ácida da argila a quantidade de sílica aumentou consideravelmente, obtendo cerca de 96 % de sílica.

A ativação ácida altera a estrutura cristalina, a composição e as propriedades físicas das argilas, promove uma dissolução parcial dos componentes da esmectita e é caracterizada por uma substituição inicial de cátions interlamelares por H⁺,

seguido pela dissolução das folhas octaédricas e tetraédricas e subsequente eliminação de cátions estruturais.

O ensaio de ativação é realizado através da mistura da argila com o ácido sob condições operacionais controladas. As variáveis mais importantes que devem ser controladas durante o processo de ativação são: temperatura, tempo de tratamento e razão ácido/argila. Outras variáveis são: concentração do ácido, natureza do ácido e tamanho das partículas do sólido (VALENZUELA-DÍAZ & SOUZA SANTOS, 2001).

3 MATERIAS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), pertencente à Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG).

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada, descrevendo os materiais utilizados e fornecendo detalhes do procedimento experimental.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para a ativação ácida das fontes alternativas de sílica, síntese das peneiras moleculares MCM-41 e dos catalisadores estão listados a seguir:

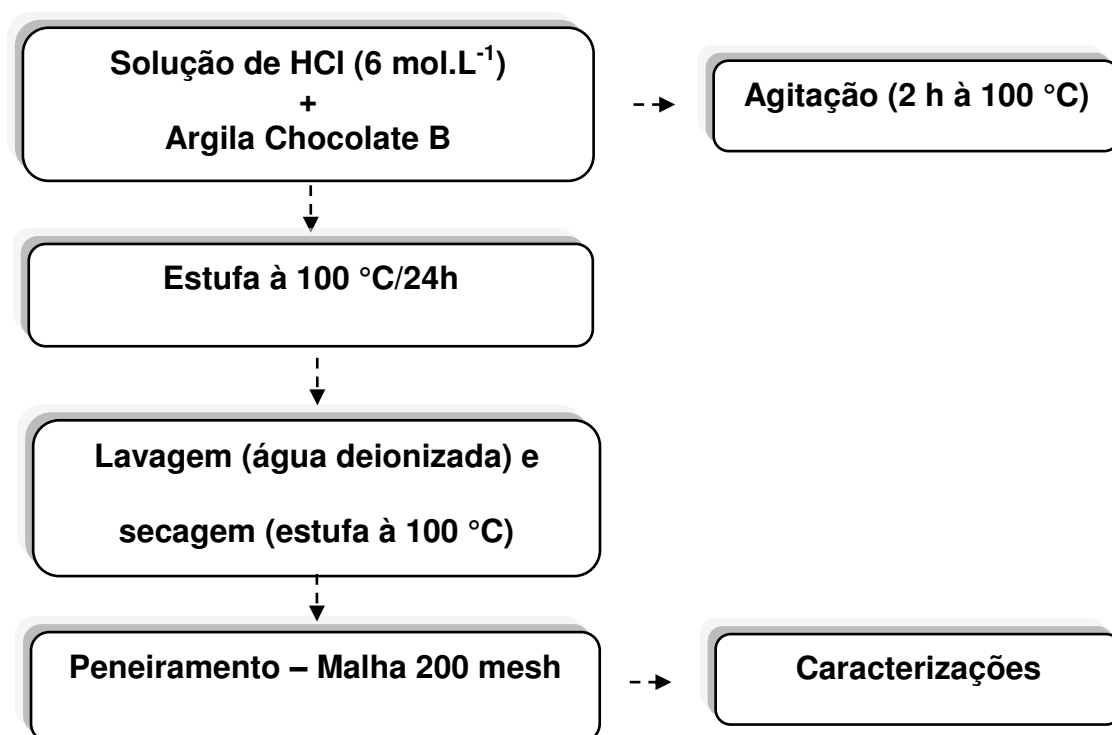
- Casca de arroz;
- Argila Chocolate B;
- Bagaço de cana-de-açúcar;
- Sílica aerosil 200;
- Ácido Clorídrico (HCl) - (Vetec);
- Silicato de Sódio - (Vetec);
- Hidróxido de Trimetil amônio (TMAOH) - (Vetec)
- Brometo Cetiltrimetilamônio (CTMABr) - (Vetec);
- Ácido Acético - (Vetec);

- Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) - (Vetec);
- Cloreto de Rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) - (Vetec).

3.2 ATIVAÇÃO DAS FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA: ARGILA CHOCOLATE B, CASCA DE ARROZ E BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

3.2.1 Ativação ácida da argila chocolate B

A argila chocolate B, proveniente da empresa BENTONISA – Bentonita do Nordeste S.A., situada no estado da Paraíba, foi utilizada na síntese da peneira molecular MCM-41 como fonte de silício. A argila chocolate B foi submetida à um tratamento ácido baseado em Pereira, 2008, este procedimento foi da seguinte maneira: preparou-se uma solução de ácido Clorídrico 6 mol.L^{-1} e adicionou a Argila chocolate B com razão de 1:6 sob agitação, o material foi mantido sob agitação magnética à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. em seguida o material foi levado para estufa por 24 horas. O sólido final foi lavado com água deionizada e filtrados até pH 7, e depois seco em estufa por $100 \text{ }^\circ\text{C}$. O diagrama da ativação ácida da argila chocolate B está representado na Figura 15.

Figura 15 - Diagrama da ativação ácida da argila chocolate B.

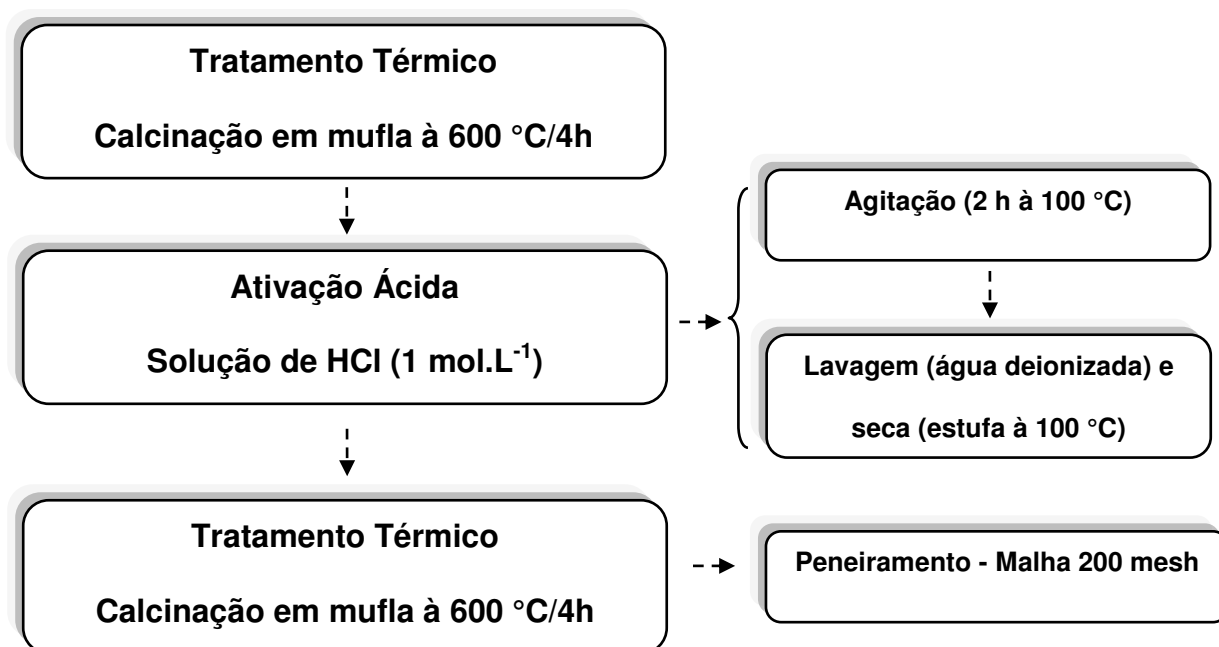
3.2.2 Ativação térmica e ácida da casca de arroz e bagaço de cana de açúcar

A matéria prima, casca de arroz, que foi utilizada neste trabalho é oriunda da cidade de Caicó - RN. O tratamento de casca de arroz consistiu em um tratamento térmico em forno mufla, no qual submeteu a casca de arroz a um aquecimento gradual da temperatura (patamares de 100 em 100 °C) até atingir a temperatura máxima (600 °C), permanecendo por 4 horas. Depois utilizou um processo de lixiviação baseado em Silva, 2012, no qual foram agitadas cerca de 25 g de cinzas de arroz em 500 ml de solução de HCl (1 mol.L⁻¹) à 100 °C por 2 horas. Após a lixiviação, a casca residual foi lavada com água deionizada, seca a 110 °C por 4 horas e submetido ao mesmo tratamento térmico descrito anteriormente.

O bagaço de cana-de-açúcar que foi utilizado neste trabalho é proveniente da usina Monte Alegre localizada no município de Mamanguape - PB. Foi utilizado um tratamento ácido e térmico, o mesmo tratamento descrito anteriormente para a casca de arroz.

O diagrama da ativação térmica e ácida da casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar é mostrado na Figura 16.

Figura 16 - Diagrama da ativação térmica e ácida da casca de arroz e bagaço de cana-de-açúcar.



3.3 SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MCM-41

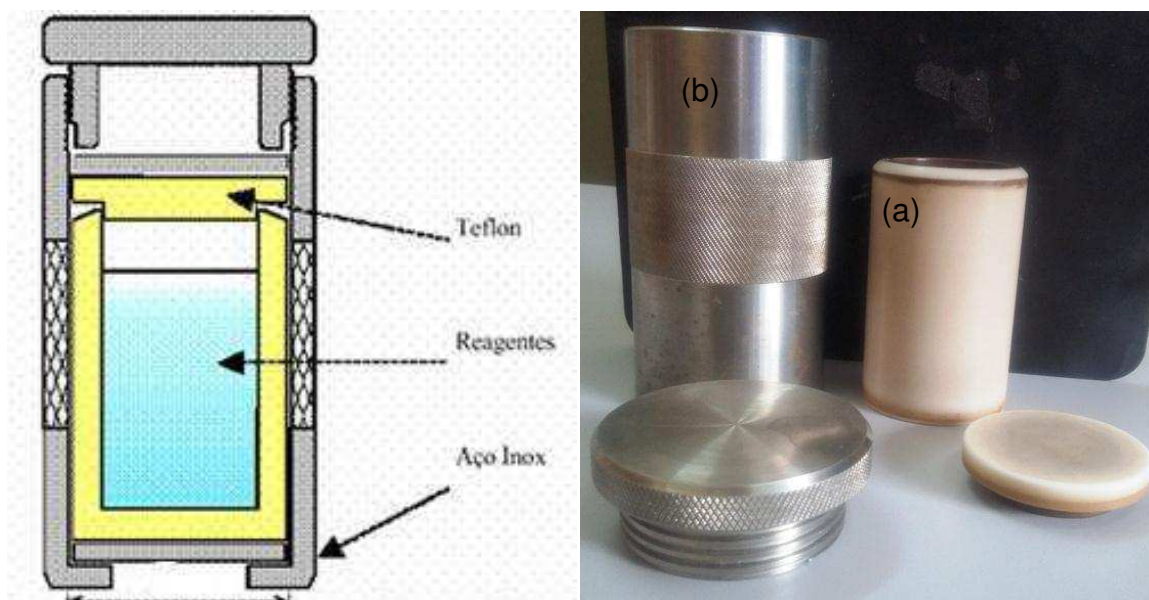
A metodologia descreve as sínteses hidrotérmicas das peneiras moleculares MCM-41, utilizando método convencional (sílica aerosil) e método alternativo (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana).

3.3.1 Síntese das peneiras moleculares MCM-41 utilizando como fonte de sílica argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e sílica aerosil 200

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada por meio de tratamento hidrotérmico, baseada na patente de Melo *et al.* (2010), utilizando diferentes fontes de sílica: argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana e sílica aerosil. As sínteses das peneiras moleculares foram realizadas da seguinte forma: preparou-se uma solução aquosa, contendo a fonte de sílica e de sódio (silicato de sódio), com agitação constante e temperatura compreendida entre 55 e 60 °C. A mistura resultante foi agitada (com agitador magnético) até a completa homogeneidade, por um período de 2 horas. Após este período adicionou-se uma solução contendo o agente direcionador de estrutura brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), a temperatura ambiente e sob agitação por um período de 1 hora.

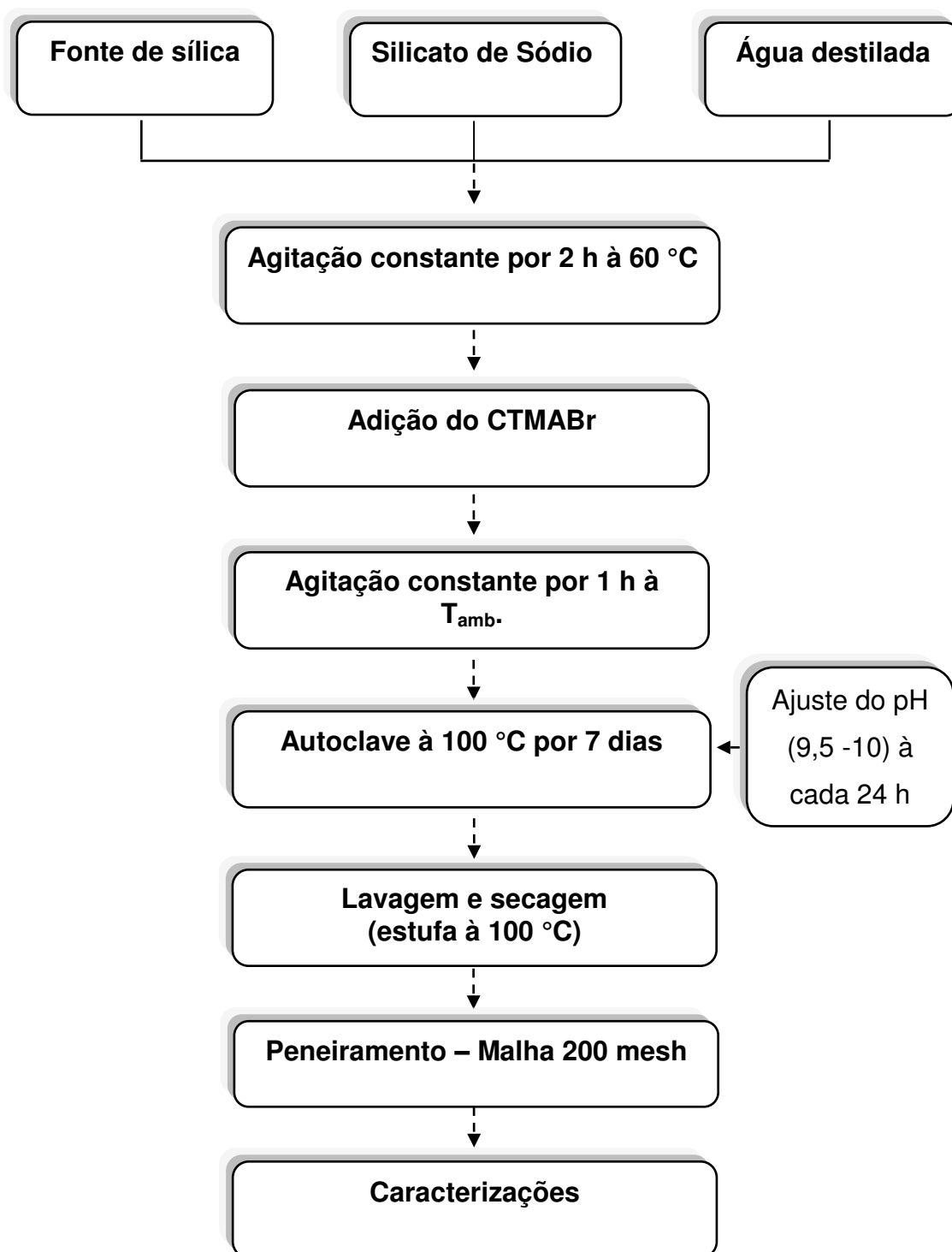
A composição molar do gel é: 1,0 CTMABr:4,0 SiO₂:1 Na₂O:200 H₂O. O gel obtido foi introduzido em um frasco de teflon com tampa, este inserido em uma autoclave de aço inox (Figura 17), e aquecido a temperatura de 100 °C em estufa, durante um período de 7 dias, controlando-se o pH do gel a cada 24 horas para 9-10 com ácido acético, até atingir a estabilidade. O sólido final foi separado do sobrenadante por filtração, lavado com água deionizada e depois seco em estufa.

Figura 17 - À esquerda: modelo de autoclave utilizado nas sínteses das peneiras moleculares MCM-41, à direita: (a) frasco em teflon, (b) proteção de aço inoxidável.



A Figura 18 apresenta o diagrama das sínteses das peneiras moleculares MCM-41 método convencional (sílica aerosil) e método alternativo (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana).

Figura 18 - Diagrama das sínteses das peneiras moleculares MCM-41, método convencional (sílica aerossil) e método alternativo (argila chocolate B, cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana).



3.4 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES Co/MCM-41 e Co/Ru/MCM-41

Para o preparo dos catalisadores foi utilizado como suporte a peneira molecular sintetizada utilizando método convencional (sílica aerosil – MCM-41 (SA)) e a peneira sintetizada pelo método alternativo (cinzas de casca de arroz – MCM-41 (CCA)).

A escolha do suporte levou em consideração os materiais que obtiveram as melhores propriedades estruturais e texturais das peneiras sintetizadas.

3.4.1 Impregnação do cobalto sobre o suporte MCM-41

A deposição do metal com percentual de 20 % de cobalto sobre o suporte MCM-41(SA) e MCM-41(CCA), baseado em Rodrigues *et al*, 2012, foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1 mol.L⁻¹ de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a 95 °C por 24 horas.

A Figura 19 apresenta o diagrama de preparação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).

Figura 19 - Diagrama da incorporação do cobalto sobre a peneira molecular MCM-41(SA) e MCM-41(CCA).



3.4.2. Tratamento térmico dos catalisadores Co/MCM-41

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 sistema que foi utilizado para a calcinação dos catalisadores neste trabalho está representado na Figura 20, o qual consiste de um forno acoplado a um controlador de temperatura, contendo um reator com placa porosa onde é possível admissão de gases sobre a amostra a ser calcinada.

Figura 20 - Sistema utilizado para a calcinação dos catalisadores.

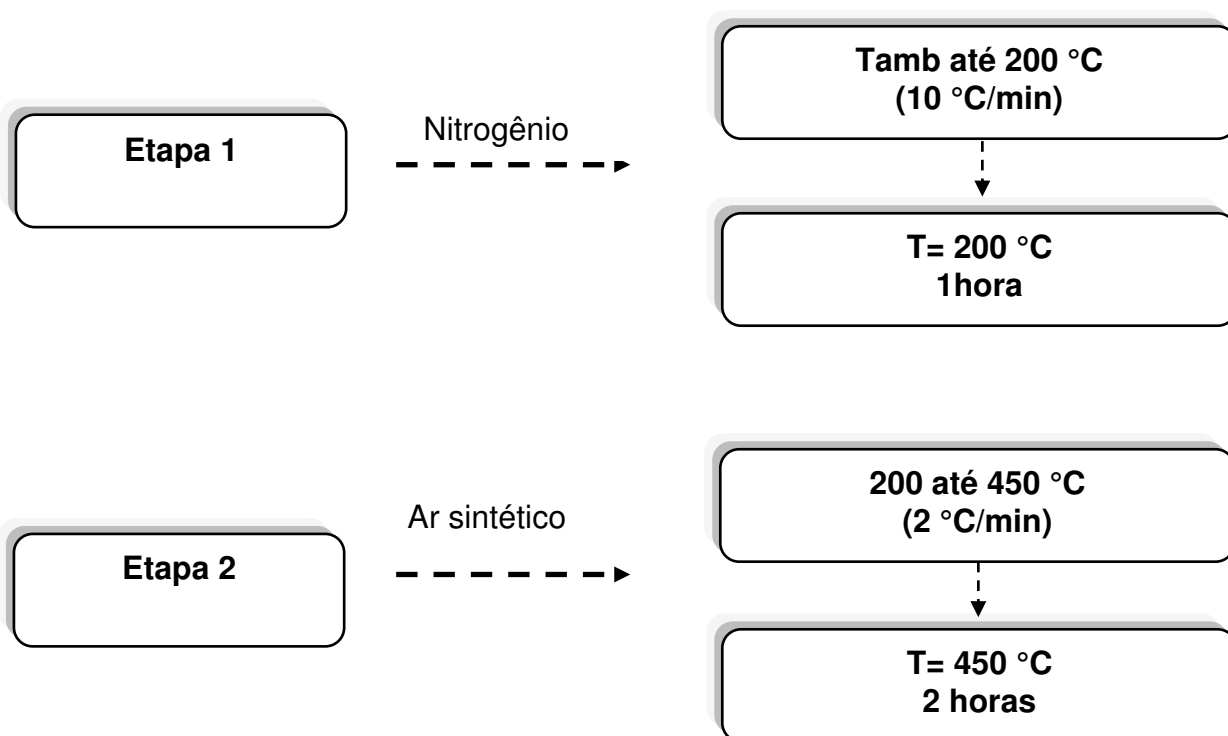


O processo de calcinação envolveu duas etapas. A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100mL/gcat.min, da

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. Os catalisadores preparados foram denominados de Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).

O diagrama (Figura 21) representa as etapas de calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).

Figura 21 - Diagrama das etapas de calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).

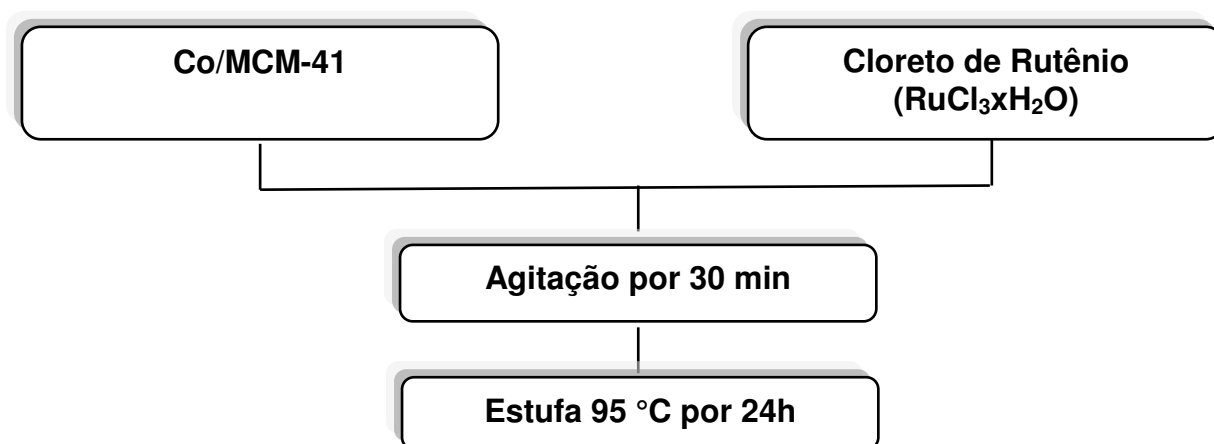


3.4.3 Co-impregnação do rutênio sobre os catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).

A deposição do rutênio com percentual de 0,5 % sobre os catalisadores Co/MCM-41(SA) e Co/MCM-41(CCA) foram realizadas por meio de co-impregnação

úmida, empregando-se uma solução aquosa de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 24 horas. O diagrama da co-impregnação do rutênio está representado na Figura 22.

Figura 22 - Diagrama da co-impregnação do rutênio sobre os catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/MCM-41 (CCA).



3.4.4 Tratamento térmico do catalisador Co/Ru/MCM-41

Após a co-impregnação dos catalisadores Co/MCM-41(SA) e Co/MCM-41(CCA) com o promotor cloreto de rutênio ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), estes foram submetidos a um processo de calcinação, semelhante ao processo de calcinação utilizado nos catalisadores Co/MCM-41(SA) e Co/MCM-41(CCA) descrito anteriormente. Os catalisadores obtidos foram denominados de catalisadores Co/Ru/MCM-41(SA) e Co/Ru/MCM-41(CCA).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência e Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu.

3.5.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi empregada para a identificação das fases formadas das amostras sintetizadas.

Para uma estrutura hexagonal ($\alpha = \beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$) o espaçamento interplanar $d_{(h,k,l)}$ é expresso da seguinte forma:

$$\frac{1}{d_{(h,k,l)}^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{equação 10})$$

Em que a_0 é o parâmetro de cela unitária; h , k e l são os índices de Miller de uma dada reflexão e $d_{(h,k,l)}$ é a distância interplanar correspondente.

Portanto, conhecendo-se o espaçamento interplanar e as reflexões a partir dos difratogramas, pode-se determinar o parâmetro de cela unitária a_0 (equação 11). No caso particular da reflexão (1 0 0), a equação anterior é reduzida a seguinte forma:

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \quad (\text{equação 11})$$

$$\lambda = 2.d.\text{sen}(\theta) \quad (\text{equação 12})$$

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ para a radiação Cu K α .

Utilizou um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 e tempo por passo de 0,60 segundos, com velocidade de varredura de 2° por minuto, com ângulo 2 θ variando de 1,5° à 10°. Para os catalisadores a variação 2 θ se deu de 20° a 80°. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) pertencente à Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.3 Adsorção Física de N₂

A Adsorção Física de N₂ a -196°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 °C foi utilizado um aparelho ASAP 2020 da

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

3.5.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A técnica Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é usada para identificar as bandas características dos grupos funcionais presentes nos materiais, podendo utilizar a faixa de varredura de baixo, médio e alto comprimento. Na obtenção do infravermelho foi utilizado o Equipamento Spectrum 400 da Perkin Elmer. A análise foi realizada no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO pertencente a Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

3.5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é utilizada como caracterização física morfológica da peneira molecular MCM-41. As amostras em forma de pó são recobertas com uma fina camada de ouro, decorrente da grande condutividade de elétrons desse metal, por um metalizador, fixado em um porta-amostra de alumina por uma fita adesivo de carbono. As micrografias para realização de estudos morfológicos e microestruturais das amostras são obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura SHIMADZU, SS-550 Seperscan. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização das fontes alternativas de sílica, das peneiras moleculares MCM-41 obtidas através dos métodos convencional e alternativo e dos catalisadores à base de cobalto promovido com rutênio.

4.1. PARTE I: FONTES ALTERNATIVAS DE SÍLICA

4.1.1 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Os resultados de análise química (FRX-ED) são mostrados na Tabela 8, que apresenta a composição química com valores em percentuais dos componentes presentes nas fontes alternativas de sílica, antes e após tratamento químico e térmico.

Tabela 8 - Composição química das amostras argila chocolate B “in natura”, argila chocolate B ativada quimicamente, cinza de bagaço de cana-de-açúcar e cinza casca de arroz ativadas quimicamente e termicamente.

Amostra	Percentual (%)						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Outros
Argila Chocolate B “in natura”	69,4	14,9	1,6	9,1	2,0	1,7	1,3
Argila Chocolate B (ativada quimicamente)	95,7	1,4	2,1	1,0	-	-	0,6
Cinzas de Bagaço de Cana (ativada quimicamente e termicamente)	93,1	3,4	2,0	0,5	-	-	1,0
Cinzas de Casca de Arroz (ativada quimicamente e termicamente)	96,6	-	1,9	0,5	-	-	1

Analisando os resultados da Tabela 8, observa-se que a argila Chocolate B “in natura” apresenta uma maior quantidade de óxido de silício (SiO₂) e de óxido de alumínio se comparado aos outros componentes, totalizando um percentual de 84,3%. A argila também possui um teor apreciável de óxido de ferro (9,1 %) na forma de óxido de ferro III (Fe₂O₃). Já os óxidos de cálcio e magnésio existem na argila em percentuais inferiores a 2 %, e após a ativação ácida, estes óxidos foram totalmente eliminados. Os óxidos de silício, alumínio e ferro são provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, (SOUZA SANTOS, 1992), após a ativação ácida foi eliminada uma alta quantidade de alumínio e ferro, alcançado o objetivo de obter elevada quantidade de sílica na amostra.

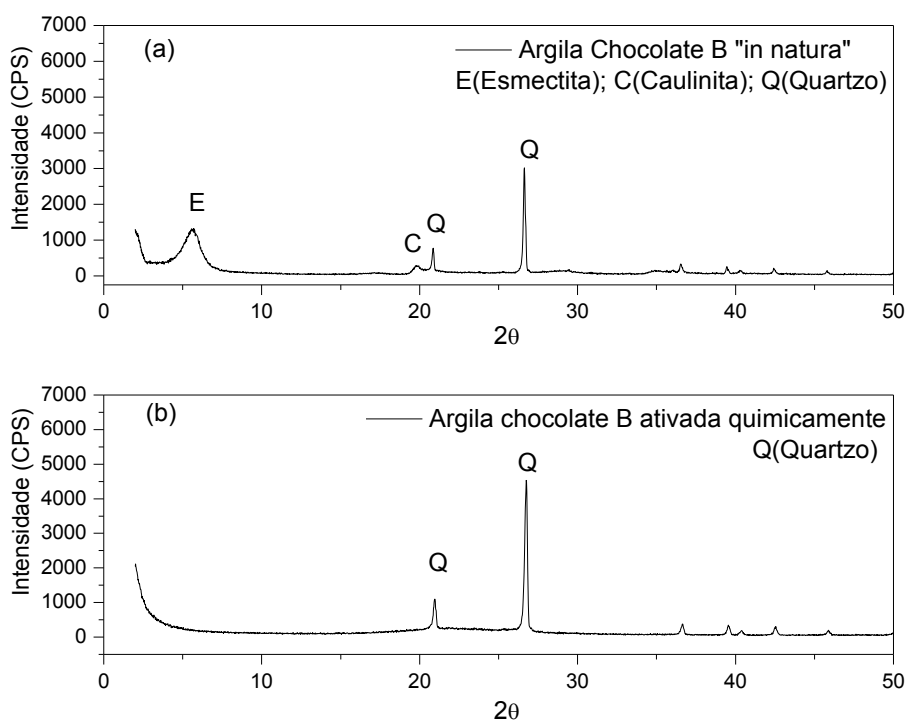
Baseado nos resultados de análise química (Tabela 8), verificou-se que a sílica (SiO₂) é o composto predominante das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar ativada (93,1 %) e das cinzas de casca de arroz ativada (96,6 %). A predominância da sílica de acordo com Cordeiro *et al.* (2008) se deve provavelmente ao silício adsorvido do solo pelas raízes da cana-de-açúcar e do arroz na forma de ácido monossilícico (H₄SiO₄). As cinzas do bagaço de cana-de-açúcar ativada obteve alto teor de impurezas comparando com as cinzas de casca de arroz ativada, sendo 3,4% de Al₂O₃.

Deste modo com o elevado teor de sílica, tanto da argila Chocolate B ativada quanto da cinza da casca de arroz ativada e cinzas de bagaço de cana-de-açúcar ativada, é possível utiliza-lás como fonte de sílica na preparação da peneira molecular do tipo MCM-41.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados obtidos a partir das análises de difração de raios X das fontes alternativas de sílica: argila chocolate B “in natura”, argila chocolate B ativada quimicamente, cinzas de bagaço de cana e cinzas de casca de arroz, estão representados nas Figuras 23, 24 e 25.

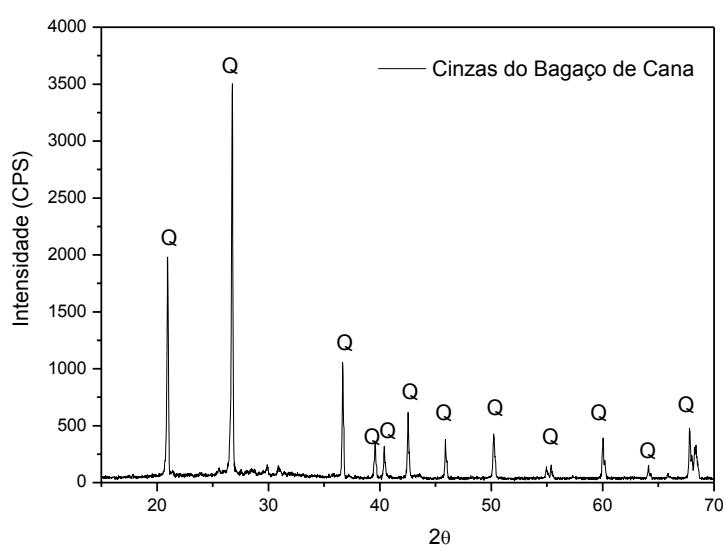
Figura 23 - Difratoograma da Argila Chocolate B (a) “in natura” e (b) ativada quimicamente.



O difratograma de raios X da argila Chocolate B “in natura” (Figura 23 a) apresentou os picos característicos de uma argila esmectítica (pico correspondente à distância interplanar (d_{001}) de 1,56 nm), tendo como principais argilominerais a própria esmectita, e ainda a caulinita e quartzo, cujas distâncias interplanares são caulinita ($d= 0,45$ nm) e quartzo ($d= 0,43$ nm e $d= 0,34$ nm) (SOUZA SANTOS, 1992; GOMES, 1988).

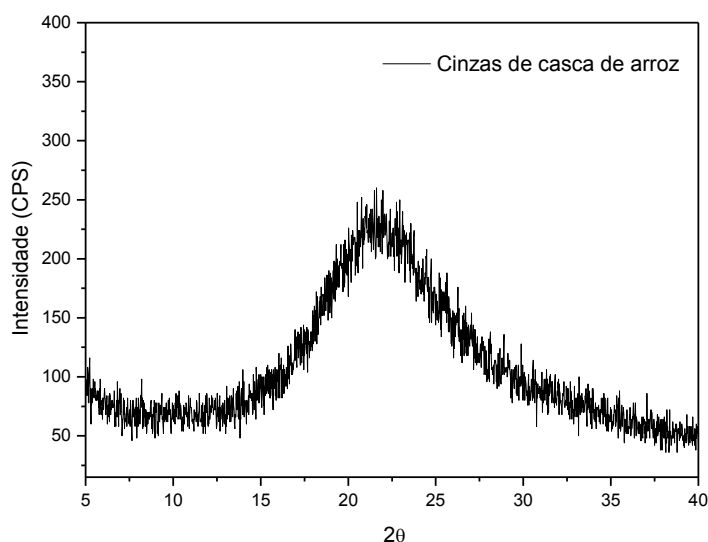
A ausência dos picos característicos da argila do tipo esmectíticos, na argila ativada quimicamente com HCl (Figura 23 b), indica que o tratamento provocou danos substanciais nas camadas octaédricas dos argilominerais. Este fato confirma que houve influência do tratamento ácido (na condição em que foi realizada) sobre as propriedades estruturais da argila Chocolate B. Estes resultados obtidos pelas análises de DRX corroboram com os resultados obtidos pelo FRX-ED, sabendo que os óxidos de silício, alumínio e ferro são provenientes da presença dos argilominerais quartzo, caulinita e esmectita, e que após a ativação química foi eliminada uma alta quantidade de óxido de alumínio e óxido de ferro. Foi observado (Figura 23 b) na argila chocolate B ativada a ausência dos picos correspondentes a caulinita e esmectita.

Figura 24 - Difratograma das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.



O difratograma das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar apresentado na Figura 24 mostra a presença de picos que são atribuídos às fases cristalinas de quartzo. A análise do DRX não aponta para presença de sílica em estado amorfo. A fase cristalina do quartzo foi identificada com o auxílio da biblioteca ICDD – JCPDS (*International Centre of Powder Diffracton Standarts*) pela ficha cristalográfica que encontra-se no ANEXO A.

Figura 25 - Difratograma das cinzas de casca de arroz.



Pelo difratograma apresentado na Figura 25 observa-se um pico alargado na região entre 15 e 30° em 2θ , correspondente a presença de sílica amorfa, indicando que a sílica derivada da casca de arroz não tem estrutura cristalina. Este comportamento está relacionado as condições em que foi realizado o tratamento térmico da casca de arroz (600 °C/4horas), segundo Ugheoke & Mamat (2012) a queima da casca de arroz a baixa temperatura (400 – 700 °C) ocorre apenas a formação de sílica amorfa, e a queima da casca de arroz a alta temperatura (900 - 1000 °C) além da fase amorfa ocorre a formação de sílica na fase cristalina, na forma de cristobalita e vestígios de tridimita .

4.2. PARTE II: PENEIRA MOLECULAR MCM-41

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados de difração de raios X das amostras MCM-41 (SA), MCM-41 (ABC), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) são apresentados nas Figuras 26, 27, 28 e 29.

Figura 26 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com Sílica Aerosil.

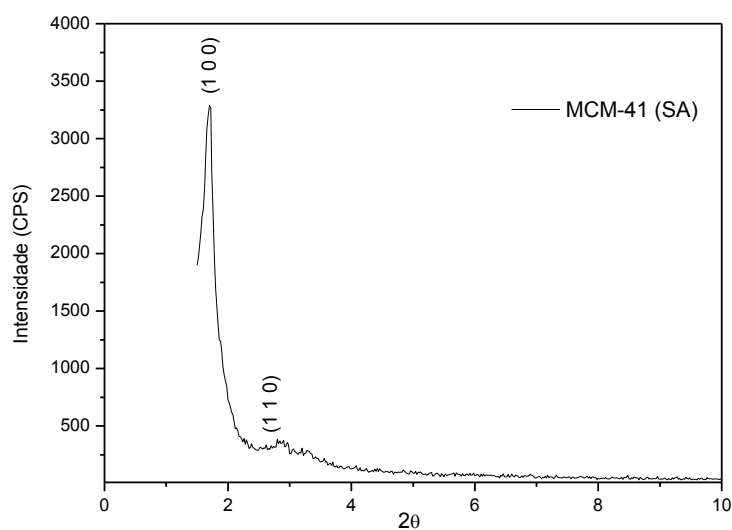


Figura 27 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com argila chocolate B ativada.

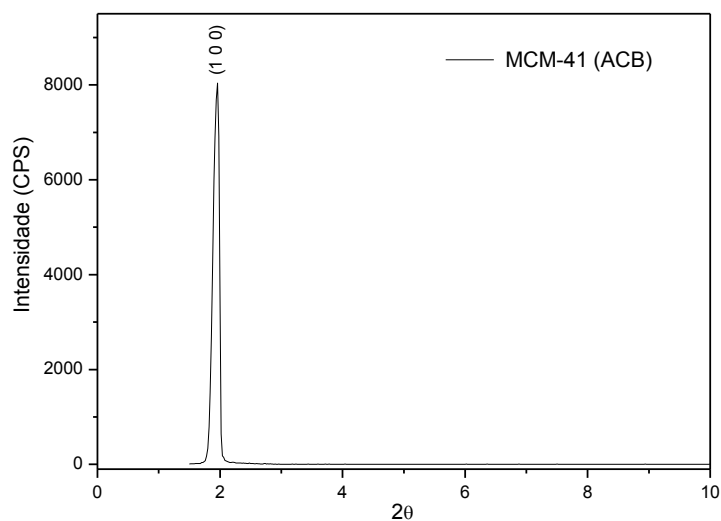


Figura 28 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar.

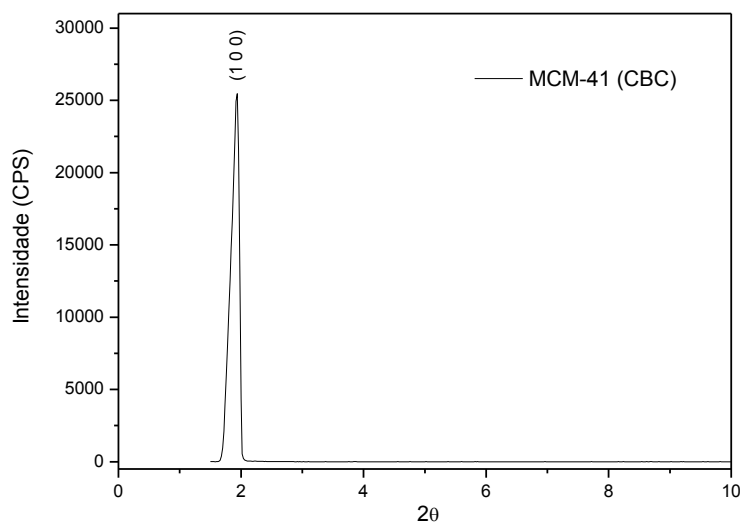
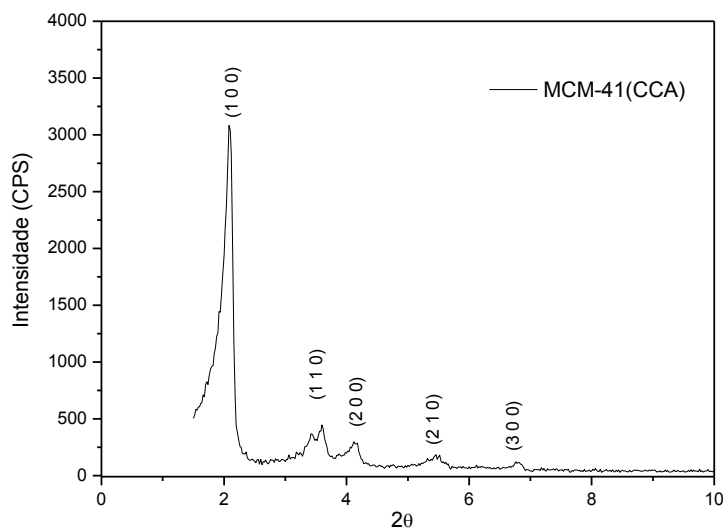


Figura 29 - Difratoograma da amostra MCM-41 sintetizada com cinzas de casca de arroz.



A obtenção das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41, pode ser confirmada pelos difratogramas de raios X, apresentados nas Figuras 26, 27, 28 e 29. Para todas as amostras os difratogramas mostraram reflexões correspondentes ao plano de Miller (1 0 0) (YANG *et al.*, 2010; LIOU, 2011) devido aos tubos de sílica organizados na forma hexagonal formando um arranjo ordenado.

Segundo Beck *et al.* (1992), o difratograma padrão da MCM-41 apresenta de três a cinco picos de reflexão dos planos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0). A presença de um único pico de reflexão do plano (1 0 0) já evidencia a formação da estrutura mesoporosa. No entanto, a presença dos cinco picos fornece a obtenção de um material de alta qualidade e de estrutura bem definida de mesoporos.

As reflexões correspondentes aos planos de Miller (h k l) (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0) não foram observados nas amostras MCM-41(ACB) e MCM-41(CBC) (Figuras 27 e 28), este fato pode ter ocorrido devido o pico de maior intensidade (1 0 0) ter mascarado os demais picos. Em contra partida a amostra MCM-41(SA) (Figura 26) além do pico (1 0 0) também apresentou o plano de miller (1 1 0) e a peneira MCM-41 (CCA) (Figura 29) apresentou os planos de miller (1 1 0), (2 0 0), (2 1 0) e (3 0 0), no entanto o pico correspondente ao plano de miller (1 0 0) dessas duas amostras apresentou baixa intensidade. A partir destes resultados, observa-se que a peneira MCM-41 (CCA) apresentou melhor organização estrutural quando comparado às outras peneiras sintetizadas.

Uma característica da MCM-41 é a inexistência de picos correspondentes a planos com índices de Miller $l \neq 0$, o que indica que não há ordenamento a longa distância na direção do eixo dos canais. Stucky *et al* (1997) afirmam que o crescimento da fase de um ordenamento hexagonal, além de diminuir a tensão superficial de sistema em construção, é governado pelas interações entre as paredes inorgânicas do cilindro micela-silicato na última etapa de envelhecimento, gerando um sistema bem organizado e termodinamicamente estável.

O parâmetro do arranjo hexagonal (a_0) para as amostras foi calculado pela equação (11). Esse parâmetro é determinado com base na reflexão do plano (1 0 0) que é o pico mais intenso do material mesoporoso MCM-41, onde o espaço interplanar d_{100} foi obtido a partir da equação de Bragg (equação 12), descrita anteriormente.

Os valores obtidos do espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras MCM-41(SA), MCM-41(ACB), MCM-41(CBC) e MCM-41(CCA) são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 - Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 das amostras sintetizadas.

Amostra	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
MCM-41 (SA)	1,67°	5,3	6,1
MCM-41 (ACB)	1,96°	4,5	5,2
MCM-41 (CBC)	1,88°	4,6	5,4
MCM-41 (CCA)	2,08°	4,2	4,9

Com base nos valores apresentados na Tabela 9 foi observado que a peneira molecular sintetizada com fonte de sílica convencional MCM-41(SA) apresentou maiores valores de espaço interplanar d_{100} e parâmetro de cela unitária a_0 .

A peneira molecular MCM-41(SA) obteve um valor de parâmetro de cela unitária a_0 de aproximadamente 6,1 nm, para as amostras sintetizadas com fontes alternativas foram obtidos os seguintes valores para o parâmetro de cela unitária a_0 : MCM-41 (ACB) $a_0 = 5,2$ nm, MCM-41 (CBC) $a_0 = 5,4$ nm e MCM-41(CCA) $a_0 = 4,9$ nm. Gaydhankar *et al.* (2007) explica que às condições de síntese e ao tipo e qualidade dos reagentes empregados podem influenciar no nos valores de d_{100} e a_0 obtidos.

4.2.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

A Tabela 10 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, das amostras (MCM-41 (SA), MCM-41 (ABC), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA)) sintetizadas e calcinadas.

Tabela 10 - Composição química das amostras (MCM-41 (SA), MCM-41 (ABC), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA)) sintetizadas e calcinadas.

Amostra	Percentual (%)				
	SiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Br	Outros
MCM-41 (SA) sintetizada	97,80	1,00	-	0,15	1,05
MCM-41 (SA) Calcinada	98,30	0,60	-	-	1,10
MCM-41 (ACB) sintetizada	97,60	1,60	0,10	0,20	0,50
MCM-41 (ACB) calcinada	97,90	1,40	0,04	-	0,66
MCM-41 (CBC) sintetizada	97,00	2,30	0,35	0,20	0,15
MCM-41 (CBC) calcinada	97,60	2,07	0,28	-	0,05
MCM-41 (CCA) sintetizada	95,00	2,50	0,10	1,60	0,80
MCM-41 (CCA) calcinada	96,70	1,40	0,06	-	1,84

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 10, que as peneiras moleculares MCM-41 sintetizadas apresentam alto teor de sílica (SiO₂) na faixa de 95,0 – 97,8 %. Dentre todas as peneiras preparadas, a peneira molecular MCM-41

sintetizada com sílica aerosil apresentou maior percentual de sílica (97,8 %), visto que a sílica aerosil é a mais pura dentre as sílicas utilizadas. Dentre as peneiras moleculares preparadas com fontes alternativas, a peneira molecular MCM-41 (ACB) sintetizada com argila chocolate B apresentou um maior percentual de sílica 97,6 % comparada as peneiras moleculares MCM-41(CBC) e MCM-41 (CCA) que apresentaram teores de 97,0 % e 95,0 %.

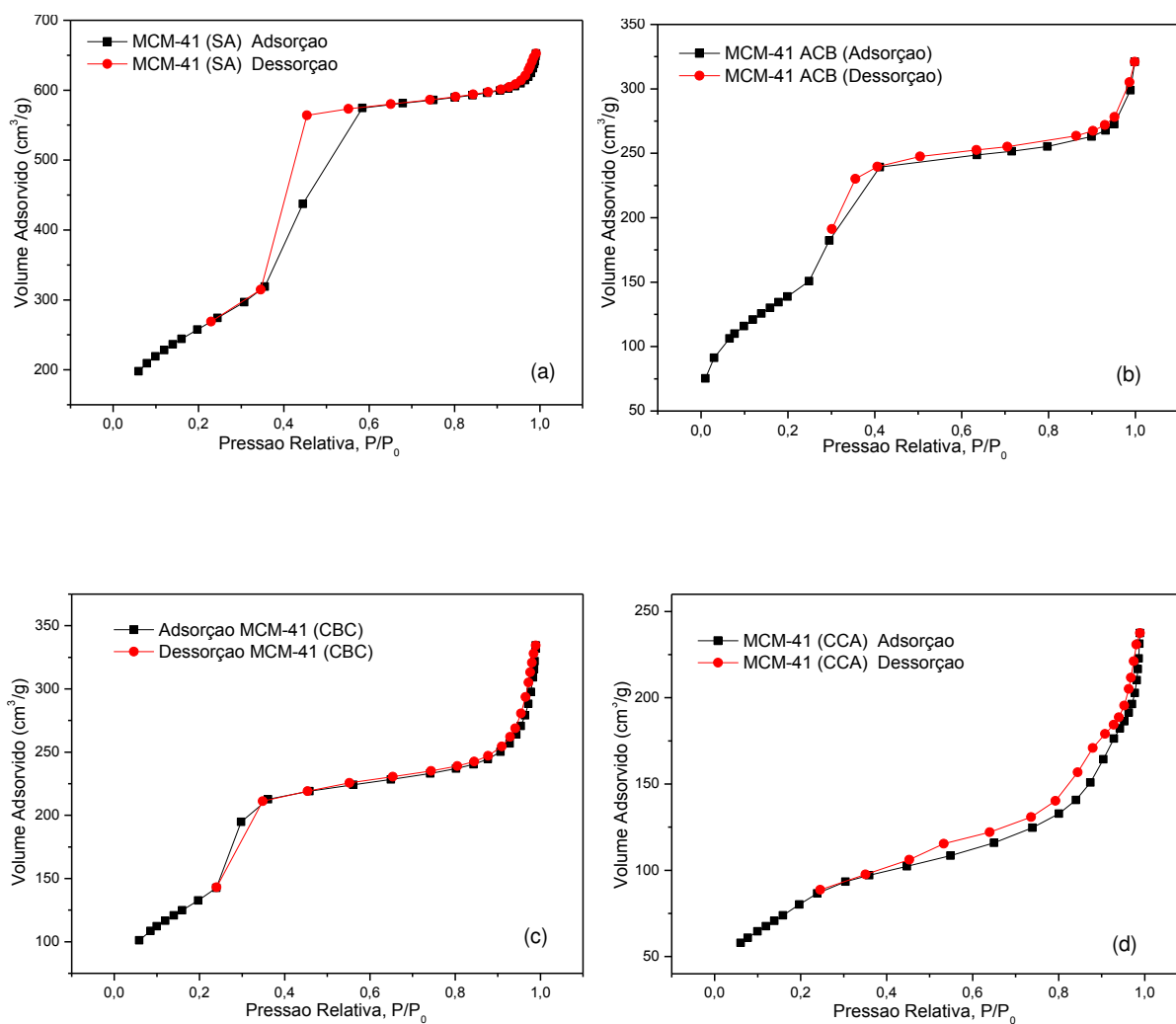
Observa-se que as peneiras moleculares MCM-41 sintetizadas apresentaram bromo na faixa de 0,15 – 1,60 % devido a presença do direcionador orgânico (Brometo Cetiltrimetilamônio (CTMABr)) para formação da estrutura mesoporosa, em sua composição química. Verificou-se que após o processo de calcinação o bromo desapareceu das estruturas evidenciando a remoção do direcionador.

Os óxidos com teores inferiores a 1 % na composição das peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) são considerados impurezas. Os percentuais de óxido de ferro presentes na composição química reduziram após a calcinação, resultando em materiais mais puros.

4.2.3 Adsorção Física de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente das peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA) são apresentadas nas Figuras 30 (a, b, c, d).

Figura 30- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C das Peneiras Moleculares : (a) MCM-41 (SA), (b) MCM-41 (ACB), (c) MCM-41 (CBC), (d) MCM-41 (CCA).



As peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) apresentaram isotermas do tipo IV, típico de materiais mesoporosos

Figuras 30 (a, b, c, d) entretanto, verificou-se na Figura 30c ausência da histerese, o que leva a classificar o material como isoterma do tipo IVc conforme descrito em Rouquerol *et al.* (1999).

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ da MCM-41, segundo a IUPAC, são isotermas do tipo IV, que são típicas de materiais mesoporosos em que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias (P/P_0 na faixa de 0,25-0,50) associada à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas (BRANTON *et al.*, 1996).

Em materiais mesoporosos, especialmente na MCM-41 a presença da histerese nas análises texturais destes materiais, por meio de isotermas de adsorção de nitrogênio, apresenta relação direta com o diâmetro de poro (MAKOWSKI *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2002). Sonwane & Ludovice (2005) relatam várias hipóteses para a ausência da histerese nas isotermas de adsorção na MCM-41, e dentre estas destacam-se o formato do menisco do nitrogênio adsorvido durante o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio, a heterogeneidade das paredes da MCM-41, a estabilidade mecânica do menisco do adsorvente, distribuição intrínseca do tamanho de poro. Todavia, todos estes fatores encontram-se relacionados com o diâmetro de poro crítico, ou seja, um valor mínimo em que a ausência da histerese será constatada.

A Tabela 11 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros e diâmetro de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA).

Tabela 11 - Análise textural das amostras MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA).

Amostra	^a S _{BET} (m ² /g)	^b d _p (nm)	^c V _p (cm ³ /g)	^d e(nm)
MCM-41 (SA)	938	4,0	1,10	2,1
MCM-41 (ACB)	508	3,0	0,43	2,2
MCM-41 (CBC)	483	4,2	0,60	1,2
MCM-41 (CCA)	349	4,0	0,30	1,0

^aS^{BET}: área calculada pelo método de BET; ^bd_p: Diâmetro de poro; ^cV_p: Volume total de poros; ^de: espessura da parede.

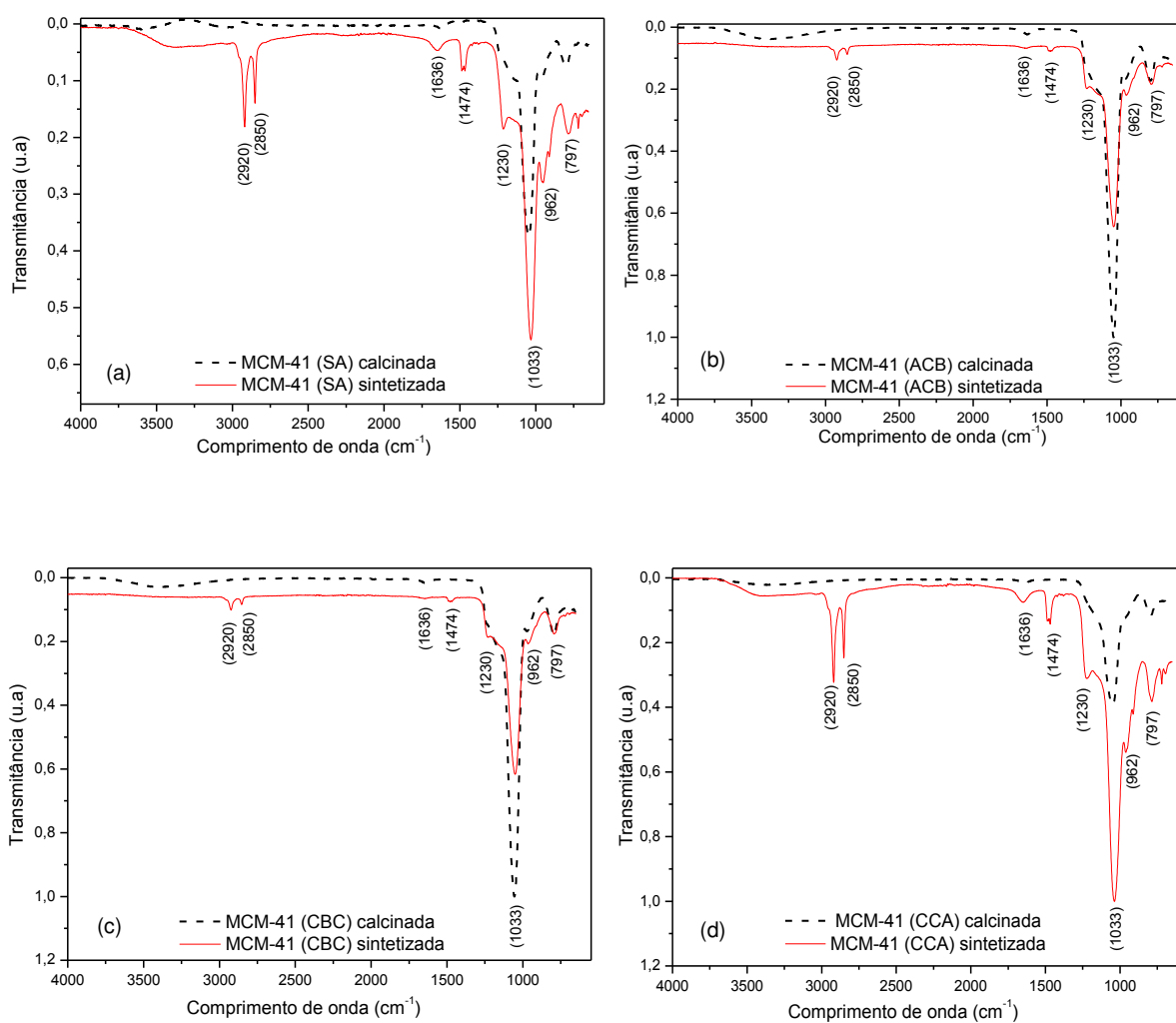
De acordo com os dados apresentados na Tabela 11 observa-se elevada área superficial específica e volume de poros para a amostra MCM-41(SA), no entanto as amostras sintetizadas com fontes alternativas MCM-41 (ABC), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) apresentaram valores inferiores. Este fato pode ser explicado devido às impurezas remanescentes (SO₃; Fe₂O₃) dos tratamentos ácidos realizados nas fontes de sílica (argila chocolate B, Cinzas de bagaço de cana e cinzas de casca de arroz) que passam a ocupar espaço na estrutura do material. Em relação às dimensões dos poros, os materiais são semelhantes, e estes estão de acordo com os materiais sintetizados pelos pesquisadores da *Mobil Oil Research and Development Co* (KRESGE *et al.* 1992.; BECK *et al.* 1992).

A diferença entre o parâmetro de rede a₀ e o diâmetro de poros (d_p) resulta na espessura das paredes (e) dos arranjos hexagonais dos poros, fator que pode interferir na estabilidade do material e na acessibilidade de outras moléculas. As peneiras moleculares MCM-41(SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) apresentaram valores de espessura de parede de 2,1; 2,2; 1,2 e 1,0 nm, respectivamente. Estes valores são responsáveis pela estabilidade hidrotérmica da MCM-41 e estão próximos ao encontrado na literatura (MELO *et al.*, 2010, CANO *et al.*, 2010).

4.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA) são apresentadas nas Figuras 31 a, b, c, d.

Figura 31 - Espectros das Peneiras Moleculares: (a) MCM-41 (SA), (b) MCM-41 (ACB), (c) MCM-41 (CBC), (d) MCM-41 (CCA).



Os espectros das peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA), Figuras 31(a, b, c, d), apresentam bandas na região de 500 - 4000 cm^{-1} , características das vibrações fundamentais dos grupos funcionais específicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 (KOH *et al.*, 1997).

Na região de 1000 a 1250 cm^{-1} há uma banda larga composta em duas outras bandas, uma principal em 1033 cm^{-1} , e a outra em 1230 cm^{-1} que fica menos resolvida correspondentes a estiramentos assimétricos da ligação Si-O. A banda em torno de 797 cm^{-1} refere-se ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si na rede, muito comuns em materiais do tipo silicatos e aluminosilicatos.

O espectro apresenta ainda uma banda de baixa intensidade a 962 cm^{-1} . Neste caso específico (peneira molecular MCM-41) apresenta esta banda devido ao elevado número de grupos silanóis em sua estrutura, sendo esta banda mais intensa quando há metais incorporados. De acordo com Camblor e colaboradores (CAMBLOR *et al.*, 1993), esta banda deve ser atribuída ao estiramento da ligação Si-OH.

Por se tratar de um material higroscópico (peneira molecular MCM-41), devido ao elevado número de grupamentos silanóis, os espectros no infravermelho de todas as amostras apresentam uma banda larga acima de 3000 cm^{-1} , região onde ocorre a absorção relativa ao grupo OH da água. A banda em aproximadamente 1636 cm^{-1} também pode ser causada pela presença de alguma umidade nas amostras.

Nos espectros das amostras não calcinadas, verifica-se a presença do direcionador, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), nas bandas vibracionais de 962, 1474, 2850 e 2920 cm^{-1} . A banda vibracional de 960 cm^{-1} foi observado o estiramento assimétrico da ligação $\text{CH}_3\text{-N}^+$ do agrupamento polar do CTMA^+ (KAYA *et al.*, 2010) esta banda coincide com a banda referente ao estiramento da ligação Si-OH, reportado anteriormente (CAMBLOR *et al.*, 1993). Em 1482 cm^{-1} refere-se às deformações do íon CTMA^+ , e as bandas 2850 cm^{-1} e 2920 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos entre C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (MONTES *et al.*, 1998; KAYA *et al.*, 2010).

Nos materiais calcinados as bandas 1474, 2850 e 2920 cm^{-1} desaparecem, indicando que o direcionador foi completamente removido. Quanto à banda

vibracional de 962 cm^{-1} constatou-se redução na intensidade desta após a calcinação, a qual é atribuída a remoção do direcionador CTMABr.

As bandas vibracionais observadas nos espectros das peneiras moleculares analisadas por FTIR estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm^{-1} dos materiais mesoporosos na forma não calcinada.

Ligações	Bandas vibracionais (cm^{-1})
CH ₃ -N assimétricos	962
Deformações CTMA ⁺	1490
Estiramentos -CH ₂	2850
Estiramentos -CH ₃	2920
Grupo -OH	3400; 1636
Si-O-Si assimétricos	1033; 1230
Si-O-Si simétricos	797; 962

4.2.5 Microscopia Elettrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC) e MCM-41 (CCA) são mostradas nas Figuras 32, 33, 34 e 35, ampliadas em 2000x e 5000x.

Figura 32 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (SA).

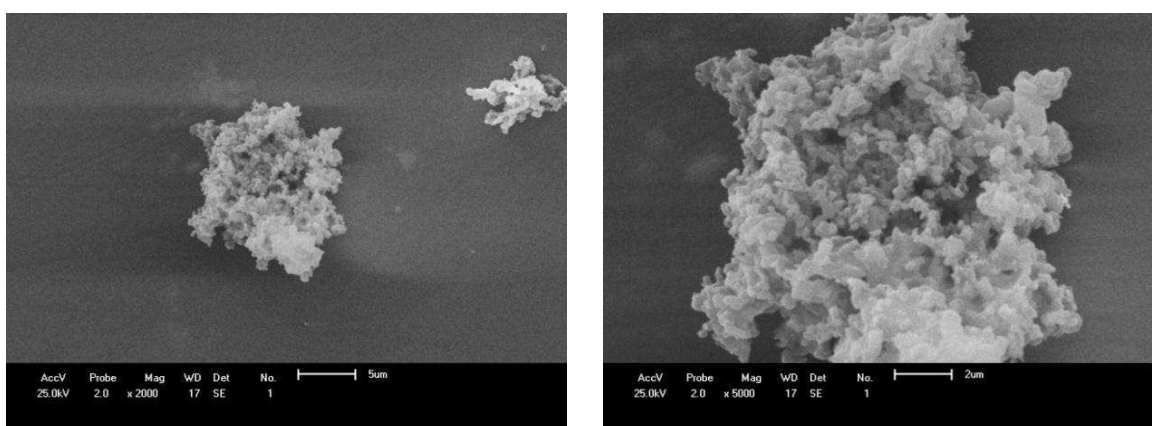


Figura 33 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (ABC).

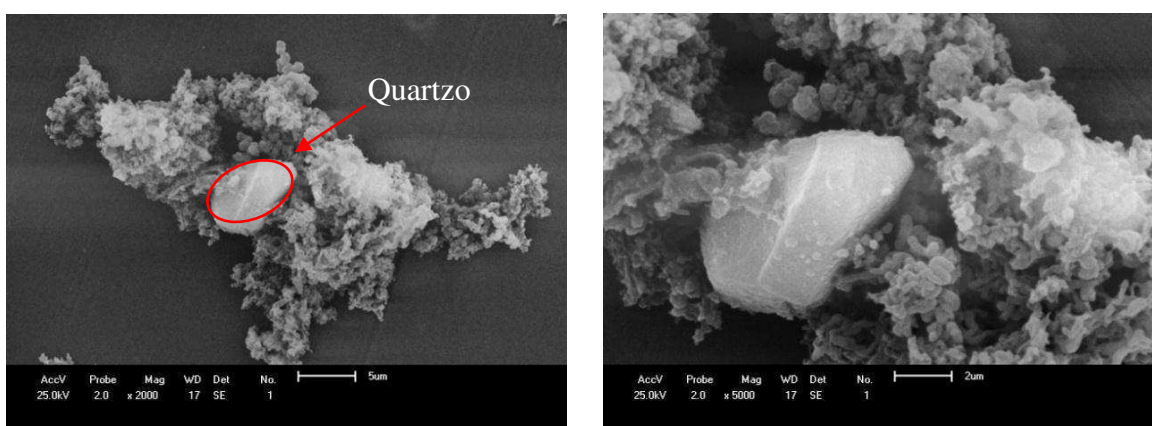


Figura 34 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (CBC).

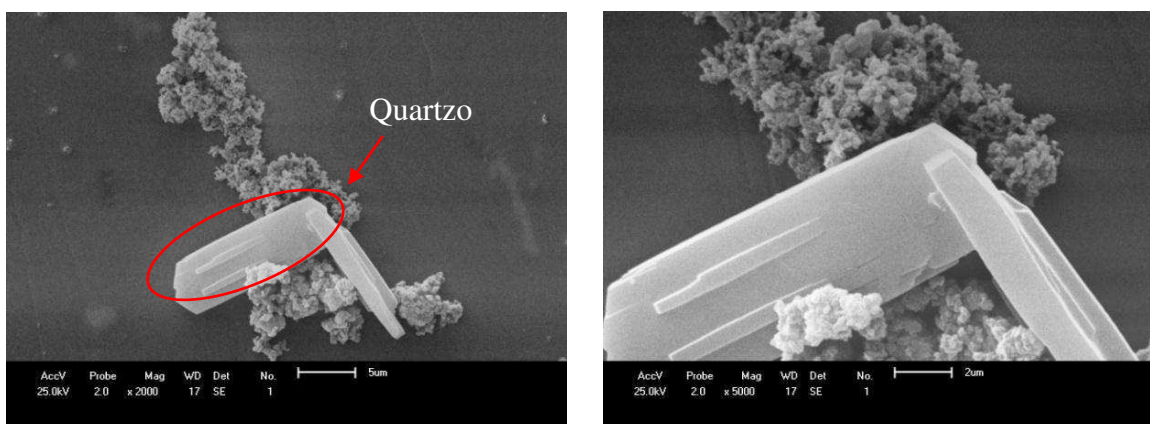
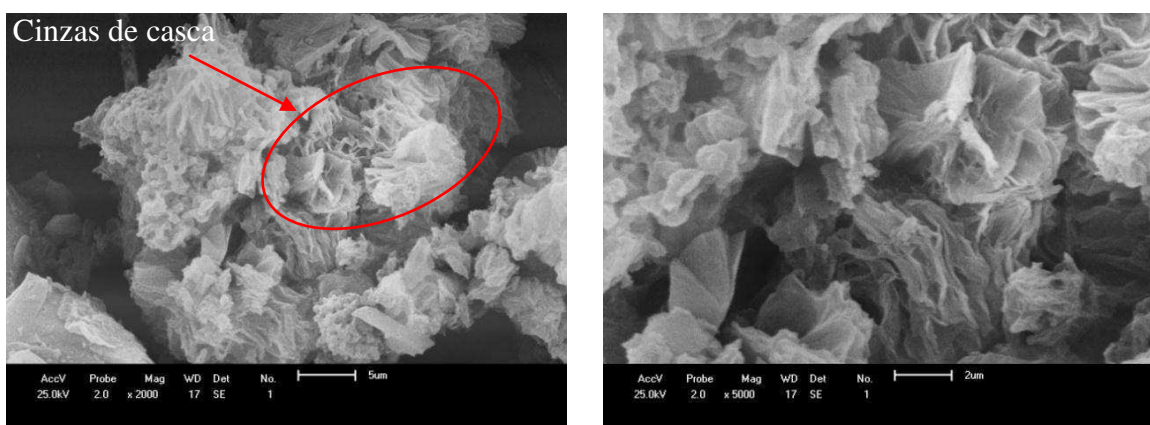


Figura 35 - Micrografias da peneira molecular MCM-41 (CCA).



Através das micrografias das peneiras moleculares MCM-41 (SA), MCM-41 (ACB), MCM-41 (CBC), MCM-41 (CCA) observa-se que os materiais apresentam morfologias similares, constituídas por aglomerados com forma esponjosa.

As peneiras moleculares MCM-41 (ACB) e (CBC) mostradas nas Figuras 33 e 34 apresentam partículas de quartzo que não reagiu para a formação da peneira molecular, este quartzo é proveniente da argila chocolate B e das cinzas de bagaço de cana-de-açúcar utilizadas como fonte alternativa de sílica. Na Figura 35 observa-se grande quantidade de cinzas de casca de arroz que não reagiu, este fato é observado pela morfologia do exoesqueleto fibroso, característico da epiderme interna da cinza da casca de arroz (JAMES *et al.*, 1985).

4.3 PARTE III: CATALISADORES

4.3.1 Difração de Raios X

As Figuras 36 e 37 apresentam os difratogramas de raios X a baixo e alto ângulo, dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação.

Figura 36 - Difratogramas dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/Ru/MCM-41 (SA), após o processo de impregnação e calcinação (a) 2θ - 1,5 a 10°; (b) 2θ - 20 a 80°.

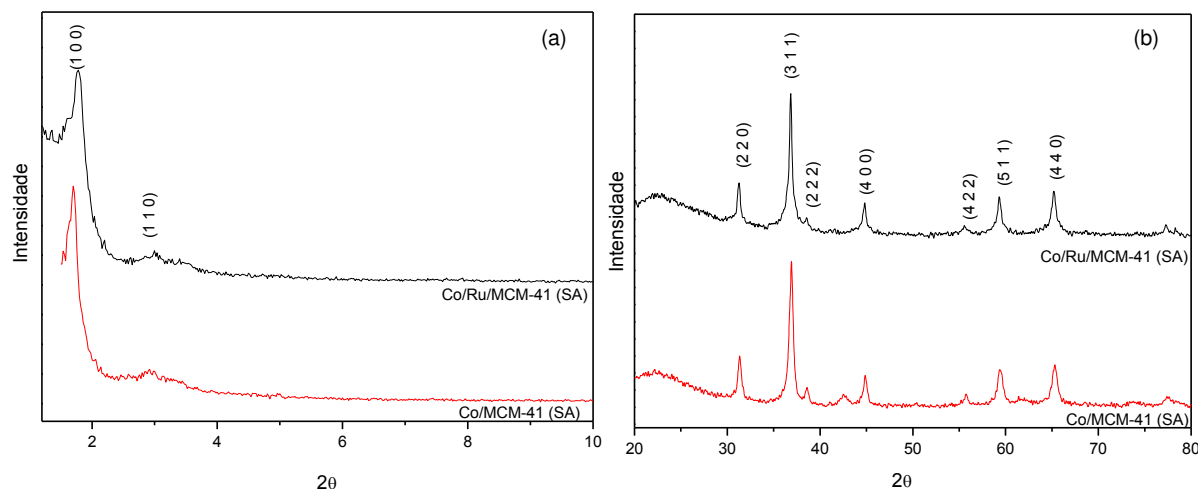
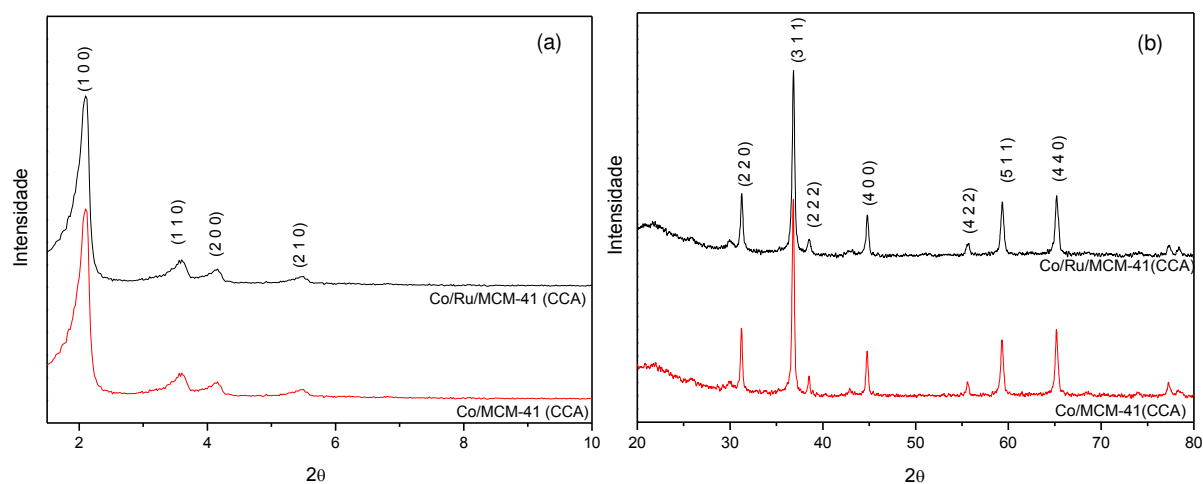


Figura 37 - Difratogramas dos catalisadores Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação (a) 2θ - 1,5 a 10°; (b) 2θ - 20 a 80°.



Através dos difratogramas a baixo ângulo, Figuras 36(a) e 37(a), observa-se que os catalisadores sintetizados com sílica aerosil e com cinzas de casca de arroz apresentaram o pico principal de difração referente ao plano cristalino, cujo índice de Miller é (1 0 0), indicando que não houve mudanças significativas na estrutura mesoporosa da peneira molecular MCM-41, após o processo de impregnação e calcinação para os catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

Ao comparar os difratogramas dos catalisadores Co/MCM-41 (SA) e Co/Ru/MCM-41 (SA) (Figura 36 a) com o difratograma da peneira molecular MCM-41 (SA) (Figura 26), observa-se que houve pequenas mudanças no perfil de difração de raios X, tais como um pequeno deslocamento no ângulo 2θ do plano (1 0 0) e uma diminuição na intensidade do pico de reflexão do plano (1 1 0).

Já para os catalisadores Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) (Figura 37 a) quando comparados com a peneira molecular MCM-41 (CCA) (Figura 29) apenas o último pico referente ao plano (3 0 0) não foi mantido após a calcinação do material impregnado. A presença dos outros picos (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0) e (2 1 0) indica que a estrutura hexagonal e ordenação dos poros foram mantida.

As Figuras 36 (b) e 37 (b) apresentam os difratogramas a alto ângulo dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), de acordo com esses resultados observa-se a formação do óxido de cobalto evidenciada pela comparação dos padrões de reflexão obtidos com as cartas cristalográficas para Co_3O_4 (JCPDS:76-1802, ANEXO B). A fase do óxido de cobalto é detectada principalmente pela presença dos picos em valores de 2θ iguais a $31,3^\circ$; $36,9^\circ$; $44,9^\circ$; $55,6^\circ$; $59,4^\circ$; $65,2^\circ$, referentes aos planos de reflexão: (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) indicando que o sólido Co_3O_4 cristalizou-se no sistema cúbico de face centrada com estrutura de espinélio (ZHAO *et al.*, 2015).

Os picos com valores 2θ iguais a $28,0^\circ$, $35,1^\circ$ e $54,3^\circ$ correspondentes ao óxido de Rutênio (RuO_2) como descrito em (PANPRANOT *et al.*, 2002; QIANG *et al.*, 2011, MOSAYEBI & HAGHTALAB, 2015), não foram observados devido a pequena quantidade de rutênio impregnado na peneira molecular MCM-41.

A presença da ampla banda com 2θ de 20 à 30° é referente ao óxido de silício (SiO_2) amorfo presente na parede da MCM-41 (MARTÍN-ARANDA & CEJKA, 2010).

A Tabela 13 apresenta os valores dos ângulos 2θ , suas respectivas distâncias interplanares no plano (h k l) ($d_{(hkl)}$) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) para os catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação.

Tabela 13 - Espaço interplanar d_{100} e o parâmetro de cela unitária a_0 dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), após o processo de impregnação e calcinação.

Amostra	2θ	d_{100} (nm)	a_0 (nm)
Co/MCM-41 (SA)	1,71°	5,1	5,9
Co/Ru/MCM-41 (SA)	1,75°	5,0	5,8
Co/MCM-41 (CCA)	2,10°	4,2	4,8
Co/Ru/MCM-41 (CCA)	2,10°	4,2	4,8

Analisando os dados dos parâmetros mesoporosos a_0 dos suportes MCM-41 (SA) e MCM-41 (CCA) apresentados na Tabela 9 e comparando com os dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) da Tabela 13, pode-se notar que em todos os casos houve um decréscimo no valor de a_0 . Sabendo-se que o valor de a_0 representa a soma do diâmetro do poro e a espessura da parede de sílica, este decréscimo pode ter ocorrido provavelmente devido à deposição de óxido de cobalto no interior dos poros (LIMA, 2011).

4.3.2 Análise Química por Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED)

Os resultados das composições químicas, na forma de óxidos, dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) após o processo de impregnação e calcinação estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 - Composição química dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

Amostra	Percentual (%)				
	SiO ₂	Co ₂ O ₃	Na ₂ O	Br	Outros
Co/MCM-41 (SA)	67,59	32,36	-	-	0,49
Co/Ru/MCM-41 (SA)	70,77	29,08	-	-	0,15
Co/MCM-41 (CCA)	69,45	27,37	1,75	1,15	0,27
Co/Ru/MCM-41 (CCA)	67,54	28,88	2,05	1,34	0,18

De acordo com os resultados obtidos pela análise química dos catalisadores, observa-se alto teor de sílica (SiO₂) na faixa de 67,54 – 70,77 %, relativo ao suporte MCM-41 utilizado, e alto teor de óxido de cobalto (Co₂O₃) na faixa de 27,37 – 32,36% oriundo do Nitrato de Cobalto (Co(NO₃)₂.6H₂O), que após calcinação foi reduzido a óxido de cobalto. Componentes com baixo percentual presentes nos catalisadores (Na₂O, Br, entre outros) são impurezas provenientes das peneiras moleculares utilizadas como suporte, e/ou dos reagentes utilizados na preparação dos catalisadores.

Não foi possível identificar a presença do óxido de rutênio (RuO₂) nos catalisadores Co/Ru/MCM-41 (SA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA). Este fato é devido a limitação para leitura de alguns metais do equipamento utilizado na análise de composição química, dentre eles o rutênio.

Na Tabela 15 são apresentados os valores dos percentuais de cobalto calculados pela estequiometria, obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) na forma de elemento.

Tabela 15 - Valores dos percentuais de cobalto obtidos após o processo de impregnação e calcinação dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

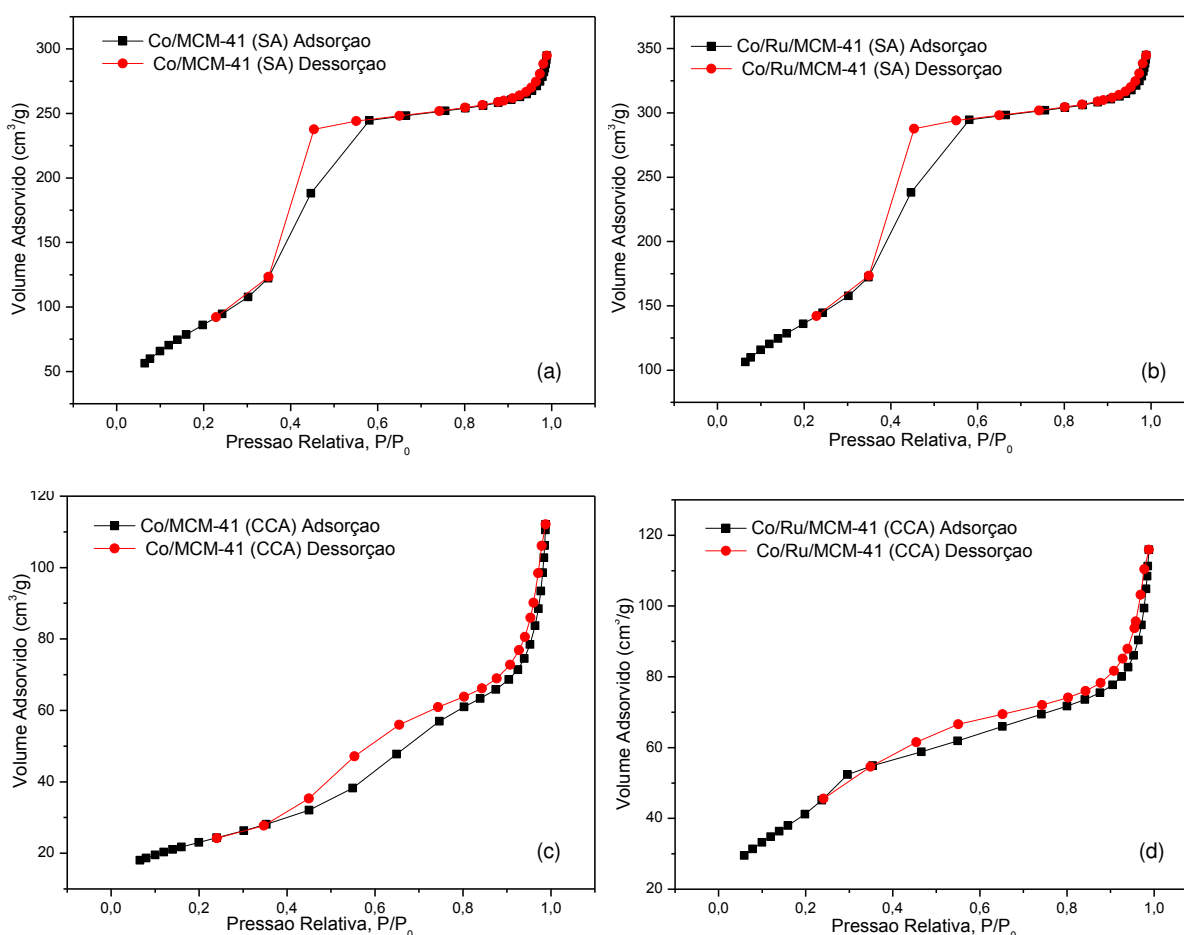
Amostra	Percentual (%) Co
Co/MCM-41 (SA)	22,90
Co/Ru/MCM-41 (SA)	20,66
Co/MCM-41 (CCA)	19,44
Co/Ru/MCM-41 (CCA)	20,52

Os teores de cobalto obtido por FRX-ED foram satisfatórios quando comparados ao teor nominal (20 %), indicando que os procedimentos utilizados para inserção de cobalto nos catalisadores foram adequados no sentido de evitar perdas do metal por processos como, impregnação ou por erros de pesagem do nitrato de cobalto (higroscópico), utilizado para obtenção do material impregnado.

4.3.3 Adsorção Física de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C referente dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) são apresentadas nas Figuras 38 (a, b, c, d).

Figura 38- Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196 °C dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA)



As isotermas de adsorção dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA), apresentam isotermas características de materiais mesoporosos com ciclos de adsorção em multicamada (GREGG & SING, 1982), indicando que os catalisadores não passaram por

modificações texturais significativas a ponto de modificar sua estrutura mesoporosa apresentando isotermas do tipo IV.

Foram observadas três regiões distintas, a baixas pressões relativas, em que a adsorção monocamada-multicamada de nitrogênio ocorre sobre as paredes dos poros, em seguida a pressões intermediárias é observada a formação de um ponto de inflexão em P/P_0 igual a 0,3, em que uma pequena variação de pressão resulta em um abrupto aumento da quantidade de nitrogênio adsorvido, isso acontece devido à condensação capilar (STORCK *et al.*, 1998). Após o nitrogênio no estado líquido ter preenchido todos os mesoporos primários, inicia-se a terceira região, em que a inclinação da curva diminui tendendo a horizontal, que está relacionado com a adsorção em multicamadas na superfície externa do sólido (BIZ & OCCELLI, 1998). Em pressões relativas superiores a 0,9, as curvas caracterizam a condensação capilar em mesoporos secundários (GREGG & SING, 1982; GHOSH *et al.*, 2003).

A Tabela 16 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros e diâmetro de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

Tabela 16 - Análise textural dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

Amostra	^aS_{BET} (m²/g)	^bd_p (nm)	^cV_p (cm³/g)
Co/MCM-41 (SA)	460	3,7	0,60
Co/Ru/MCM-41 (SA)	494	3,9	0,58
Co/MCM-41 (CCA)	110	3,8	0,17
Co/Ru/MCM-41 (CCA)	153	3,8	0,16

^aS^{BET}: área calculada pelo método de BET; ^bd_p: Diâmetro de poro; ^cV_p: Volume total de poros;
^de: espessura da parede

Ao comparar os valores de áreas superficiais específicas e volume dos poros dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e

Co/Ru/MCM-41 (CCA) (Tabela 16) com o valor da área superficial específica e volume dos poros das peneiras moleculares MCM-41 (SA) e MCM-41 (CCA) (Tabela 11) observa-se uma significativa redução em seus valores após impregnação do cobalto e rutênio, isso pode ser explicado pela presença de óxido de cobalto livre na superfície dos poros, causando um bloqueio local dos canais dos poros. (MOHAMED *et al.*, 2005; SOUSA, 2009).

A área superficial dos catalisadores foram reduzidos entre 47-68 % e para o volume de poros a redução foi entre 43-47 %, observou-se que para os catalisadores com rutênio o percentual de redução de área superficial foi menor. Provavelmente isto pode está associado ao fato de partículas de óxido de cobalto está mais dispersas sobre as superfícies externas do suporte. De acordo com Parnian *et al.* (2014), a utilização de rutênio como promotor para catalisadores de Co/Al₂O₃ melhorou sua dispersão, este fato pode ser comprovado pelos resultados obtidos neste trabalho.

4.3.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros obtidos pela técnica de FTIR dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) são representados nas Figuras 39 e 40. Os espectros apresentam as bandas de adsorção referentes às vibrações fundamentais dos grupos funcionais presentes nos catalisadores, correspondendo à região espectral na faixa entre 4000 a 500 cm⁻¹.

Figura 39 - Espectros de infravermelho dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA).

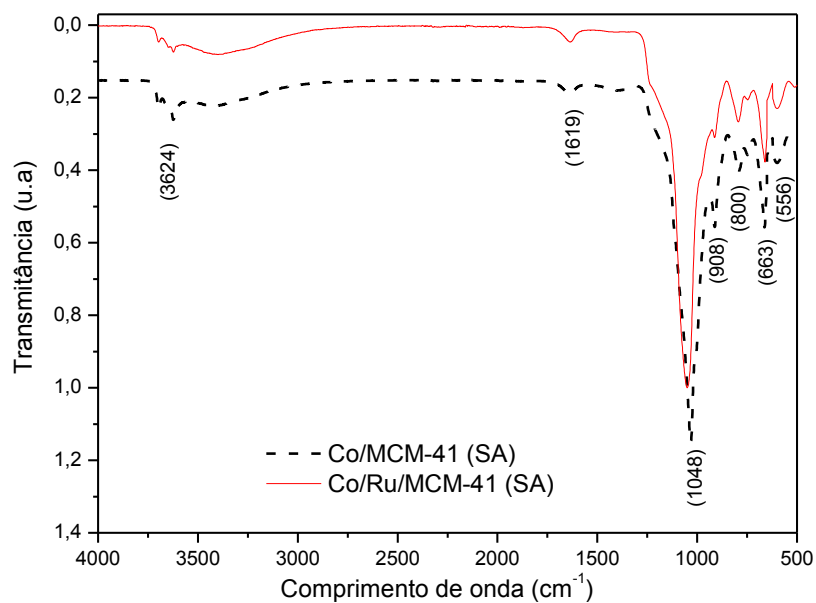
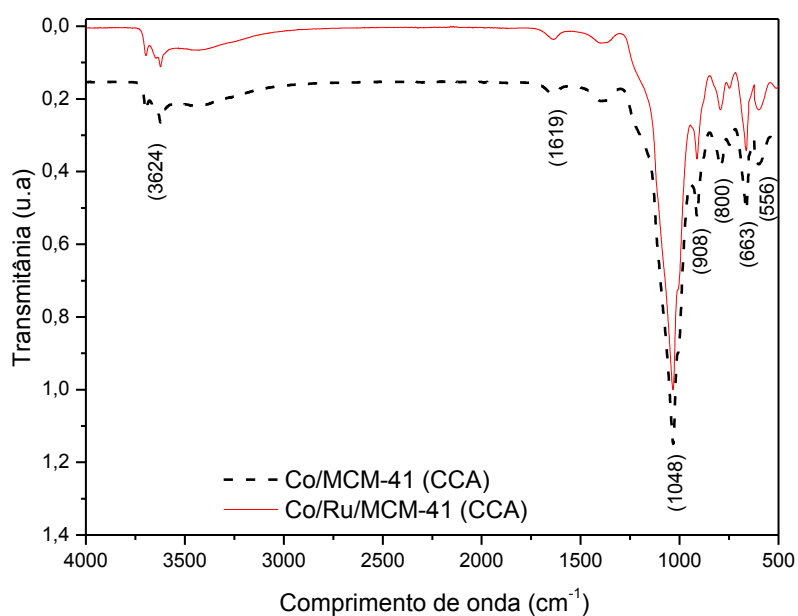


Figura 40 - Espectros de infravermelho dos catalisadores Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).



Os espectros de infravermelho dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA) mostraram bandas comuns em aproximadamente 3623 cm⁻¹ e 1614 cm⁻¹ referentes às

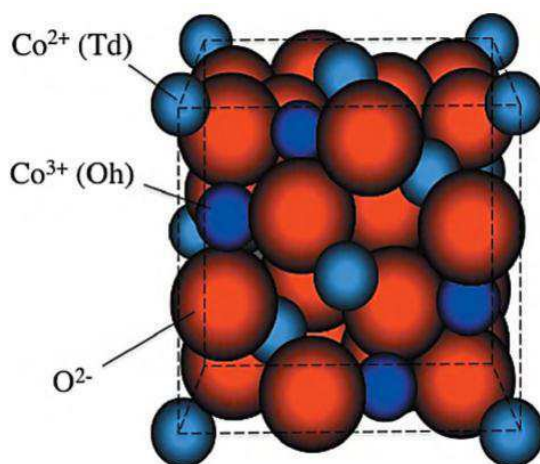
vibrações complexas do grupo OH (OH-Co) (ZHAO *et al.*, 2015), e uma ampla banda em torno de 3400 cm^{-1} devido a presença dos grupos silanóis (SiO-H), bem como a água adsorvida na superfície desses materiais.

A banda vibracional em torno de 1048 cm^{-1} refere-se ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si do tetraedro SiO_4 . Por outro lado, em 800 cm^{-1} , constatou-se a presença das ligações simétricas Si-O-Si (KAYA *et al.*, 2010), essas bandas são referentes ao suporte MCM-41 utilizado na obtenção dos catalisadores.

De acordo Chen *et al.* (1997) banda com posições próximas da sílica amorfa (1115 cm^{-1}), poderia indicar que o processo de impregnação e calcinação foi acompanhado de um colapso estrutural gerando espécies de sílica amorfa a partir de estruturas de sílica organizadas tipo MCM-41. Como não foi observado banda nesta posição podemos afirmar que não houve colapso estrutural do suporte.

A banda em 663 cm^{-1} é relacionada ao estiramento da ligação Co-O, de cátions Co^{+3} ocupando sítios tetraédricos. A banda em 556 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação Co-O dos cátions Co^{+2} ocupando sítios octaédricos (SPENSER & SCHROEDER, 1974). A estrutura do óxido de cobalto (Co_3O_4) do tipo espinélio normal, com empacotamento cúbico dos ânions O^{2-} , e com cátions Co^{+3} , ocupando sítios octaédricos (Oh) e cátions Co^{+2} (Td) ocupando sítios tetraédricos (PISKORZ *et al.*, 2008) é apresentada na Figura 41.

Figura 41 - Estrutura cristalina do óxido de cobalto.



Fonte: KOIZUMI *et al.*, 2012.

Bandas características do rutênio não foram observadas, fato este atribuído ao pequeno percentual deste metal impregnado ou a limitação do equipamento.

A Tabela 17 mostra as principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições para dos catalisadores Co/MCM-41 (SA), Co/Ru/MCM-41 (SA), Co/MCM-41 (CCA) e Co/Ru/MCM-41 (CCA).

Tabela 17 - Valores e atribuições relativas aos espectros na região do infravermelho na faixa entre 4000 a 500 cm^{-1} dos catalisadores.

Ligações	Bandas vibracionais (cm^{-1})
-OH	3400
OH-Co	3623 cm^{-1} ; 1614 cm^{-1}
Si-O-Si assimétricos	1048
Si-O-Si simétricos	800
Co-O	663; 556

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos pelo FRX-ED, conclui-se que as fontes alternativas de sílica (Argila Chocolate B, cinzas de Bagaço de Cana-de-Açúcar e cinzas de Casca de Arroz) possuem elevados teores de sílica, sendo assim possível utilizá-las como fontes alternativas de sílica na preparação da peneira molecular MCM-41.

De acordo com os resultados de DRX verificou-se que todas as amostras sintetizadas (método convencional e método alternativo) resultaram na formação da peneira molecular MCM-41, e que após a impregnação com cobalto e calcinação, a estrutura das peneiras moleculares MCM-41 (SA) e MCM-41 (CCA) foram preservadas.

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

Pelas análises texturais das peneiras moleculares foram verificadas elevadas áreas superficiais específicas e dimensões de poro de acordo com a literatura, apresentando a peneira molecular MCM-41 (SA) melhores resultados. Verificou-se que o valor de área superficial (S_{BET}) e de volume de poros dos catalisadores foram reduzidos, uma vez que o cobalto foi impregnado. Um dos principais motivos desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto formado pela decomposição dos sais impregnados.

A espectroscopia na região do Infravermelho mostra que as peneiras moleculares MCM-41 sintetizadas, apresentam grupos CH_2 e CH_3 na sua estrutura, referentes ao direcionador orgânico CTMABr, e que estes grupos desaparecem após o processo de calcinação, indicando que o direcionador foi completamente removido. Para os catalisadores foram observadas vibrações dos grupos funcionais específicos presentes na estrutura da peneira molecular MCM-41 e bandas referentes a estrutura do óxido de cobalto (Co_3O_4).

Os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura mostraram que as peneira moleculares são constituídas de aglomerados com forma esponjosa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- i) Obter a sílica xerogel a partir das fontes alternativas (cinzas de casca de arroz, cinzas de bagaço de cana-de-açúcar e argila) e utilizar na síntese de peneiras moleculares.
- ii) Utilizar outros tipos de argilas (ex: Vermiculita, Bragel) como fonte alternativa de sílica.
- iii) Avaliar os custos das sínteses das peneiras moleculares com fonte de sílica convencional e alternativa.
- iv) Avaliar os catalisadores Co/MCM-41 e Co/Ru/MCM-41 na reação de Fischer-Tropsch.

REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K.; BAKHANSEN, J.H; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; SEIER CHRISTENSEN, P.; STUB NIELSEN, C.; WINTER MADSEN, S. E. L.;ROSTRUP-NILSEN, J. R. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**. v. 221, p. 379-387, 2001.

ADJDIR, M.; BENEDEDOUCHE, C. B.; BENHAOUA, H.; KAID, M.; KARMAOUI, M.; BOUDINAR, M.; WEIDLER, P. G. Increasing the efficiency of silicon and aluminum extraction from Volclay by a water iteration treatment for the synthesis of MCM-41 nanomaterials. **Comptes Rendus Chimie**, v. 18, p. 385–390, 2015.

ALI-DAHMANE, T.; ADJDIR, M; HAMACHA, R.; VILLIERAS, F.; BENGUEDDACH , A.; WEIDLER , P. G. The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41. **Comptes Rendus Chimie**, v.17, p. 1–6, 2014.

ALMEIDA, E. L.; DUNHAM, F.; BOMTEMPO, J. V.; BICALHO, R. O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O Processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos. **XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica**. Salvador – Bahia, outubro de 2002.

ANDERSON, R. B., The Fischer–Tropsch Synthesis. 1^a ed., **Academic Press**, New York, 1984.

ANDERSON, R.B. Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. New York: Van Nostrand Reinhold, 1956, v. 4.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/>. Acesso em 21 de setembro 2012.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/dadosestatisticos>. Acesso em 12 de Novembro 2015.

ARAUJO, A. S. Peneiras moleculares microporosas e mesoporosas. **Anais da Associação Brasileira de Química**, v. 48, p. 130-137, 1999.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10840, 1992.

BHAGIYALAKSHMI, M.; YUN, L. J.; ANURADHA, R.; JANG, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. **Journal of Hazard. Materials**, v.175, p.928–938, 2010.

BIZ, S.; OCCELLI, M. L., Synthesis and characterization of mesostructured materials. **Catalysis reviews Science and engineering**, v. 4, p.329-407, 1998.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. 64^o ed., 2015.

BRADY R.C.; PETIT, R. Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of The American Chemical Society**, v.102, p.6181–6182, 1980.

BRANTON, P. J.; SING, K. S. W.; KANEMO, K.; INAGAKI, S.; FUKUSHIMA, Y. Physisorption of nitrogen by mesoporous modified kanemite. **Langmuir**, v.12, p.599-600, 1996.

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.

CAMBLOP, M. A.; CORMA, A.; PEREZPARIENTE, J. Infrared Spectroscopic Investigation of Titanium In Zeolites – A New Assignment of The 960 cm^{-1} Band. **Journal of The Chemical Society-Chemical Communications**, v. 6, p.557-559, 1993.

CANO, L. A.; CAGNOLI, M. V.; FELLEZ, N. A., BENGUA J. F.; GALLEGOS N. G.; ALVAREZ, A. M.; MARCHETTI, S. G. **Fischer-Tropsch synthesis. Influence of the crystal size of iron active species on the activity and selectivity.** Applied Catalysis A: General. v. 379, p. 105–110, 2010.

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 Materials**, v.111, p.455–462, 2008.

CHANDRASEKAR, G.; SON, W-J.; AHN, W-S. Synthesis of mesoporous materials SBA-15 and CMK-3 from fly ash and their application for CO_2 adsorption. **Journal of Porous Materials**, v. 16, p. 545 - 549, 2009.

CHAREONPANICH, M.; NANTA-NGERN, A.; LIMTRAKUL, J. Short-period synthesis of ordered mesoporous silica SBA-15 using ultrasonic technique. **Materials Letters**, v. 61, p. 5153 - 5156, 2007.

CHEN, CONG-YAN , XIAO, SI-QUN, DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials II. Synthesis mechanism of MCM-41. **Microporous Materials**. v. 2. p. 27-34, 1993.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. Thermal and hydrothermal stability of framework-substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous Materials**, v. 12, p. 323-330, 1997.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer–Tropsch synthesis over Ru(0001). **Journal of Catalysis**, v. 212, p. 136–144, 2002.

CLARKE, S. C., *Managing The Molecule – Refining in the Next Millennium*, 2000.

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos- Safra 2014/15**, v. 2, n. 4, 2015.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R. Characterization of sugar cane bagasse ash for use as pozzolan in cementitious materials. **Química Nova**, v. 32, p. 01-09, 2009.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. M. R.; TAVARES, L. M. M. Pozzolan activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars. **Cement & Concrete Composites**, v. 30, p. 410-418, 2008.

CORMA, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis, **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373-2419, 1997.

CRUZ, M. G. A. **Síntese e Análise de Catalisadores de Ferro Suportados em Carbono Ativado para Síntese de Fischer-Tropsch**. 86f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.

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.

DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 157-166, 2001.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. **Catalysis Today**, v. 84, p. 83-98, 2003.

DELLA, V. P.; KÜHN, I.; HOTZA, D. Caracterização de cinza de casca de arroz para uso como matéria-prima na fabricação de refratários de sílica. **Química Nova**, v. 24, p. 778-782, 2001.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, K. M. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Materials Letters**, v. 87, p. 87–89, 2012.

DIEHL, F.; KHODAKOV, A. Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 64, p. 11-24, 2009.

DJIK, H. A. J. **The Fisher-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study using Transient Isotopic Tracing**. Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2001.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014 – Betonita**, 2014.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 139-344, 1996.

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

DU, E.; YU, S.; ZUO, L.; ZHANG, J.; HUANG, X.; WANG, Y. Pb(II) sorption on molecular sieve analogues of MCM-41 synthesized from kaolinite and montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 94–101, 2011.

FARSHID, G.; HABIBOLLAH, Y.; ZAHRA, M.; MEHMET, S. C. E.; ALI, A. G.; MANSOOR, A. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. In press, 2013.

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/CeO₂-Al₂O₃. **Catalysts Applied. Catalysis A: General**, v. 348, p.183-192, 2008.

FERREIRA, R. L. **Esforço tecnológico no desenvolvimento de processos GTL, um estudo com base em patentes.** Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

FU, P.; YANG, T.; FENG, J.; YANG, H. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 338–343, 2015.

FU, T.; LI, Z. Review of recent development in Co-based catalysts supported on carbón materials for Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 3–20, 2015.

FURTADO, J. L. B. **Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch.** 151f. Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais) - INPE, São José dos Campos, 2009.

GAYDHANKAR, T. R.; SAMUEL, V.; JHA, R. K.; KUMAR, R.; JOSHI, P. N. Room temperature synthesis of Si-MCM-41 using polymeric version of ethyl silicate as a source of silica, **Material Research Bulletin**, v. 42, p. 1473-1484, 2007.

GHOSH A, PATRA CR, MUKHERJEE P, KUMAR R, SASTRY M. Preparation and stabilization of gold nanoparticles formed by in situ reduction of aqueous chloroaurate ions within surface-modified mesoporous silica. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 58, p. 201-211, 2003.

GOBBI, A.; GROENWOLD, J. A.; MEDEIROS, M. H. F. **Cinza de bagaço de cana-de-açúcar: Contribuição para a sustentabilidade dos materiais de reparo.** VI Congresso Internacional sobre Patologia e Reabilitação de Estruturas, Córdoba-Argentina, 2010.

GOMES, C. F. **Argilas: O Que São e Para que Servem**, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.

GONZAGA, A. C. **Desenvolvimento de nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) destinados a Reação de Fischer-Tropsch**. 110f. Monografia (Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2007.

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**, v. 148, p. 140–147, 2009.

GREGG S. J., SING K. S. W. **Adsorption, Surface and Porosity**. 2^a ed. Academic Press; London, UK: 1982.

GUO, Y.; YANG S.; YU K.; ZHAO J.; WANG, Z.; XU, H. The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. **Materials Chemical Physical**, v. 74, p. 320-323, 2002.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; DEN UIL, H.; BOERRIGTER, H. Production of FT transportation fuels from biomass; Technical options, process analysis and optimization and development potential. **Energy**, v. 29, p. 1743-1771, 2004.

HE, L.; TENG, B.; ZHANG, Y.; FAN, M. Development of composited rare-earth promoted cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts with high activity and selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 505, p. 276–283, 2015.

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

JABARIYAN, S., ZANJANCHI, M. A. A simple and fast sonication procedure to remove surfactant templates from mesoporous MCM-41. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.19, p.1087–1093, 2012.

JAGER, B.; DRY, M. E.; SHINGLES, T.; STEYNBERG, A.P. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1- 4, p. 293-302, 1990.

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.

JAMES, J.; RAO, M. S. Silica from rice husk through thermal decomposition. **Thermochemica Acta**, v. 97, p. 329-336, 1985.

JIANG, T.; ZHAO, Q.; YIN, H. Synthesis of highly stabilized mesoporous molecular sieves using natural clay as raw material. **Applied Clay Science**, v. 35, p. 155–161, 2007.

JIANG, T.; SHEN, W.; TANG, Y.; ZHAO, Q.; LI, M.; YIN, H. Stability and characterization of mesoporous molecular sieve using natural clay as a raw material obtained by microwave irradiation. **Applied Surface Science**, v. 254, p.4797– 4802, 2008.

JULLAPHAN, O.; WITTOON, T.; CHAREONPANICH, M. Synthesis of mixed-phase uniformly infiltrated SBA-3-like in SBA-15 bimodal mesoporous silica from rice husk ash. **Materials Letters**, v. 63, p. 1303 -1306, 2009.

JUNIOR, M. A. S.; FREITAS, J. C. C.; CUNHA, A. G.; EMMERICH, F. G. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, v. 30, p. 1663-1668, 2007.

KANGVANSURA, P.; SCHULZ, H.; SURAMITR, A.; POO-ARPORN, Y.; VIRAVATHANA, P.; WORAYINGYONG, A. Reduced cobalt phases of ZrO₂ and Ru/ZrO₂ promoted cobalt catalysts and product distributions from Fischer-Tropsch synthesis. **Materials Science and Engineering B**, v. 190 p. 82–89, 2014.

KAYA, E.; OKTAR, N.; KARAKAS, G.; MÜRTEZAOGLU, K. Synthesis and characterization of Ba/MCM-41. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, p. 935-943, 2010.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 144, p. 251–257, 2009.

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

KOGELBAUER, A.; GOODWIN Jr, J. G.; OUKACI, R. Ruthenium promotion of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 125-133, 1996.

KOH, C. A.; NOONEY R.; TAHIR S.; Characterisation and catalytic properties of MCM-41 and Pd/MCM-41 materials. **Catalysis Letters**, v. 47, p. 199 - 205, 1997.

KOIZUMI, N.; SUZUKI, S.; IBI, Y.; HAYASAKA, Y.; HAMABE, Y.; SHINDO, T.; YAMADA, M. Mechanism for enhancing dispersion of Co₃O₄ nanoparticles in Co/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst by adding glycol to impregnation solution: a quick-XAFS study. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 19, p. 74-83, 2012.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH; W.J.; VARTULI, J.C.; BECK, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized bay a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710 – 712, 1992.

LELONG, G.; BHATTACHARYYA, S.; KLINE, S.; CACCIAGUERRA, T.; GONZALEZ, M.A.; SABOUNGI, M.L. Effect of surfactant concentration on the morphology and texture of MCM-41 materials. **Journal of Physical Chemistry C**, v.112, p. 10674–10680, 2008.

LIMA, L. A. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. 64f. Monografia (Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2009.

LIMA, L. A. **Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch**. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

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**. Anais do 8º Encontro de Catálise, Natal – RN, 2010.

LIOU, T-H. A green route to preparation of MCM-41 silicas with well-ordered mesostructure controlled in acidic and alkaline environments. **Chemical Engineering Journal**, v.171, p. 1458– 1468, 2011.

LIOU, T-H.; CHANG, F-W.; LO, J. J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice rusk. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, p. 568-573, 1997.

LUO, M.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 246, p. 171-181, 2003.

MAITLIS, P.M. A New View of the Fischer-Tropsch Polymerization Reaction. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61(10), p.1747–1754, 1989.

MAKOWSKI, W.; CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKI, P. Determination of the pore size distribution of mesoporous silicas by means of quasi-equilibrated thermodesorption of n-nonane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, p. 257-262, 2009.

MAPA. Ministério da Agricultura. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>. Acesso em 12 de Junho 2013.

MARTÍN-ARANDA, R. M.; CEJKA, J. Recent advances in catalysis over mesoporous molecular sieves. **Topics in Catalysis**, v. 53, p. 141-153, 2010.

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.

MARTÍNEZ, A.; ROLLÁN, J.; ARRIBAS, M. A.; CERQUEIRA, H. S.; COSTA, A. F.; AGUIAR, E. F. S. A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO₂-zeolite Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 249, p.162-173, 2007.

MARTINS, A. B.; FERREIRA, H. S.; FERREIRA, H. C.; NEVES, G. A. **Desenvolvimento de Argilas Bentoníticas Organofilizadas para Uso em Fluidos não Aquosos de Baixo Conteúdo Aromático**. 4^o Congresso Brasileiro P & D em Petróleo e Gás, Campinas – SP, 2007.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as Moleculares por seu Tamanho. **Química Nova na Escola**, v. 2, p. 25-34, 2001.

MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; SOUSA, K. S. M. G.; MELO, M. A. F.; SILVA, M. L. P. Síntese de materiais mesoporsos do tipo MCM-41, a partir de fontes alternativas de sílica. **Patent PI0901183-8 A2**, 2010.

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/Nb₂O₅/Al₂O₃ Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. **Journal of Physical Chemistry**, v. 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.

MOLINA, A. I.; MERIDA-ROBLES, J.; MAIRELES-TORRES, P.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E.; FIERRO, J.L.G.; JIMENEZ-LOPEZ, A. A new low-cost synthetic route to obtain zirconium containing mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.75, p. 23–32 2004.

MONTES, A.; COSENZA, E.; GIANNETTO, G.; URQUIETA, E.; MELO, R. A. DE; GNEP, N. S.; GUINET, M. Thermal decomposition of surfactant occluded in mesoporous MCM-41 type solids. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 117, p.237 - 242, 1998.

MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. Gás Natural como Matéria Prima para a Produção de Eteno no Rio de Janeiro. **Relatório Setorial do BNDES**. v.12, p.135-160, 2000.

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.

MOSAYEBI, A.; HAGHTALAB, A. The comprehensive kinetic modeling of the Fischer-Tropsch synthesis over Co@Ru/c-Al₂O₃ core-shell structure catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 191-204, 2015.

NITZKE, J. A. **Terra de arroz**. Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Rio Grande do Sul: UFRGS, 2004.

NOGUEIRA, A. C. **Desenvolvimento de catalisadores (Fe/SBA-15) destinados à reação de Fischer-Tropsch**. 57f. Monografia (Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

NOGUEIRA, A. C.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. **Síntese de peneiras moleculares do tipo SBA-15 a partir de fontes alternativas**. VII congresso de iniciação científica da Universidade Federal de Campina grande, Campina Grande - PB, 2010.

OUKACI, R., Overview of the current status of Fischer-Tropsch technology, Consortium for Fossil Fuel Science, CI Chemistry Review meeting, Rocky Gap, 4-7, 2002.

ØYE, G.; GLOMM, W. R.; VRÅLSTAD, T.; VOLDEN, S.; MAGNUSSON, H.; STÖCKER, M.; SJÖBLOM, J. Synthesis, functionalisation and characterisation of mesoporous materials and sol–gel glasses for applications in catalysis, adsorption and photonics. **Advances Colloid and Interface Science**, v.17, p.123–126, 2006.

PANPRANOT, J.; JAMES G. GOODWIN, J.G.; ABDELHAMID SAYARI, A. Synthesis and characteristics of MCM-41 supported CoRu catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, p. 269–284, 2002.

PARNIAN, M. J.; NAJAFABADI, A. T.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. A.; NAZZARI, I. Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃: Influence of different catalyst preparation method and Ru loadings on Fischer–Tropsch reaction and kinetics. **Applied Surface Science**, v. 313, p. 183-195, 2014.

PAULA, G. M.; LIMA, L. A.; RODRIGUES, M. G. F. SBA-15 molecular sieve using clay as silicon sources. **Materials Science Forum**, v.798, p.116 - 120, 2014.

PAULA, M. O.; TINÔCO, I. F. F.; RODRIGUES, C. S.; SILVA, E. N.; SOUZA, C. F. Potencial da cinza do bagaço da cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.13, p. 353–357, 2009.

PEREGO, C.; BORTOLO, R.; ZENNARO, R. Gas to liquids technologies for natural gas reserves valorization: the Eni experience. **Catalysis Today**, v. 142, n. 1-2, p. 09-16, 2009.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 139f. Tese (doutorado em Engenharia Metalúrgica e Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PERSEGIL, M.; SOUZA, M.; MAGALHÃES, W.; Silica derived from burned rice hulls. **Materials Research**, v. 5, p. 467-474, 2002.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em 20 de Setembro 2012.

PIMENTA, R.C.G. Relatório Final de Estágio. SETRAF/DIPILOT/CENPES/UFRJ, Rio de Janeiro, 1995.

PISKORZ, W.; ZASADA, F.; STELMACHOWSKI, P.; KOTARBA, A.; SOJKA, Z. Decomposition of N₂O over the surface of cobalt spinel: A DFT account of reactivity experiments. **Catalysis Today**, v. 137, p. 418-422, 2008.

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.

PURNOMO, C. W.; SALIM, C.; HINODE, H. Synthesis of pure Na-X and Na-A zeolite from bagasse fly ash. **Microporous and Mesoporous Materials**. v. 162, p. 6-13, 2012.

QIANG T. H.; LIN, L. J., Performance of silica-nanotube-supported ruthenium catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, p. 615-620, 2011.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J. ; SANTOS, V; FREITAS, L. S.; SANTOS, R. G. V. M.; SOUZA, M. M. V. M. Atual Estágio de Desenvolvimento da Tecnologia GTL e Perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, Nº 10, p.1704-1716, 2011.

RANI, V. R.; KISHAN, M. R.; KULKARNI, S. J.; RAGHAVAN, K. V. A. Immobilization of metalloporphyrin complexes in molecular sieves and their catalytic activity. **Catalysis Communication**, v.6, p. 531-538, 2005.

REAL, C.; ALCALA, M.; CRIADO, J. **Preparation of Silica from Rice Husks**. Journal of American Ceramic Society. v. 79, p. 2012-2016, 1996.

RODRIGUES, J. J. **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.** 125f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; 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**, v. 5, p.149- 157, 2011.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis in slurry-phase reactors. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 722–728, 2012.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by powders and porous solids.** 1^a ed., San Diego, USA: Academic Press, 1999.

ROSS, C. S.; SHANNON, E. V., Minerals of Bentonite and Related Clays and Their Physical Properties. **Journal of American Ceramic Society**, v. 9, p.77- 96, 1926.

RYOO, R.; HIM, J. M.; KO, C. H. Improvement of structural integrity of mesoporous molecular sieves for practical applications. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 117, p. 151-158, 1998.

SAYARI, A. Periodic mesoporous materials: synthesis, characterization and potential applications. **Studies in Surface Science Catalysis**, v. 102, p. 1- 32, 1996.

SCHUETH, F.; STUCKY, G.; MARLOW, F; DEMUTH, D. Polarized IR Spectra of pNA Loaded AlPO₄-5 Single Crystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, p. 1306-1310, 1995.

SCHULZ, H.; CRONJÉ, J. H. **Fischer-Tropsch Synthesis**, in: Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie. 4. ed., Weinheim: Verlag Chemie, v. 14, p. 329, 1977.

SCHULZ, H. Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 3–12, 1999.

SCHWANKE, A. J.; WITTEE, C.; BERTELLA, F.; PERGHER, S. Preparação e caracterização de materiais mesoporosos tipo Si-MCM-41 e AL-MCM-41 **Perspectiva. Erechim**, v. 34, n.127, p. 99-104, 2010.

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

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; CARVALHO, F. M. S.; NEGRI, F. A.; YAMAMOTO, J. K.; SILVA, I. S. **Síntese de zeólitas a partir de vidro vulcânico e cinzas de bagaço de cana**. 44^o Congresso Brasileiro de Geologia, Curitiba - PR 2008.

SILVA, A. R. V.; FERREIRA, H. C. Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.2, p. 26-35, 2008.

SILVA, M. L. P. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. 72f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

SILVA, V. J. **Síntese da zeólita ZSM-5 a partir do caulim e preparação de catalisadores (Co/ZSM-5 e Co/Ru/ZSM-5) visando aplicação na reação de Fischer-Tropsch**. 147f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande, 2012.

SOARES, L. C. S. R. **Destoxificação biológica do hidrolisado hemicelulósico de bagaço de cana-de-açúcar para utilização em processos fermentativos**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial na Área de Microbiologia Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

SOSBAI - SOCIEDADE SUL-BRASILEIRA DE ARROZ IRRIGADO. **Recomendações técnicas da pesquisa para o sul do Brasil**. Santa Maria, 2014.

SONWANE, C. G.; LUDOVICE, P. J. A note on micro- and mesoporous in the walls of SBA-15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p.135-137, 2005.

SOUSA, B. V. **Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch**. 141f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade de Campina Grande, Campina Grande UFCG, 2012. 2009.

SOUZA SANTOS P. **Ciência e Tecnologia de Argilas**. 2^a ed., Ed. Edgard Blücher Ltda., v. 1-3, 1992.

SPENSER, C.; SCHOEDER, D. Mossbauer study of several cobalt spinels using Co^{57} and Fe^{57} . **Physical Review B**. v.9, p. 3658-3665, 1974.

STORCK, S.; BRETINGER, H.; MAIER, W. F. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. **Applied Catalysis A: General**, Germany, v. 174, p. 137-146, 1998.

STUCKY, G.D.; HUO, Q.; FIROUZI, A.; CHMELKA, B.F.; SCHACHT, S.; VOIGT-MARTIN, I.G.; SCHÜTH, F. Directed synthesis of organic / inorganic composite structures. **Studies Surface Science and Catalysis**, v. 105, p. 3 – 28, 1997.

SUTTON, D.; B. KELLEHER, B.; ROSS, J.R.H. **Fuel Processing Technology**, v. 73, p. 155-173, 2001.

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.

TEODORO, N.; BRAGA, R. M.; AQUINO, F. M.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; ARROS, J. M. F.; MELO, M. A. F. **Síntese e caracterização de MCM-41 derivado do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar**, Anais do XXIII Congresso Iberoamericano de catalise, Santa Fe – Argentina, 2012.

TSAKOUMIS, E. N.; RONNING, M.; BORG, O.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 154, p.162–182, 2010.

TSUBAKI, N.; SUN, S.; FUJIMOTO, K. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 199, p. 236-246, 2001.

UGHEOKE, I. B.; MAMAT O., A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties. **Maejo International Journal of Science and Technology**. v. 6, p. 430-448, 2012.

UNICA - UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR. **Acompanhamento quinzenal**, 2015.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R. Preparation of organophilic clays from a Brazilian smectitic clay. **Key Engineering Materials**, v. 191 p 203-207, 2001.

VALENZUELA-DÍAZ, F. R.; SOUZA SANTOS, P. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clay. **Química Nova**, v. 24, nº 3, p. 345-353, 2001.

VAN DER LAAN, G.P.; BEENACKERS, A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: a Literature Review. **Catalysis Reviews-Science And Engineering**, v. 41, p. 255–318, 1999.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W. Development of a mechanism for M41S materials. **Studies in Surface and Catalysis**. v. 84, p 53-59, 1994.

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

VOSS, D. Hitting the natural gas. **Technology review**, 2002.

WANG, H. P.; LIN, K. S.; HUANG, Y. J.; LI, M. C.; TSAUR, L. K.; Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. **Journal of Hazardous Materials**, v. 58 p. 147, 1998.

WANG, S.; YIN,Q.; GUO,J.; RU,B.; ZHU, L. Improved Fischer–Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalysts. **Fuel**, v. 108, p. 597–603, 2013.

WOOD, D. A.; NWAHOHA, C.; TOWLER, B. F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 9, p. 196-208, 2012.

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.

YANG, G.; DENG, Y.; DING, H.; LIN, Z.; SHAO, Y.; WANG, Y. A facile approach to synthesize MCM-41 mesoporous materials from iron ore tailing: Influence of the synthesis conditions on the structural properties. **Applied Clay Science**, v. 111, p. 61–66, 2015.

YANG, H., DENG, Y.; DU, C.; JIN, S. Novel synthesis of ordered mesoporous materials Al-MCM-41 from bentonite. **Applied Clay Science**, v. 47, 351–355, 2010.

YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMENA, A.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 250–260, 2014.

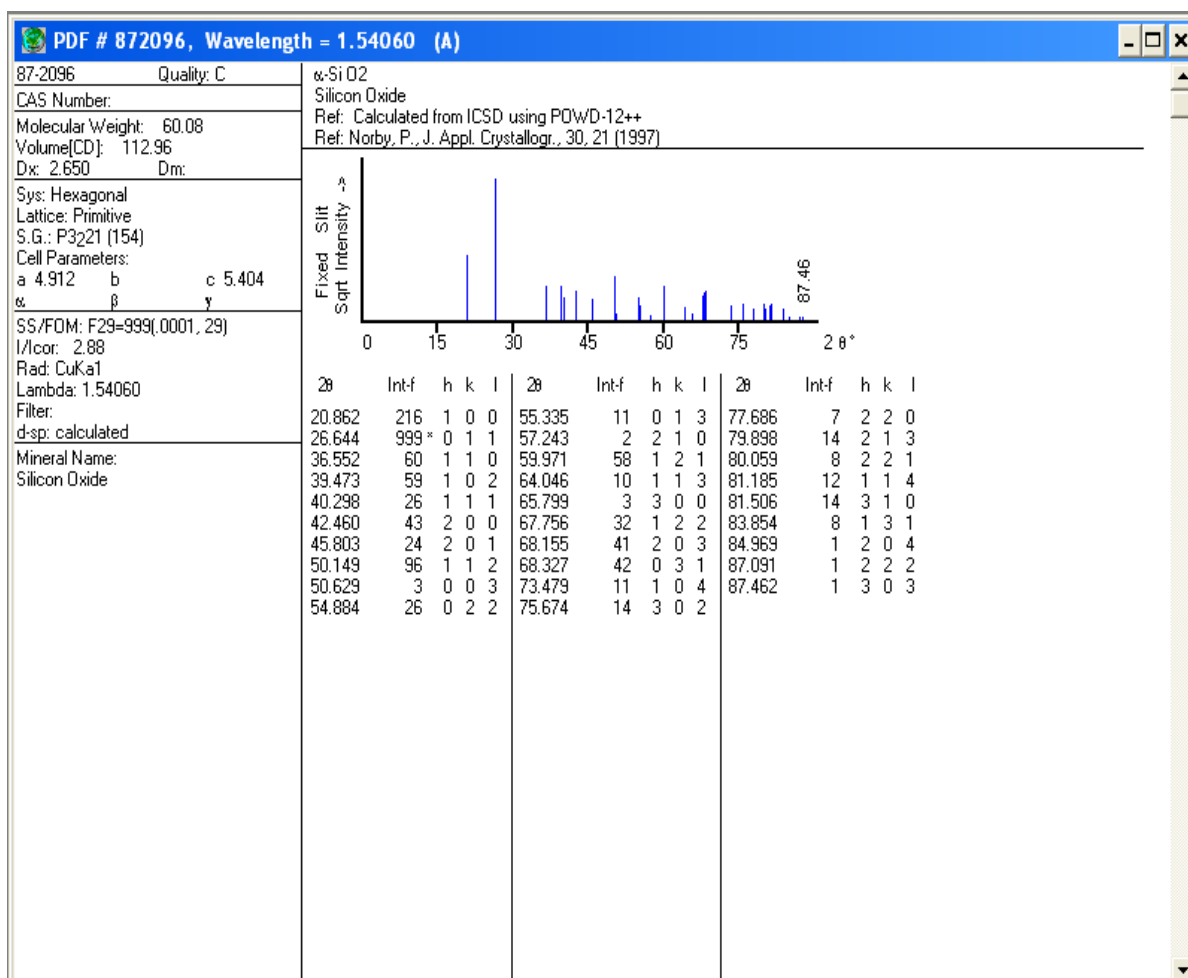
ZHANG, C. H.; WAN, H. J.; YANG, Y.; XIANG, H. W.; LI, Y. W. Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 733-738, 2006.

ZHANG, Y.; WU, D.; SUN, Y.; PENG, S. Synthesis of more stable MCM-41 under high-pressurized conditions. **Materials Letters**, v. 55, p. 17-19, 2002.

ZHAO, Y. H.; SONG Y. H.; HAO Q. Q.; WANG Y.J.; WANG W.; LIU, Z. T.; ZHANG, D.; LIU Z. W.; ZHANG, Q. J.; LU, J. Cobalt-supported carbon and alumina co-pillared montmorillonite for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 116–124, 2015.

ANEXO

ANEXO A – Ficha cristalográfica do quartzo extraída da biblioteca do ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*).



ANEXO B – Ficha cristalográfica do óxido de cobalto (Co_3O_4) extraída da biblioteca do ICDD-JCPDS (*International Centre for Diffraction Data*).

