

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

HÍDILA SOUZA TEIXEIRA DA SILVA

**Estudo de catalisadores de cobalto suportados em nióbia mesoporosa aplicados na
síntese Fischer-Tropsch**

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS

2025

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

S586	Silva, Hídila Souza Teixeira da, 1994-
2025	ESTUDO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM NIÓBIA MESOPOROSA APLICADOS NA SÍNTESE FISCHER-TROPSCH [recurso eletrônico] / Hídila Souza Teixeira da Silva. - 2025.
<p>Orientador: Ricardo Reis Soares. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.te.2025.265 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p>	
<p>1. Engenharia química. I. Soares, Ricardo Reis,1965-, (Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós- graduação em Engenharia Química. III. Título.</p>	
CDU: 66.0	

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgqe.ufu.br - secppqe@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química			
Defesa de:	Tese de Doutorado, 7/2025, PPGQE			
Data:	29 de abril de 2025	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:
Matrícula da Discente:	12113EQU002			
Nome da Discente:	Hídila Souza Teixeira da Silva			
Título do Trabalho:	Estudo de catalisadores de cobalto (Co) suportados em óxido de nióbio (Nb_2O_5) mesoporoso na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)			
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos			
Linha de pesquisa:	Termodinâmica, Cinética Química e Reatores			
Projeto de Pesquisa de vinculação:	BIOVALUE - Valorização da cadeia produtiva descentralizada de biomassa visando à produção de biocombustíveis avançados: desenvolvimento e avaliação de rotas termoquímicas integradas à produção de biomassa e a rotas bioquímicas			
ODS-ONU:	ODS 7 – Energia Limpa e Acessível, ODS 9 – Indústria, Inovação e Infraestrutura e ODS 13 – Ação contra a mudança global do clima			

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Fábio Souza Toniolo - PEQ/COPPE/UFRJ, José Geraldo de Andrade Pacheco Filho - DEQ/UFPE, Sérgio Mauro da Silva Neiro - PPGQE/UFU, Rubens Gedraite - PPGQE/UFU e Ricardo Reis Soares - PPGQE/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Ricardo Reis Soares, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final considerando a candidata:

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Reis Soares, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2025, às 16:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rubens Gedraite, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2025, às 16:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 29/04/2025, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabio Souza Toniolo, Usuário Externo**, em 29/04/2025, às 16:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jose Geraldo de Andrade Pacheco Filho, Usuário Externo**, em 29/04/2025, às 16:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site
https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **6293988** e o código CRC **697D73AB**.

HÍDILA SOUZA TEIXEIRA DA SILVA

**ESTUDO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM NIÓBIA
MESOPOROSA APLICADOS NA SÍNTESE FISCHER-TROPSCH**

Tese apresentada à Universidade Federal de Uberlândia, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título *Doctor Scientiae*.

Orientador: Ricardo Reis Soares

UBERLÂNDIA – MINAS GERAIS

2025

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer à Deus, primeiramente por ter me concedido a vida, força e sabedoria para que esse momento chegasse, por ter me dado os melhores familiares do mundo, por ter colocado pessoas maravilhosas ao longo de toda a minha vida, hoje, essa vitória é para a honra e gloria do seu nome. Obrigada meu Deus por ser tão bom e generoso comigo, por me permitir recomeçar todas as vezes que eu errei.

Agradeço ao meus pais, Mônica e Wanderson por terem me dado todo apoio financeiro e emocional e amor durante esses longos anos de estudos (5 anos de graduação, 2 anos de mestrado e 4 anos de doutorado). Em especial minha mãe que abdicou da própria vida e de vários sonhos, para tornar o meu sonho realizado. Você é meu espelho de um ser humano bom, te amo.

Agradeço ao meu marido Wagner por todo amor e dedicação. Você é a personificação do homem que todos os dias eu pedi à Deus em oração. Você me dá inúmeros motivos para querer continuar a vida com vc. Essa conquista é nossa. Eu amo vc!

Agradeço as minhas avós Iêda (*in memoriam*) e Ione e minha irmã Rafaela por toda torcida e apoio nesses anos. Vocês são minhas fontes de inspirações.

Agradeço aos meus amigos de uma vida inteira, por todo apoio, por me fazerem sorrir quando eu precisei e por se fazerem presente. Vocês são os melhores amigos que alguém pode ter. Eu amo vocês!

Agradeço aos amigos que eu fiz em Uberlândia, na academia, igreja, repúblicas, obrigada por deixarem os meus dias em UDIA mais leves.

Agradeço aos meus amigos de laboratório do GPCATT: Diogo, Ivan, Gabriel, Ana Gabriela, Suellen, Alfredo, Naiara, Rondinele, Vinícius, Ana Laura, Victor, Maykon, obrigada por todo conhecimento compartilhado, vcs foram mais do que amigos, foram a minha família durante esse período, em especial ao meu amigo e padrinho Diogo Pimental, sua amizade me mostrou o que é uma amizade verdadeira. Amo vc!

Agradeço ao meu orientador Ricardo Reis Soares e agora amigo por todo conhecimento compartilhado e todas as oportunidades que pudemos desfrutar juntos. Em especial por ter

acreditado no meu potencial e me permitir realizar o intercâmbio dos meus sonhos! Serei eternamente grata a isso!

Agradeço aos professores e servidores técnicos da Faculdade de Engenharia Química, por toda presteza e paciência. Em especial minha amiga Prof. Sarah Altino, com você descobri um novo amor: o ciclismo, obrigada por todo carinho, ombro amigo e me ouvir nos momentos de dificuldade. Também agradeço a Prof. Fabiana, que com toda sua elegância e paciência me ouviu e aconselhou inúmeras vezes. Serei eternamente grata.

Agradeço aos demais professores e servidores da UFU, por sempre terem me ajudado quando eu precisei, em especial aos técnicos do Instituto de Química e RELAM.

Agradeço a Faculdade de Engenharia Química por ter me acolhido como aluna, ao Laboratório Multusuário em Energias Renováveis – FEQUI e Rede de Laboratórios Multusuários (RELAM) – Química por todas as análises concedidas. Em especial agradeço os Técnicos Rafael, Ulysses e Roni por me “salvarem” várias vezes.

Agradeço ao Karlsruhe Institute of Technology – KIT por ter me acolhido por 6 meses, durante a realização do meu Doutorado sanduíche na Alemanha, a todos os técnicos, funcionários, pesquisadores e professores, pelo conhecimento compartilhado. Pelos os amigos Naiara da Costa Telis, Ana Cristina, Gabriela, Frederico, em especial Naiara da Costa Telis, por ter sido a minha família na Alemanha. Agradecer também os alemães mais gente boa que eu conheci, Prof. Nicolaus Dahmen e Dr. Klaus Raffelt por me receberem tão bem em seu grupo e não poupar esforços para que eu pudesse realizar esse sonho. E a todos os colegas feitos no KIT e na cidade de Karlsruhe por toda paciência e amizade.

Agradeço a CAPES, pela estrutura da FEQUI e pelo apoio financeiro para realização do intercâmbio (CAPES-PrInt).

Agradeço a toda comunidade UFU, terceirizados e fornecedores.

Agradeço a cidade de Uberlândia por ter me abrigado.

Agradeço em especial ao consórcio BIOVALUE, formado pelas empresas PETROBRAS, EMBRAER, SUZANO e KLABIN, além da FAPEMIG (APQ 0556-19), pelo apoio financeiro e à bolsa de doutorado concedida, sem os quais, a Tese seria impossível de realizar.

“Eu posso fazer tudo o que eu quero, mas nem tudo me convém.” (1 Coríntios, 6:12)

“Porque para Ele e por Ele, são todas as coisas...”

RESUMO

da SILVA, Hídila Souza Teixeira, D.Sc., Universidade Federal de Uberlândia, Fevereiro, 2025.

Estudo de catalisadores de cobalto suportados em nióbia mesoporosa aplicados na Síntese

Fischer-Tropsch. Orientador: Ricardo Reis Soares.

A síntese Fischer-Tropsch (SFT) é um processo promissor para a conversão de gás de síntese em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado, sendo catalisada, em geral, por metais como ferro e cobalto suportados em materiais de alta área superficial. Esta tese propõe o uso de nióbia mesoporosa como suporte alternativo para catalisadores de cobalto aplicados na SFT, com foco na preparação de suportes com alta área superficial e boa porosidade, por meio do método hidrotérmico. Avaliou-se o desempenho catalítico de diferentes proporções de cobalto (10,15,20 e 30%) suportadas em Nb_2O_5 -m, bem como os efeitos do método de síntese dos catalisadores sobre sua atividade e seletividade. Os resultados mostraram que o suporte de nióbia de alta área promove boa dispersão da fase ativa e elevada seletividade para hidrocarbonetos líquidos (C_5 – C_{19}), apresentando desempenho comparável ao de catalisadores comerciais, mesmo sem o uso de promotores metálicos nobres. Esses resultados destacam a viabilidade da nióbia mesoporosa como suporte catalítico para aplicações em conversão de hidrocarbonetos e essa pesquisa contribui para o avanço de tecnologias catalíticas alinhadas com as demandas globais por redução de emissões e transição energética.

Palavras-chave: Pentóxido de Niobio. Nióbia de alta area. Hidrogenação de CO. Hidrocarbonetos líquidos.

ABSTRACT

da SILVA, Hídila Souza Teixeira, D.Sc., Federal University of Uberlândia, February, 2025.
Study of cobalt catalysts supported on mesoporous niobia applied to Fischer-Tropsch synthesis. Adviser: Ricardo Reis Soares.

Fischer-Tropsch synthesis (FTS) is a promising process for converting synthesis gas into high-value fuels and chemicals, typically catalyzed by metals such as iron and cobalt supported on high-surface-area materials. This thesis proposes the use of mesoporous niobia as an alternative support for cobalt catalysts applied in FTS, focusing on the preparation of supports with high surface area and good porosity through the hydrothermal method. The catalytic performance of different cobalt loadings (10, 15, 20, and 30 wt%) supported on $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ was evaluated, as well as the effects of the catalyst synthesis method on their activity and selectivity. The results showed that high-surface-area niobia promotes good dispersion of the active phase and high selectivity for liquid hydrocarbons ($\text{C}_5\text{--C}_{19}$), presenting performance comparable to commercial catalysts, even without the use of noble metal promoters. These findings highlight the feasibility of mesoporous niobia as a catalytic support for hydrocarbon conversion applications, and this research contributes to the advancement of catalytic technologies aligned with global demands for emission reduction and energy transition.

Keywords: Niobium pentoxide. High-surface-area niobia. CO hydrogenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma simplificado do processo da síntese de Fischer-Tropsch para a obtenção de combustíveis sintéticos.	26
Figura 2. Mecanismo de adosrção de carboneto na SFT	30
Figura 3. Mecanismo enol na SFT	31
Figura 4. Mecanismo de inserção de CO na SFT	32
Figura 5. Distribuição dos produtos da SFT em função da probabilidade de crescimento de cadeia α	35
Figura 6. Representação das Estruturas geométricas e eletrônicas de átomos individuais, aglomerados e nanopartículas.....	43
Figura 7. Fluxograma do procedimento da síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ utilizando uréia como direcionador de estrutura	53
Figura 8. Padrões de XRD de suportes usando UREIA, PVP e F127 como sufactantes	58
Figura 9. Isoterma de adsorção-dessorção de N_2 das amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	58
Figura 10. Perfil da perda de massa (a) TG e (b) DTG	61
Figura 11. Curvas de FTIR das amostras calcinadas.....	63
Figura 12. Perfil do TPD- NH_3 das amostras reduzidas	65
Figura 13. A dependência do pH dos potenciais ZETA para $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	69
Figura 14. Padrões DRX dos suportes para catalisadores frescos utilizando uréia em diferentes tempos de cristalização (a) na região de alto ângulo e (b) na região de baixo ângulo	71
Figura 15. Micrografias de Microscopia Eletônica de Varredura (MEV) com mapeamento de EDS da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	74
Figura 16. Padrões de DRX dos suportes frescos utilizando ureia como direcionador de estrutura em diferentes temperaturas de calcinação	76
Figura 17. Spectros RAMAN dos suportes frescos utilizando ureia como direcionador de estrutura em diferentes temperaturas de calcinação	77
Figura 18. Fluxograma da Síntese de dos catalisadores de cobalto.....	88
Figura 19. Perfil TG e dTG da amostra 10Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ utilizada como referência para calcinação das amostras.....	89
Figura 20. Representação esquemática da unidade multipropósito utilizada para realização de TPR- H_2	91
Figura 21. Fluxograma da unidade experimental da SFT.	95
Figura 22. Representação esquemática de um de um reator PFR	103

Figura 23. Padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área em baixo ângulo.....	107
Figura 24. Padrões de DRX para os catalisadores (a) frescos de alta área (c) e frescos de baixa área.....	109
Figura 25. Padrões de DRX para os catalisadores reduzidos <i>in situ</i> com H ₂ e passivados	110
Figura 26. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho dos poros BJH das amostras calcinadas de alta área (a) e das amostras de baixa área (b)	113
Figura 27. Perfis TPR-H ₂ de catalisadores de à base de cobalto suportados em nióbia de alta área.....	117
Figura 28. Dados da Taxa de Reação de CO dos catalisadores na SFT (a) e conversão de CO em baixas conversões em 8 horas de reação (b)	121
Figura 29. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 250 °C	122
Figura 30. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 280 °C	123
Figura 31. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 300 °C	123
Figura 32. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 250 °C e 20 bar.....	125
Figura 33. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 280 °C e 20 bar.....	128
Figura 34. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 300 °C e 20 bar.....	130
Figura 35. Comparação da conversão de CO na SFT para os diferentes catalisadores com o sistema operando à 250 °C e 20 bar.....	131
Figura 36. Comparação da distribuição dos produtos da SFT utilizando os catalisadores á base de nióbia e um catalisador comercial	133
Figura 37. Padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área preparados por 2 métodos diferentes	140
Figura 38. Padrões de DRX para os catalisadores reduzidos e passivados de alta área preparados por 2 métodos diferentes.....	141
Figura 39. Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ e distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados	143
Figura 40. Perfis TPR-H ₂ de catalisadores preparados por diferentes métodos	145
Figura 41. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 250 °C e 20 bar.....	148
Figura 42. Representação esquemática da rampa utilizada no forno no GC-17A Shimadzu.	174

Figura 43. Cromatogramas obtidos na análise dos produtos gasoso no GC-17A Shimadzu (A) TCD e (B) FID.....	175
Figura 44. Representação esquemática da rampa utilizada no forno no GC-2010 Shimadzu	176
Figura 45. Cromatograma dos hidrocarbonetos obtidos no GC-2010 Shimadzu.....	176
Figura 46. Curva genérica utilizada para calibração dos produtos obtidos na SFT	177
Figura 47. FTIR das amostras (a) comparação dos espectros de PVP+ANO, ANO puro e PVP puro (b) comparação dos espectros de F127+ANO, ANO puro e F127 puro (c) comparação dos espectros de UREIA+ANO, ANO puro e UREIA pura.	184
Figura 48. TG e dTG das amostras (a) TG e dTG da amostra de F127 (b) TG e dTG da amostra de PVP (c) TG e dTG da amostra de UREIA.....	186

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Plantas da SFT em operação na atualidade.....	28
Tabela 2. Principais características de dos catalisadores mais utilizados pra SFT.....	40
Tabela 3. Comparação entre adsorção-dessorção de nitrogênio (tamanho dos poros da área superficial e distribuição do volume dos poros).....	60
Tabela 4. Avaliação termogravimétrica das amostras desde a temperatura ambiente até 1000 °C	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. Quantidade total de amônia dessorvida nas amostras de Nb ₂ O ₅ -m preparadas com diferentes agentes de mesoporosidade.....	67
Tabela 6. Comparação de adsorção-dessorção de nitrogênio (tamanho dos poros da área superficial e distribuição do volume dos poros) em diferentes tempos de cristalização.....	73
Tabela 7. Comparação adsorção-dessorção de nitrogênio (área de superfície. tamanho de poros e distribuição de volume de poros) em diferentes temperaturas de calcinação usando as instruções de mesoporosidade do agente ureia.....	78
Tabela 8. Propriedades estruturais dos catalisadores frescos e reduzidos <i>in situ</i> com H ₂	111
Tabela 9. Propriedades texturais dos catalisadores frescos calcinados	115
Tabela 10. Grau de redução medido por TPR-H ₂ e consumo de H ₂ das amostras calcinadas	118
Tabela 11. Comparativo da razão de consumo Hidrogênio e Cobalto obtidos na análise de TPR	119
Tabela 12. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 250 °C	126
Tabela 13. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 280 °C	127
Tabela 14. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 300 °C	129
Tabela 15. Propriedades estruturais dos catalisadores preprarados por diferentes métodos frescos e reduzidos <i>in situ</i> com H ₂	142
Tabela 16. Propriedades texturais dos catalisadores frescos calcinados	144
Tabela 17. Grau de redução medido por TPR-H ₂ e consumo de H ₂ das amostras calcinadas	146
Tabela 18. Razão de consumo Hidrogênio e Cobalto obtidos na análise de TPR-H ₂	146
Tabela 19. Condições operacionais utilizadas no detector TCD do GC-17A Shimadzu.	173
Tabela 20. Condições operacionais utilizadas no detector FID do GC-17A Shimadzu.....	174
Tabela 21. Condições operacionais utilizadas no forno GC-17A Shimadzu.	174
Tabela 22. Condições operacionais utilizadas no detector FID do GC-2010 Shimadzu.....	175
Tabela 23. Condições operacionais utilizadas no forno GC-17A Shimadzu.	175
Tabela 24. Pureza e composição dos gases utilizados nas calibrações.	178

Tabela 25. Tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos gasosos	179
Tabela 26. Informações dos reagentes utilizados nas calibrações dos produtos líquidos	179
Tabela 27. Tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos líquidos	181

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
SUMÁRIO	xiv
CAPÍTULO 1	18
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. Estrutura da tese	20
1.1.1. Capítulo 2: Revisão Bibliográfica.....	20
1.1.2. Capítulo 3: Síntese de Preparação da nióbia de Alta Área para aplicações como suporte de catalisadores de FT	21
1.1.3. Capítulo 4: Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores x%Co suportado em Nb ₂ O ₅ -m.....	21
1.1.4. Capítulo 5: Estudo do método de preparação dos catalisadores	21
1.1.5. Capítulo 6: Conclusão.....	22
CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
1. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	23
2.1. Mecanismos	29
2.1.1. Mecanismo Carboneto	29
2.1.2. Mecanismo Enol.....	30
2.1.3. Mecanismo de inserção de CO	32
1.1. Distribuição de produtos na SFT	33
2. FATORES QUE INFLUENCIAM A SFT	35
2.1. Temperatura	35
2.2. Pressão	37
2.3. GHSV (<i>gas hourly space velocity</i>).....	38
2.4. Catalisadores	39
2.4.1. Catalisadores de cobalto	40
2.5. Suporte	42

2.5.1. Nióbia.....	45
CAPÍTULO 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NIÓBIA DE ALTA ÁREA (Nb₂O₅)	
COMO SUPORTE PARA CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH.....49	
1. INTRODUÇÃO49	
2. MATERIAIS E MÉTODOS52	
2.1. Síntese de Nb ₂ O ₅ utilizando uréia como direcionador de estrutura	52
2.2. Síntese de Nb ₂ O ₅ utilizando PVP e Pluronic-F127 como direcionador de estrutura.....	53
2.3. Caracterizações físico-químicas.....	54
2.3.1. Adsorção-dessorção de nitrogênio	54
2.3.2. Difração de raios X (DRX).....	54
2.3.3. Termogravimetria (TG)	55
2.3.4. Fluorescência de Raios X (FRX)	55
2.3.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	55
2.3.6. Espectroscopia Raman	55
2.3.7. Potencial ZETA	55
2.3.8. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	56
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES57	
3.1. Efeito do agente direcionador de estrutura	57
3.2. Efeito do tempo de cristalização	70
3.3. Efeito da temperatura de calcinação	75
4. CONCLUSÃO.....81	
CAPÍTULO 4 ESTUDO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM	
NIÓBIA DE ALTA ÁREA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH.....82	
1. INTRODUÇÃO82	
2. MATERIAIS E MÉTODOS86	
2.1. Preparação dos catalisadores.....	86
2.1.1. Síntese dos catalisadores de cobalto.....	86
2.2. Técnicas de Caracterização	89
2.2.1. Adsorção-dessorção de nitrogênio	89
2.2.2. Difração de Raios-X (DRX)	90
2.2.3. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H ₂)	90
2.2.5. Redução e Passivação dos catalisadores	94
2.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX)	94
2.2.7. Teste Catalítico unidade de FT	95

2.2.7.1. Conversão de CO	97
2.2.7.2. Seletividade para CH₄ e CO₂	99
2.2.7.3. Seletividade para C₂, C₃, C₄.....	101
2.2.7.4. Seletividade para C₅₊.....	102
2.2.7.5. Distribuição dos produtos ASF	102
2.2.7.6. Taxa de reação da SFT.....	103
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	107
3.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores	107
3.2. Performance dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.....	119
3.2.1. Taxa da reação	119
3.2.2. Distribuição ASF	121
3.2.3. SFT à 250 °C.....	124
3.2.4. SFT à 280 °C.....	126
3.2.5. SFT à 300 °C.....	128
3.2.6. Avaliação da SFT com catalisador comercial	131
4. CONCLUSÃO.....	135
CAPÍTULO 5 ESTUDO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	
137	
1. INTRODUÇÃO	137
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	139
2.1. Preparação dos catalisadores: Via úmida	139
2.2. Preparação dos catalisadores: Precipitação Homogênea	139
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	140
3.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores	140
3.2. Performance dos catalisadores na SFT	147
4. CONCLUSÃO.....	149
Considerações finais da tese	150
Sugestões para trabalhos futuros	151
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
ANEXOS	173

ANEXO I. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	173
ANEXO II. CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS.....	177
Anexo II (a). Materiais e Métodos	178
ANEXO III. DECONVOLUÇÃO RESULTADOS TPR-H₂	182
ANEXO IV. MATERIAL SUPLEMENTAR DAS ANÁLISES DE FTIR E TG	184
ANEXO V. PARTICIPAÇÕES E CONTRIBUIÇÕES EM OUTROS TABALHOS ENVOLVIDOS NESSA TESE/PROJETO	187

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Diante do desafio de combater as mudanças climáticas e de limitar o aumento da temperatura global a 1,5 °C até 2050, alcançar emissões líquidas zero de carbono tornou-se uma prioridade urgente (S. J. Davis et al., 2018; IPCC, 2022; United Nation, 2024). Atualmente, cerca de 85% das necessidades energéticas globais dependem de combustíveis fósseis, que são os principais responsáveis pelas emissões de gases de efeito estufa (GEE), constituindo o principal fator das mudanças climáticas (Thangaraj et al., 2024). Nesse contexto, a conscientização social sobre a sustentabilidade tem ganhado força, impulsionando o desenvolvimento de soluções alternativas e limpas para a geração de energia (Buthelezi et al., 2024; Vosoughi et al., 2017).

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma tecnologia amplamente utilizada, que converte cataliticamente o gás de síntese (Syngas), uma mistura de H₂ e CO, sob condições controladas, em hidrocarbonetos e compostos oxigenados (Lömker et al., 2025). Essa reação visa a produção de combustíveis de transporte livres de enxofre e aromáticos, resultando em uma ampla gama de produtos, como parafinas, olefinas, álcoois e aldeídos (Buthelezi et al., 2024; Júnior et al., 2025; Mansouri et al., 2013; Odunsi et al., 2016; R. Zhang et al., 2023).

A reação ocorre em reatores que permitem diferentes configurações, nos quais os catalisadores, geralmente à base de cobalto ou ferro, são expostos a temperaturas entre 200 e 350 °C e pressões entre 20 e 40 bar (D. C. de Oliveira et al., 2023). As olefinas lineares, principais produtos de interesse na síntese de Fischer-Tropsch (SFT), são obtidas por meio do craqueamento da nafta seguido da desidrogenação do etileno (Mahmoudi et al., 2017; Schulz & Claeys, 1999; Z. Zhang et al., 2025). A seletividade dessas olefinas, bem como dos demais produtos formados na reação, depende diretamente das condições operacionais e do tipo de catalisador empregado (Zarin Torang et al., 2021; Z. Zhang et al., 2025).

Nos últimos anos, diversos estudos sobre o desenvolvimento de catalisadores para a SFT têm ganhado destaque. Catalisadores à base de cobalto (Co) como fase ativa são conhecidos por sua alta seletividade para hidrocarbonetos saturados de cadeia longa e por apresentarem uma taxa de desativação lenta (Aurud et al., 2024; Khodakov et al., 2007; J.-X. Liu et al., 2017; Tsakoumis et al., 2010). No entanto, esses catalisadores são mais sensíveis a impurezas (Balonek et al., 2010; Gholami et al., 2022), possuem baixa seletividade para reações de

deslocamento gás-água (WGSR) (Aurud et al., 2024; Dry, 2004a; Gholami et al., 2020; Lömker et al., 2025) e apresentam custos elevados. Para contornar essas limitações, diversas estratégias têm sido empregadas com o objetivo de melhorar a atividade e a estabilidade dos catalisadores (Lyu et al., 2020), como o uso de materiais que promovam uma melhor dispersão da fase ativa (Gholami et al., 2021, 2022; Wentrup et al., 2022).

Materiais com estruturas mesoporosas ordenadas têm atraído grande interesse como suportes devido às suas propriedades intrínsecas (Kresge et al., 1992; Xin et al., 2023). Essas propriedades incluem altas áreas superficiais, estruturas uniformes e tamanhos de poros ajustáveis, características que conferem vantagens significativas em processos catalíticos heterogêneos (de Sá da Silva et al., 2022; Gallo et al., 2011; Umeshbabu et al., 2023). A atividade catalítica está diretamente relacionada à área superficial, o que favorece processos como boa absorção e dessorção. Além disso, as estruturas uniformes e os poros ajustáveis proporcionam excelentes efeitos de superfície, resultando em um desempenho catalítico superior (Gallo et al., 2011; Huang et al., 2019; Ma et al., 2022; S. Wang, 2009).

Catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch (FT) são frequentemente suportados em materiais óxidos, como: SiO (Heikkinen et al., 2024), Al₂O₃ (Y. Liu et al., 2024) e TiO₂ (Jacobs et al., 2002). Contudo, estruturas mesoporosas ordenadas de óxidos metálicos, como o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅), têm recebido crescente atenção devido ao seu baixo custo e ampla aplicabilidade (Prado et al., 2008). A nióbia, quando utilizado como suporte para catalisadores à base de cobalto, apresenta uma seletividade notável para hidrocarbonetos C₅₊ (Frydman et al., 1993; Schmal et al., 2000; Soares et al., 1993; Xiao et al., 2020).

Contudo, em comparação com suportes como SiO₂ (Cai et al., 2017) e γ -Al₂O₃ (Lillebø et al., 2017) a nióbia apresenta uma porosidade significativamente menor, o que limita a dispersão de cargas de metal ativo, especialmente para baixas concentrações (>5% em peso). Portanto, o desenvolvimento de uma abordagem eficaz para manter a alta porosidade da nióbia poderia torná-la um material de suporte promissor (Gholami et al., 2021; Okonye et al., 2021; Soares et al., 1993; Wentrup et al., 2022; Wolf et al., 2021).

Estudos de Huang et al. (2019) apresentam a nióbia mesoporosa (MNb) com diâmetro de poro uniforme de 7,5 nm e área superficial BET de 226 m²/g, semelhante às áreas das zeólitas. Já Rathnayake et al. (2020) relatam uma nióbia cristalina mesoporosa com área

superficial BET de 155 m²·g e diâmetro de poro variando entre 3,4 e 7,8 nm (Huang et al., 2019; Rathnayake et al., 2020).

Com base em estudos sobre a aplicabilidade da nióbia como suporte, a inovação desta tese está na proposta de um novo material, composto por nióbia mesoporosa, sintetizado de forma simples e com materiais de baixo custo. O objetivo é superar as limitações da nióbia convencional, particularmente em relação à porosidade e área superficial. Esse desenvolvimento não apenas contribui para o aprimoramento dos catalisadores de cobalto na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), mas também oferece uma alternativa mais eficiente em comparação com suportes tradicionais e catalisadores comerciais.

Com base nesses objetivos, o presente estudo propõe uma abordagem alternativa, focada na preparação de nióbia mesoporosa com alta área superficial e boa porosidade. Para atingir esses objetivos, o suporte foi preparado pelo método hidrotérmico, no qual foi avaliado o efeito de diferentes direcionadores de estrutura (ureia, PVP e P127), tempo de cristalização (12, 36 e 48 horas) e temperatura de calcinação (400, 500 e 600 °C) na síntese de nióbia mesoporosa, utilizando o oxalato amoniacial de nióbio como precursor inorgânico. Este estudo visa compreender como esses parâmetros influenciam as propriedades finais do material e otimizar a preparação de suportes para catalisadores de cobalto aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch

Todos os detalhes dessas etapas estão descritos nos Capítulos 3, 4 e 5.

1.1. Estrutura da tese

1.1.1. Capítulo 2: Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será apresentada uma visão geral da Síntese de Fischer-Tropsch, abordando os metais e suportes utilizados no processo, além de discutir os principais mecanismos de reação envolvidos, as condições operacionais que afetam a performance catalítica e as diferentes estratégias para melhorar a eficiência do processo. Também serão explorados os avanços recentes em termos de novos materiais catalíticos, como os catalisadores à base de cobalto e as estruturas mesoporosas, destacando suas vantagens e desafios.

Por fim, serão analisados os produtos gerados na reação, como hidrocarbonetos de cadeia longa, e as aplicações industriais da SFT, com foco em suas contribuições para processos sustentáveis e para a produção de combustíveis limpos.

1.1.2. Capítulo 3: Síntese de Preparação da nióbia de Alta Área para aplicações como suporte de catalisadores de FT

Neste capítulo, será abordado um estudo detalhado sobre a síntese do suporte Nb_2O_5 , utilizando diferentes precursores e direcionadores de estrutura, com o objetivo de otimizar suas propriedades para aplicação como suporte de catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Serão discutidos os métodos de preparação empregados, além das condições de síntese que influenciam a formação da estrutura mesoporosa e a área superficial do material. Também, serão apresentadas as caracterizações realizadas, como análise de área superficial BET, distribuição de tamanhos de poros, difração de raios X (XRD), espectroscopia de infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e outras técnicas relevantes, visando avaliar a morfologia, a porosidade e a estabilidade da nióbia obtida.

O capítulo também discutirá as vantagens dessas características para a dispersão de catalisadores e as implicações para o desempenho na reação de FT.

1.1.3. Capítulo 4: Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores x%Co suportado em $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$

Neste capítulo, será abordada a reação de Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de cobalto (Co) em diferentes proporções, suportados em nióbia de alta área ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$). Serão discutidos os preparativos e as condições de operação para a implementação desses catalisadores na reação de FT, incluindo as temperaturas, pressões e o tempo de reação utilizados.

Além disso, será analisado o impacto da proporção de cobalto no desempenho catalítico, com ênfase na seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa (C_{5+}), na conversão do gás de síntese e na estabilidade do catalisador.

O capítulo também abordará a comparação entre os diferentes catalisadores de cobalto suportados em $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$, avaliando sua eficiência em relação a outros suportes tradicionais. A caracterização pós-reação, incluindo a análise de desativação, irá fornecer insights sobre os mecanismos envolvidos na atividade catalítica e na estabilidade desses materiais.

1.1.4. Capítulo 5: Estudo do método de preparação dos catalisadores

Neste capítulo, será realizado um estudo detalhado sobre os efeitos dos diferentes métodos de preparação dos catalisadores aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Serão apresentados os métodos de impregnação via úmida e precipitação homogênea, destacando suas características, vantagens e limitações no contexto da produção de catalisadores suportados.

Serão discutidos os impactos de cada método na dispersão das partículas metálicas, na interação metal-suporte, na área superficial e na formação de sítios ativos. Além disso, serão apresentadas as análises de caracterização realizadas nos catalisadores preparados, como redução a temperatura programada (TPR-H₂), difração de raios X (XRD) para investigar a influência do método de preparação nas propriedades físico-químicas dos materiais.

O desempenho catalítico dos materiais sintetizados será avaliado na SFT, destacando os resultados em termos de conversão de CO, seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa (C₅₊) e estabilidade ao longo do tempo de reação.

Por fim, o capítulo discutirá como a escolha do método de preparação pode influenciar diretamente o desempenho do catalisador e a eficiência do processo.

1.1.5. Capítulo 6: Conclusão

Neste capítulo, serão apresentadas as principais conclusões da tese, com uma análise crítica dos resultados obtidos ao longo do trabalho. Será discutido o impacto das diferentes abordagens e metodologias empregadas, destacando as contribuições para o avanço do conhecimento na área de catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch e hidroprocessamento.

Além disso, serão feitas recomendações para trabalhos futuros, sugerindo possíveis direções para pesquisas adicionais que possam aprimorar a eficiência, a estabilidade e a sustentabilidade dos processos catalíticos abordados.

O capítulo também enfatizará as possíveis aplicações industriais das soluções propostas e como os resultados podem ser aplicados para o desenvolvimento de novas tecnologias na área de conversão de biomassa e produção de combustíveis limpos.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

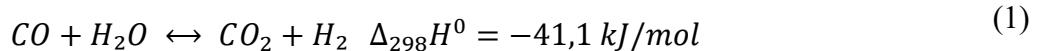
1. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação bem conhecida capaz de gerar combustíveis sintéticos e produtos químicos de valor agregado a partir de fontes não petrolíferas (Y. Chen et al., 2021; Li et al., 2018; W. Wu et al., 2024). Esse processo é conhecido por converter cataliticamente o gás de síntese (mistura de H₂ e CO) em hidrocarbonetos lineares na faixa da gasolina, diesel e querosene (F. Jiao et al., 2023; Mahmoudi et al., 2017; van de Loosdrecht et al., 2013; Wentrup et al., 2022).

As reações de Fischer-Tropsch (FT) são geralmente realizadas com o auxílio de catalisadores à base de ferro (Ren et al., 2024), cobalto (Liang et al., 2024), dependendo do produto desejado e das condições operacionais (B. H. Davis, 2007; Khodakov et al., 2007; Li et al., 2018; L. Zhang et al., 2024). Atualmente, existem dois modos de operação da SFT: baixa e alta temperatura (Wentrup et al., 2022).

O processo de síntese de Fischer-Tropsch de alta temperatura, também conhecido como *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), opera em temperaturas entre 300 e 350 °C, utilizando catalisadores à base de ferro (Dry, 2002; Khodakov, 2009; P. Wang et al., 2018; K. Wu et al., 2024). Esses catalisadores produzem principalmente gasolinas e olefinas lineares de baixa massa molecular (Cheng, Lin, et al., 2017; Qian et al., 2024; Ren et al., 2024; Wentrup et al., 2022). Nesse processo, as reações de deslocamento gás-água (*water gas-shift reaction - WGSR*) são favorecidas e ocorrem rapidamente (Bukur et al., 2016; Busca et al., 2024; Tang et al., 2024).

Portanto, recomenda-se que a razão H₂ do gás de síntese seja próxima de 1, para que todos os produtos possam, em princípio, ser convertidos em hidrocarbonetos (Dry, 2002; Opeyemi Otun et al., 2021; Wentrup et al., 2022). A reação de deslocamento gás-água (WGSR), tida como uma reação secundária para catalisadores de ferro, é representada na Equação (1).



Além disso, os catalisadores de ferro, são os preferidos para processos no qual o gás de síntese é proveniente do processamento do carvão ou biomassa, que normalmente apresenta uma relação H₂/CO mais baixa ou contém uma quantidade significativa de CO₂ (J. Jiao et al., 2025; Khodakov, 2009; Khodakov et al., 2007; Wentrup et al., 2022).

Já o processo de Fischer-Tropsch operando em baixas temperaturas (*Low Temperature Fischer-Tropsch – LTFT*), entre 200 e 240 °C (Buthelezi et al., 2024), produz ceras lineares de alta massa molecular, utilizando catalisadores de ferro (Liang et al., 2024) ou cobalto (Dry, 2002; Iglesia, 1997; Jacobs et al., 2002; Khodakov, 2009; Y. Liu et al., 2024).

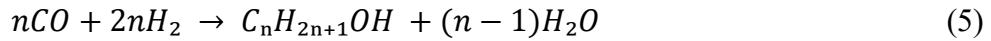
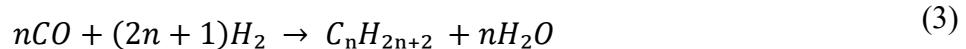
Esse processo requer uma razão H₂/ Co de 2, pois a reação predominante é a própria reação de FT, com reações secundárias sendo menos favorecidas, o que resulta em maiores rendimentos de produtos (Dry, 2002; Steynberg & Mark, 2004; ten Have & Weckhuysen, 2021; Wolf et al., 2021).

Baseada na hidrogenação do monóxido de carbono (CO), a formação de hidrocarbonetos é descrita por meio de uma reação simplificada de polimerização exotérmica, apresentada na Equação (2).



No qual (-CH₂ -)_n é o monômero que cresce na formação dos hidrocarbonetos até um número *n* de carbonos. Essas reações são catalisadas e ocorrem na superfície do catalisador (Dry, 2008; Mahmoudi et al., 2017; Wentrup et al., 2022).

Os principais produtos na formação desses hidrocarbonetos são as parafinas/alcanos (2) e olefinas/alcenos (3), porém, produtos oxigenados/álcoois (5) também podem ser gerados. As reações de formação desses produtos são apresentadas nas Equações 3, 4 e 5 respectivamente.

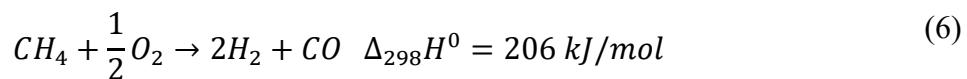


As primeiras pesquisas sobre a hidrogenação de CO para a formação de hidrocarbonetos tiveram início no século XX, quando Sabatier e Senderens produziram metano (CH_4) utilizando catalisadores à base de cobalto e níquel em temperaturas entre 180 °C e 200 °C, sob pressão atmosférica (Dry, 2002; Khodakov, 2009; Schulz, 1999; Steynberg & Mark, 2004; van de Loosdrecht et al., 2013; Wentrup et al., 2022; Wolf et al., 2021).

Já em 1922, os cientistas alemães Hans Fischer e Franz Tropsch apresentaram o processo "Synthol", no qual formaram compostos orgânicos oxigenados. Essas reações foram realizadas sob altas pressões (aproximadamente 100 bar) e a 400 °C, utilizando ferro alcalinizado. Em 1923, Fischer e Tropsch descobriram que mais hidrocarbonetos poderiam ser formados sob pressões mais baixas e com o uso de diferentes catalisadores (Fe/ZnO e Co/Cr_2O_3), dando origem à síntese de Fischer-Tropsch (Khodakov et al., 2007; Mahmoudi et al., 2017; Stranges, 2007; Wolf et al., 2021).

Atualmente, a SFT é uma tecnologia utilizada para produzir combustíveis sem fontes petrolíferas. Ela converte recursos contendo carbono, como biomassa, em gás de síntese, que é transformado cataliticamente em combustível. A fonte de carbono para a produção de gás de síntese pode ser proveniente da combustão (Dai & Dai, 2022), pirólise (Wen et al., 2022), gaseificação (Matamba et al., 2022) ou de biomassas, carvão e produtos agrícolas, dependendo da proporção H_2 que se deseja obter. Essa proporção afeta diretamente o tipo de catalisador que será utilizado e as condições do processo (D. C. de Oliveira et al., 2023; Opeyemi Otun et al., 2021).

A Equação (6) representa a reação de reforma a vapor do metano para a produção de gás de síntese, ou syngas, que é a matéria-prima principal para a síntese de Fischer-Tropsch.



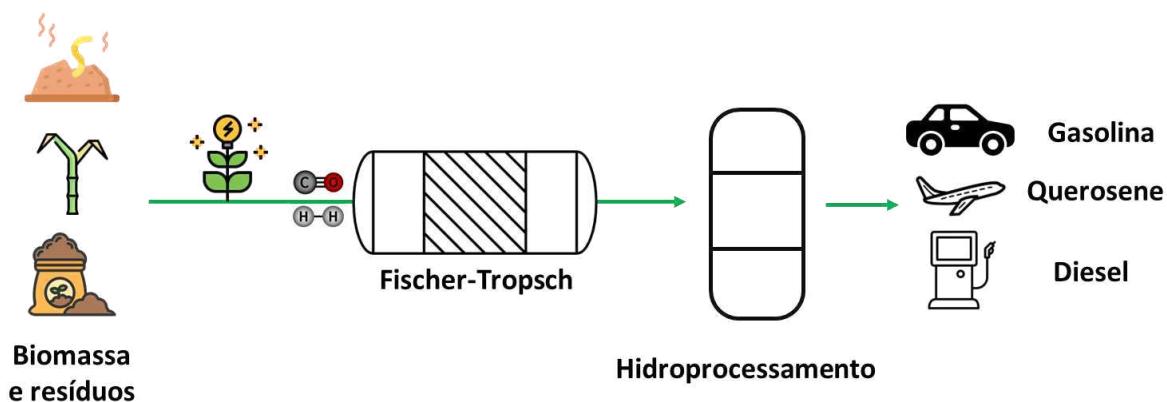
Os combustíveis sintéticos produzidos, são compatíveis com os combustíveis obtidos de fontes petrolíferas e pensando à longo médio prazo, apresentam-se como uma opção promissora devido à facilidade e aceitação do mercado (Bridgwater, 2012).

No entanto, a fim de garantir as propriedades e boa octanagem dos combustíveis, etapas de decomposição dos hidrocarbonetos formados é requerida como o hidrocraqueamento catalítico e/ou hidroisomerização, essa decomposição, pode ser feita por meio da inclusão de catalisadores bifuncionais (Dry, 2004b, 2004c).

A Figura 1 representa o fluxograma simplificado das etapas básicas da SFT, até a transformação dos combustíveis sintéticos.

FIGURA 1. Fluxograma simplificado do processo da síntese de Fischer-Tropsch para a obtenção de combustíveis sintéticos.

Fonte: Adaptado de (Gutiérrez-Antonio et al., 2017)



O gás de síntese proveniente da gaseificação ou pirólise da biomassa e/ou resíduos é enviado para o reator de FT, onde pode ser convertido em SAF (combustível de aviação sustentável) e em outros combustíveis líquidos por meio de processos de craqueamento catalítico (J. Yang et al., 2014).

A SFT possui um desafio significativo, no qual é necessário gerenciar a composição do produto e refinar o óleo sintético para atender aos padrões SAF e demais legislações. Para isso, os catalisadores utilizados na SFT, como cobalto (Co), ferro (Fe), níquel (Ni) e rutênio (Ru),

desempenham um papel crucial na obtenção do rendimento, composição e seletividade desejados do produto (Rogachuk & Okolie, 2024).

Em 1993, a Shell iniciou a operação da primeira instalação comercial que emprega a tecnologia SFT utilizando gás natural como matéria-prima, localizada em Bintulu, Malásia, e utilizando catalisadores de cobalto. Nos dias de hoje, nas três fábricas da Sasol, o gás de síntese é principalmente obtido pela gaseificação do carvão nos gaseificadores Lurgi de cinzas secas, nessa planta, a razão H₂/CO é de cerca de 1,8 e por isso é adequada como gás de alimentação para os reactores LTFT de produção de cera (Gholami et al., 2021; Leckel, 2009; van de Loosdrecht et al., 2013).

Na planta da Shell, a principal fonte de gás de síntese é a oxidação parcial não catalítica do gás natural. A razão H₂:CO é de cerca de 1,7 e é apropriada para uso de catalisadores de cobalto em processos LTFT, contudo, a proporção H₂:CO é aumentada visando um aumento de conversão de CO, esse aumento ocorre por meio da adição do gás rico em H₂ produzido pela corrente catalítica que reforma os gases residuais dos reatores FT (após eliminação da água e dos hidrocarbonetos FT mais pesados) (Dry, 2002, 2004b; Gholami et al., 2021, 2022; van Dyk et al., 2006; Wentrup et al., 2022).

TABELA 1. Plantas da SFT em operação na atualidade

Empresa	Localização	Matéria-Prima	Catalisador	Produtos Principais	Tipo de reator
Sasol	Sasolburg, África do Sul	Carvão e Gás Natural	Fe/K fundido	Gasolina	Leito de lama
Sasol	Secunda, África do Sul	Carvão e Gás Natural	Fe/K precipitado	Gasolina e Diesel	Leito Fluidizado
Shell	Bintulu, Malásia	Gás Natural	Co/SiO ₂ e Co/TiO ₂	Nafta, querosene e diesel	Leito fixo multitubular
Petro SA	Mosselbay, África do Sul	Gás Natural	Fe/K fundido e Co/Al ₂ O ₃	Gasolina e químicos	Leito fixo Circulante
Sasol (Oryx)	Ras Laffan, Cata	Gás Natural	Co/Al ₂ O ₃	Gasolina, óleo diesel e ceras	Leito de lama
Shell (Pearl)	Ras Laffan, Cata	Gás Natural	Co/TiO ₂	Gasolina e óleo diesel	Leito fixo multitubular
ChevronSasol	Escravos, Nigéria	Gás Natural	Co/Al ₂ O ₃	Gasolina, óleo diesel e ceras	Leito de lama
Velocys	Tóquio, Japão	Gás Natural	Co-Ru	Óleo diesel e ceras	Leito fixo com
Compact GTL	Londres, Inglaterra	Gás Natural	Co	Óleo diesel e ceras	Leito fixo com
Syntroleum	Colorado, EUA	Gás Natural	Co	Gasolina, óleo diesel e ceras	Leito de lama

A SFT é um processo consolidado utilizado em instalações industriais para a produção de hidrocarbonetos. Apesar disso, o mecanismo das reações envolvidas é complexo, e pesquisadores recentes têm sugerido mecanismos possíveis para explicar a formação de hidrocarbonetos e compostos oxigenados de cadeia longa. A diversidade de produtos gerados por essa tecnologia tem dificultado o consenso sobre um mecanismo específico para a SFT. As teorias propostas variam quanto à estrutura dos monômeros e das espécies precursoras, fundamentando-se em:

- (i) a ruptura das ligações C–O, seguida pela geração de espécies CH_x ou
- (ii) a inserção de CO na cadeia principal, resultando em espécies RCH_xOH.

Deste modo, entender o mecanismo reacional é importante para o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos para a hidrogenação do CO. Entre as hipóteses sugeridas para explicar a SFT, encontram-se os: 2.1.1. Mecanismo Carboneto, 2.1.2. Mecanismo Enol, 2.1.3.

Mecanismo de inserção de CO que serão discutidos nas sessões seguintes (Dry, 2002, 2004b; Gholami et al., 2022; Mousavi et al., 2015; Santos & Alencar, 2020).

2.1. Mecanismos

2.1.1. Mecanismo Carboneto

O modelo do carboneto, introduzido inicialmente por franz fischer e hans tropsch em 1926, é ilustrado na Figura 2. Esse mecanismo ainda fundamenta discussões contemporâneas (B. H. Davis, 2001; Dry, 2002; ten Have & Weckhuysen, 2021; van Santen et al., 2011). O modelo sugere que ocorre uma adsorção dissociativa do CO e H₂, seguida de sua incorporação na formação da cadeia, resultando na geração de várias espécies CH_x, como CH, CH₂ e CH₃ (Buthelezi et al., 2024; Gholami et al., 2022; Schweicher et al., 2012).

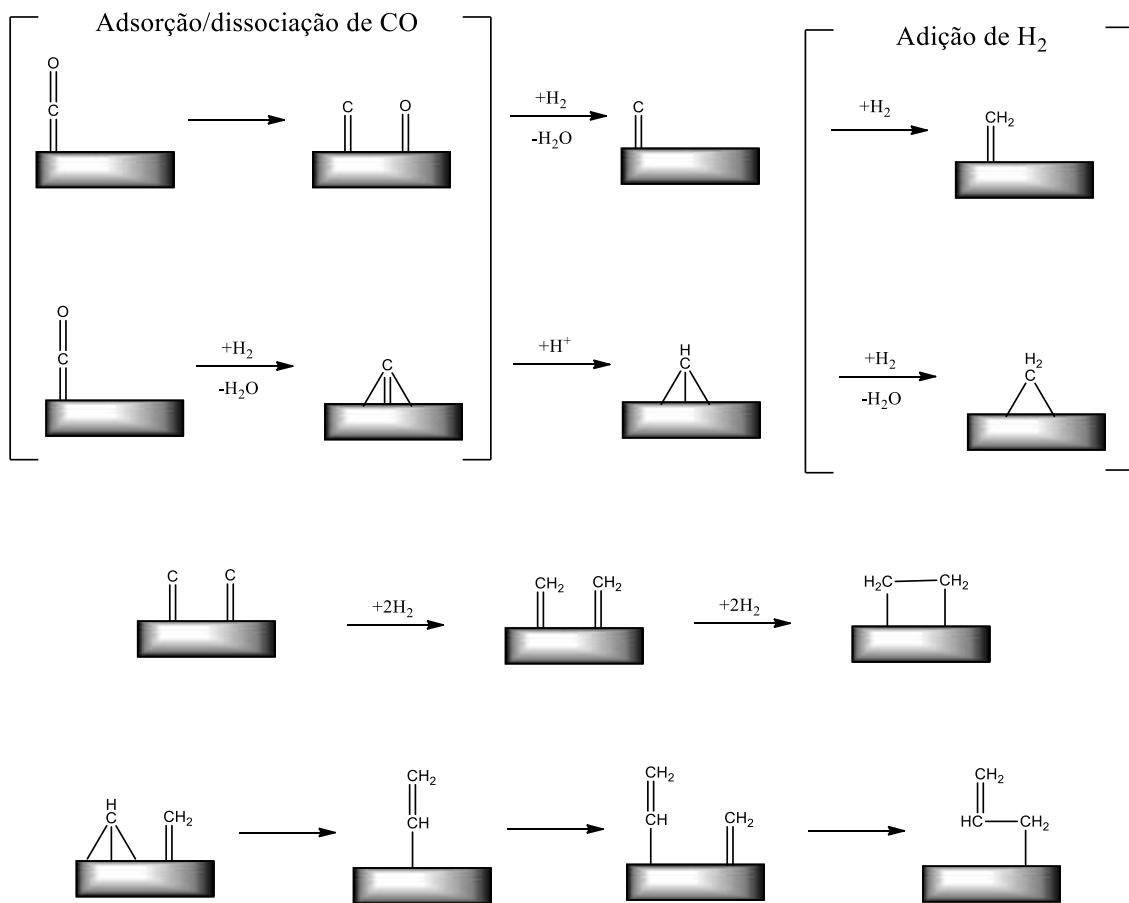
A extensão da cadeia carbônica acontece pela adição de monômeros a uma cadeia alquil em crescimento, permitindo a polimerização de –CH₂– em hidrocarbonetos de cadeia mais longa. O processo é concluído com a terminação dos produtos, que pode ocorrer pela adição de um grupo –CH₃ ou de hidrogênio, resultando em um alcano, ou pela eliminação de hidrogênio, levando à formação de um alceno (Buthelezi et al., 2024; Gholami et al., 2022; Schweicher et al., 2012).

Embora o mecanismo baseado em carboneto tenha forte suporte experimental, ele enfrenta dificuldades para explicar a formação de isômeros ramificados e compostos oxigenados, como álcoois e ácidos, que são frequentemente observados durante a SFT. A presença constante desses compostos, especialmente quando se utilizam catalisadores de ferro na reação de FT, indica que eles não podem ser ignorados (Athariboroujeny et al., 2019; Buthelezi et al., 2024; B. H. Davis, 2001, 2009; Gholami et al., 2022; R. Zhang et al., 2023).

Por isso, foi sugerido que as premissas desse mecanismo não estão completamente alinhadas com as evidências termodinâmicas relacionadas à hidrogenação do carboneto nas condições da síntese de Fischer-Tropsch. Essa constatação levou ao desenvolvimento de novos mecanismos modificados, como os mecanismos alquil, alquenil e alquilideno-hidreto-metilidina (Buthelezi et al., 2024; B. H. Davis, 2001; Lei et al., 2025).

FIGURA 2. Mecanismo de adosrção de carboneto na SFT

Fonte: Adaptado de (Basha et al., 2015)



No mecanismo alquil, proposto por Brady e Pettit (1980), o grupo $-\text{CH}_2$ adsorvido atua como o monômero, de forma semelhante ao que é observado no modelo original de carboneto, enquanto o CH_3 adsorvido é o iniciador do crescimento da cadeia.

Por outro lado, Maitlis (2004) apresenta o mecanismo alquenil, no qual sugere-se que uma espécie vinílica adsorvida ($\text{CH}_2=\text{CH}$) funciona como o iniciador da cadeia, com o $-\text{CH}_2$ adsorvido contribuindo para a extensão da cadeia (Maitlis, 2004).

Já no mecanismo de alquilideno-hidreto-metilidina, proposto por Ciobîcă et al. (2002), sugere-se que o monômero responsável pelo crescimento da cadeia não é o $-\text{CH}_2$ adsorvido, mas sim $\text{CH} + \text{H}$, enquanto um isômero vinílico $\text{CH}-\text{CH}_2$ é encarregado de iniciar o crescimento da cadeia (Ciobîcă et al., 2002).

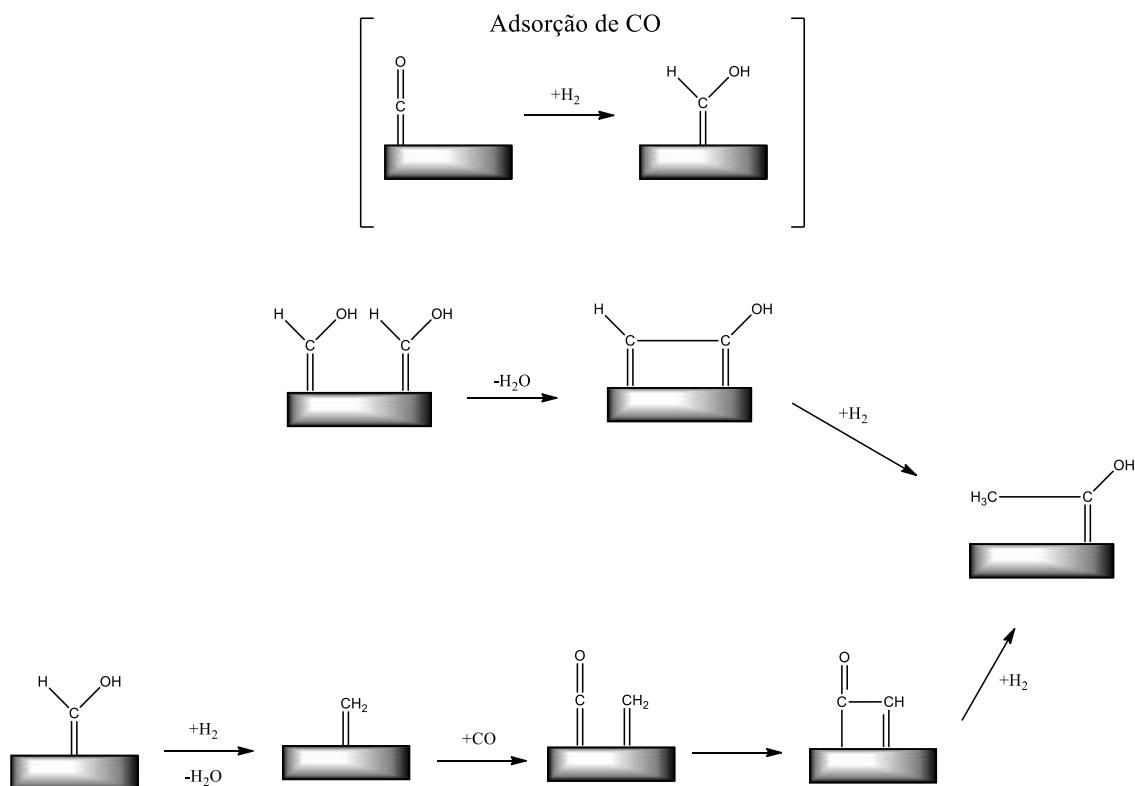
2.1.2. Mecanismo Enol

Levando em consideração as restrições associadas ao mecanismo de carboneto, a teoria enólica foi introduzida nos anos 50 e rapidamente se estabeleceu. Esse mecanismo sugere que o CO é adsorvido de forma não dissociativa e subsequentemente hidrogenado para gerar um enol (hcoh), que se expande por meio de uma sequência de reações de condensação e desidratação.

Além disso, acredita-se que a geração de hidrocarbonetos ramificados ocorra devido à atuação de uma espécie superficial do tipo RCH_xOH (B. H. Davis, 2001). A FIGURA 3 ilustra o mecanismo enol sugerido

FIGURA 3. Mecanismo enol na SFT

Fonte: Adaptado de (Basha et al., 2015)



Os estudos realizados por Kummer e Emmett (1953), assim como aqueles conduzidos por Kummer et al. (1951), apresentaram evidências robustas em apoio a esse mecanismo. Nesses trabalhos, um álcool ou alceno, ambos marcados com carbono-14, foram introduzidos juntamente com o gás sintético no sistema do reator, permitindo a análise da distribuição isotópica dos produtos (Kummer et al., 1951; Kummer & Emmett, 1953).

As conclusões desses estudos indicaram que tanto o álcool quanto o alceno marcados poderiam atuar como iniciadores do processo de crescimento da cadeia. Em um estudo paralelo, B. H. Davis (2001) chegou a descobertas que corroboram as observações feitas pelo grupo de Kummer (Kummer et al., 1951; Kummer & Emmett, 1953).

2.1.3. Mecanismo de inserção de CO

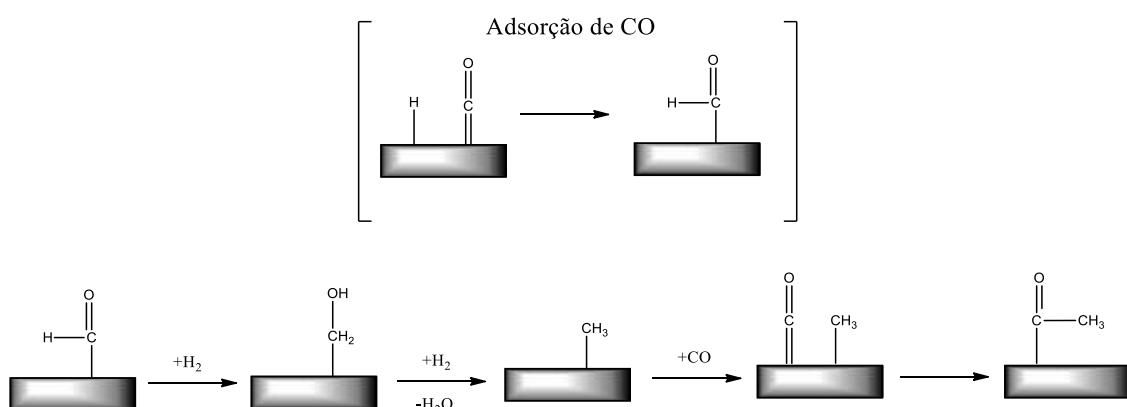
Embora o mecanismo enólico ofereça uma explicação para a síntese de álcoois, a teoria de inserção de CO propõe um caminho mais direto para alcançar esse resultado, conforme ilustrado na Figura 4. Introduzido por Pichler e Schulz, esse modelo sugere que o monóxido de carbono, quando adsorvido na superfície do catalisador, atua como um monômero reacional. O crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonílico em uma ligação metal-alquil ou metal-hidreto, gerando um grupo acila (Lei et al., 2025).

Este grupo, por sua vez, é hidrogenado para formar um grupo alquil enriquecido com um grupo metíleno adicional, com a água sendo gerada como subproduto.

Estudos de cinética e análises utilizando a teoria da densidade funcional (DFT) fornecem fundamentação teórica e experimental para essa abordagem (van Santen et al., 2013; J. Yang et al., 2013)

FIGURA 4. Mecanismo de inserção de CO na SFT

Fonte: Adaptado de (Basha et al., 2015)



1.1. Distribuição de produtos na SFT

Independentemente das condições operacionais, a SFT produz uma ampla gama de olefinas, parafinas e produtos oxigenados, como álcoois, aldeídos, ácidos e cetonas (Albuquerque et al., 2019; Dry, 2002). A distribuição dos produtos da SFT pode ser prevista por meio do modelo de distribuição de Anderson-Shulz-Flory (ASF) (Albuquerque et al., 2019; van de Loosdrecht & Niemantsverdriet, 2012).

Esse modelo enfatiza a dinâmica competitiva entre a extensão da cadeia de carbono, que gera um intermediário de superfície com um número aumentado de átomos de carbono, e a finalização da cadeia, que resulta em um produto que se desassocia do catalisador. Esse processo é controlado por uma constante de probabilidade de crescimento, designada como α (Barrios et al., 2020; Buthelezi et al., 2024).

Quando α se mantém constante, independentemente do tamanho da cadeia de carbono, e consideramos a massa total de carbono nos produtos que contêm n átomos de carbono (W_n), é possível estabelecer uma equação específica para representar essa relação (Anderson, 1984; Flory, 1936; Gholami et al., 2021, 2022).

$$W_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (7)$$

Em que W_n é a fração mássica de um hidrocarboneto com n átomos de carbono e α é a probabilidade de crescimento de cadeia, que pode ser definida pela Equação (8)

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (8)$$

Onde r_p e r_t são as velocidades de propagação e terminação respectivamente.

Substituindo a Equação (8) em (7) e aplicando o logarítmico neperiano obtem-se a Equação (9).

$$\ln \left(\frac{W_n}{n} \right) = n \ln \alpha + \ln \left[\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha} \right] \quad (9)$$

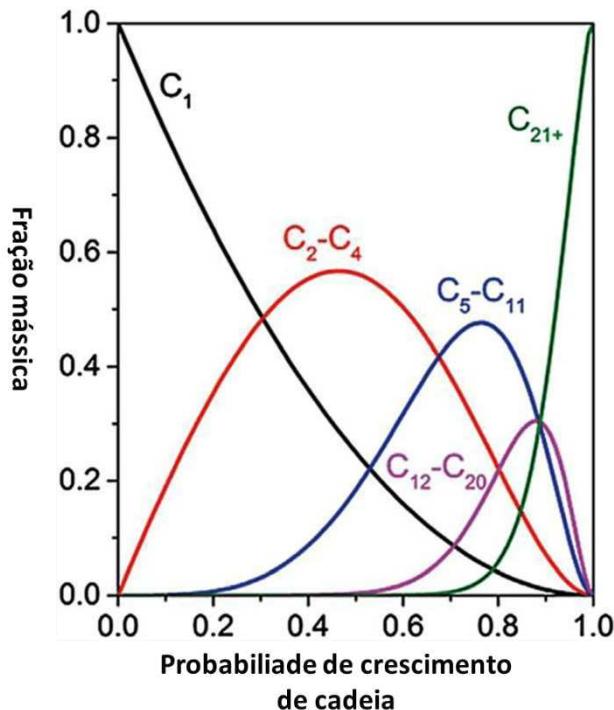
Essa equação reflete a ideia de que a probabilidade de formar uma cadeia de um determinado tamanho decresce exponencialmente com o aumento do tamanho da cadeia, controlada pelo parâmetro α . Quanto maior o valor de α (>80), maior a tendência de formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores. A representa a distribuição de hidrocarbonetos segundo a distribuição ASF(Albuquerque et al., 2019; Wentrup et al., 2022).

Ainda que o modelo ASF proporcione estimativas sobre a formação de hidrocarbonetos na SFT, desvios significativos são frequentemente notados na distribuição real dos produtos. Por exemplo, a quantidade de metano produzido muitas vezes excede o que é previsto pelo modelo ASF, especialmente ao se utilizar catalisadores de Cobalto e Rutênio, o que é atribuído à fragmentação hidrogenolítica de 1-olefinas em processos secundários (Cheng, Qiao, et al., 2017; Todic et al., 2013; Wentrup et al., 2022).

Por outro lado, os rendimentos de compostos C_2 e C_3 usualmente ficam abaixo do esperado em casos que envolvem catalisadores de Ferro e Cobalto. Dessa forma, o modelo ASF demonstra limitações na previsão exata da seletividade ótima para os produtos da síntese de Fischer-Tropsch, estimada entre 30 e 45% (Becker et al., 2019; Cheng, Qiao, et al., 2017; Guettel et al., 2008; Todic et al., 2013; van de Loosdrecht et al., 2013; Wentrup et al., 2022).

FIGURA 5. Distribuição dos produtos da SFT em função da probabilidade de crescimento de cadeia α

Fonte: Adaptado de (Guo et al., 2018)



Dessa forma, diversas estratégias são adotadas para aumentar a eficiência da SFT, incluindo diferentes tipos de reatores, condições de processo (pressão e temperatura), tipos de catalisadores, suportes, promotores, entre outros (Albuquerque et al., 2019; den Otter, Nijveld, et al., 2016).

Assim, nos próximos tópicos, será realizada uma revisão bibliográfica das estratégias mais abordadas na literatura que visam aprimorar a eficiência da SFT.

2. FATORES QUE INFLUENCIAM A SFT

2.1. Temperatura

A SFT é uma reação altamente exotérmica, o que significa que a temperatura é um dos parâmetros mais importantes nesse processo, no qual pode afetar a eficiência da reação e seletividade dos produtos (Dry, 2002, 2008).

A temperatura controla a seletividade dos hidrocarbonetos produzidos, independentemente do catalisador utilizado. Por exemplo, em altas temperaturas, formam-se produtos com menores números de carbonos e mais oxigenados, pois as altas temperaturas favorecem a quebra das ligações C-C. Além disso, a temperatura influencia o aumento do grau de ramificação e a formação de produtos secundários, como cetonas e aromáticos, o que está alinhado com as previsões termodinâmicas e a estabilidade comparativa dos produtos (Dry, 2002, 2004b; Wentrup et al., 2022).

Xu et al. 2018, investigaram o impacto da temperatura de reação na atividade do catalisador FeMn-HZSM-5. Eles observaram que a seletividade de aromáticos C₅₊ aumentou de 63,9% para 93,7% à medida que a temperatura subiu de 280 °C para 350 °C. No entanto, ao elevar a temperatura para 350 °C, houve uma diminuição de 52,9% na formação de aromáticos pesados. Essas mudanças na seletividade aromática podem ser atribuídas à desativação do HZSM-5, principalmente devido à deposição de coque que bloqueia os canais de zeólita. Além disso, a temperatura influenciou a distribuição dos aromáticos, com os aromáticos pesados sendo formados mais facilmente em temperaturas mais baixas (J. Jiao et al., 2025; Xu et al., 2018).

Zhang et al. 2022, investigaram como a temperatura da reação afeta o desempenho dos catalisadores FeMnK&Z5-NC, observando que, ao elevar a temperatura de 320 °C para 360 °C, a conversão de CO aumentou de 94,7% para 95,8%, enquanto a seletividade para CO₂ diminuiu de 40,1% para 31,5%. Isso ocorre porque temperaturas mais altas dificultam as reações de hidrogenação e deslocamento de gás de água (WGS), essenciais para o processo catalítico. Além disso, quando a temperatura foi aumentada de 320 °C para 340 °C, a seletividade para produtos aromáticos aumentou de 42,5% para 44,9%. No entanto, em temperaturas superiores a essa faixa, a seletividade aromática se estabilizou em torno de 44%, provavelmente devido ao aumento do hidrocraqueamento de hidrocarbonetos mais pesados em temperaturas elevadas (B. Zhang et al., 2023).

Mirzaei et al. 2009, avaliaram o efeito da temperatura na seletividade de hidrocarbonetos utilizando um catalisador Fe-Mn-Al₂O₃. O experimento foi conduzido em uma faixa de temperaturas de 280 °C a 450 °C. Os resultados revelaram que o aumento da temperatura de reação promove uma elevação na conversão de CO. No entanto, a seletividade média para produtos C₂₋₄ foi maior a 360 °C em comparação com outras temperaturas testadas,

sob condições de reação semelhantes. Observou-se que temperaturas mais elevadas impactam negativamente o desempenho geral do catalisador (Mirzaei et al., 2009).

Em resumo, o aumento da temperatura beneficia tanto a seletividade aromática quanto a conversão de CO, uma vez que favorece a desidrogenação das olefinas leves, resultando em maior produção de aromáticos. Contudo, temperaturas excessivamente altas podem comprometer a reação de polimerização da SFT e até mesmo levar a sinterização do catalisador por deposição de coque. Por outro lado, temperaturas muito baixas, podem comprometer a taxa da reação acarretando processos incompletos da SFT (Buthelezi et al., 2024; J. Jiao et al., 2025).

Combinar a natureza do catalisador com a temperatura, é uma estratégia importante, pois é sabido que a SFT, geralmente, ocorre em uma faixa de temperatura específica a depender do catalisador a ser utilizado.

Processo de SFT operando em altas temperaturas (HTFT), na faixa de temperatura entre 330 °C e 350 °C, é apropriado utilizar catalisadores à base de ferro, pois esses catalisadores são menos susceptíveis a sinterização e desativação. Este processo foi amplamente utilizado pela Sasol em suas usinas de carvão liquefeito (CTL, coal-to-liquid) (Gholami et al., 2021; van de Loosdrecht et al., 2013; Wentrup et al., 2022).

Já o processo da SFT operando em temperaturas mais baixas (LTFTL), geralmente é apropriado a utilização de catalisadores à base de cobalto, que mais é mais ativo. Este processo é mais conhecido por ser usado na primeira planta integrada gas-to-liquid (GTL) e construiu usina operada pela Shell em Bintulu, Malásia (Gholami et al., 2021; Leckel, 2009; van de Loosdrecht et al., 2013).

2.2. Pressão

A pressão da reação também é um aspecto crucial que influencia significativamente a SFT, embora seu impacto exato varie amplamente dependendo das condições específicas (J. Jiao et al., 2025).

Yu et al. (2018) investigaram o desempenho de catalisadores de óxidos compostos CoMn a 250 °C com uma relação H₂/CO de 0,5 no gás de alimentação, a conversão de CO aumentou de 6,3% para 28,5% ao elevar a pressão de 0,1 para 1 Mpa (Yu et al., 2018). Wang

et al. (2019) exploraram como a pressão de reação influencia a seletividade aromática usando um catalisador FeK/HZSM-5. Eles descobriram que dentro de uma faixa de pressão de 1,0–2,0 MPa, a seletividade aromática aumentou notavelmente de 14,8% para 39,8% (S. Wang et al., 2019).

Li et al. (2020), analisaram o impacto da pressão no desempenho do catalisador NaFeMg/HZSM-5 a uma temperatura de 350 °C, GHSV de 1800 h⁻¹ e uma proporção do gás de síntese (H₂/CO) de 2:1. Dentro da faixa de pressão de 2,0 a 5,0 MPa, observaram que, à medida que a pressão aumentava, houve um incremento tanto na conversão de CO (de 80% para 96%) quanto na seletividade para aromáticos, que atingiu 32% a 4 MPa antes de começar a diminuir (M. Li et al., 2020). Isso indica que, embora uma pressão mais alta favoreça o aumento da conversão de CO, pressões excessivamente elevadas podem comprometer a seletividade para aromáticos. Essa tendência é corroborada com a lei da taxa de reação, no qual indica que uma maior concentração de reagentes resulta em uma aceleração da taxa de reação (J. Jiao et al., 2025).

Além disso, o aumento da seletividade para aromáticos sob alta pressão está em conformidade com o princípio de Le Chatelier, que prevê que a produção de aromáticos se torna mais termodinamicamente favorável do que a formação de CO em condições de alta pressão (J. Jiao et al., 2025)

Nesse sentido, para otimizar o desempenho da reação, a escolha da pressão de reação ideal é fundamental. Termodinamicamente, olefinas leves tendem a oligomerizar em altas pressões, o que resulta em um aumento constante na seletividade para aromáticos à medida que a pressão sobe. Ao mesmo tempo, essa elevação de pressão também intensifica a atividade do catalisador em processos tandem. Na aromatização de alcenos catalisada por HZSM-5, ocorrem etapas como oligomerização, ciclização e desidrogenação, sendo esta última a etapa limitante da taxa. Assim, em pressões de reação mais elevadas, o aumento da pressão de hidrogênio restringe a desidrogenação, o que leva a uma diminuição na produção de aromáticos (Cui et al., 2019; J. Jiao et al., 2025).

2.3. GHSV (*gas hourly space velocity*)

A influência do GHSV, geralmente, é associada ao tempo de contato entre os reagentes e o catalisador, que é crucial para as reações de crescimento de cadeia na SFT. Quando o GHSV é elevado, o tempo de contato do gás com o catalisador diminui, resultando

em uma conversão mais baixa e uma distribuição de produtos com predominância de compostos mais leves e oxigenados. Essa diminuição na conversão e seletividade para produtos maiores pode ser evitada ou minimizada com a utilização de sistemas catalíticos mais ativos ou o ajuste das condições de operação, como a temperatura e a pressão, que podem compensar parcialmente o efeito negativo de um GHSV elevado (Wang et al., 2019).

Todic et al. (2016) verificaram os efeitos do GHSV na SFT utilizando catalisador a base de Ferro (FeCuK/SiO₂), eles concluíram que altos valores de GHSV e altas temperaturas não favorecem a probabilidade de crescimento de cadeia (α), além de aferar em uma maior produção de metano e não favorecer seletividades para produtos C₅₊ (Todic et al., 2016).

Kang, et al. (2025) verificou que o aumento do GHSV de 50000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ para 100000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ resultou em uma diminuição nas taxas de conversão de CO₂ de 12,5% para 8,9%. Notavelmente, a seletividade dos produtos C₂₊ diminuiu de 11,0% para 2,2%, indicando que os catalisadores tradicionais à base de Fe são ineficazes para converter CO₂ em hidrocarbonetos C₂₊ em altas velocidades espaciais (Kang et al., 2025).

Estudos adicionais indicam que, embora um GHSV alto possa prejudicar a formação de produtos de cadeias maiores, ele pode ser vantajoso para a produção de certos produtos leves e intermediários. Por exemplo, em condições específicas de GHSV, pode-se obter uma maior produção de olefinas leves, que podem ser mais úteis para processos subsequentes, como a produção de biocombustíveis ou matérias-primas para a indústria petroquímica. Portanto, o GHSV não deve ser considerado de forma isolada, mas sim em conjunto com outros parâmetros de reação, como temperatura, pressão e a natureza do catalisador, para otimizar a seletividade e a conversão dos produtos na SFT (Zhang et al., 2020).

Nesse sentido, ajustes no GHSV podem ser utilizados como estratégia para modular a distribuição de produtos com base nas necessidades do processo. Esses ajustes refletem a importância de adaptar as condições de operação para atender às demandas específicas de cada aplicação industrial.

2.4. Catalisadores

A SFT envolve reações catalisadas que ocorrem na superfície do catalisador, sendo fortemente influenciadas pela capacidade do metal ativo de adsorver o CO de forma dissociativa, hidrogenar o CO e reduzir o óxido metálico. Vários estudos indicam que os metais

de transição do grupo VIII apresentam boa atividade como fase ativa na SFT. Vannice, 1975, observou que, ao utilizar esses metais, o peso molecular médio dos hidrocarbonetos produzidos aumenta na seguinte ordem: Pd < Pt < Ir < Ni < Rh < Co < Fe < Ru (Khodakov et al., 2007; Mahmoudi et al., 2017; Vannice, 1975).

Deste modo, foi verificado que apenas Rutênio, Ferro, Cobalto e Níquel possuem propriedades catalíticas vantajosas para aplicações de catalisadores comerciais (Steynberg & Mark, 2004), porém, catalisadores à base de níquel produz muito metano (Ponec, 1978) e rutênio como fase ativa torna o catalisador inviável do ponto de vista comercial, uma vez que rutênio é relativamente caro e apresenta baixa disponibilidade, tornando apenas ferro e cobalto materiais viáveis comercialmente para uso como catalisadores na SFT (Dry, 2002, 2004b).

A Tabela 2 apresenta as principais diferenças entre os catalisadores de Ferro e Cobalto.

TABELA 2. Principais características de dos catalisadores mais utilizados pra SFT

Parâmetro	Catalisador	
	Ferro	Cobalto
Temperatura (°C)	300-350	190-300
Tecnologia	HTFT e LTFT	LTFT
Gás de síntese	0,5-2,0	1,5-2,0
Atividade Hidrogenação de CO	Baixa	Alta
Atividade WGSR	Muito Alta	Baixa
Produtos majoritários	Alcenos	Alcanos
Tempo de vida	Curto	Longo

Como já mencionado, os catalisadores de ferro (Fe) são altamente ativos na reação de deslocamento gás-água (WGS), o que os torna adequados para matérias-primas com baixo teor de hidrogênio, como aquelas derivadas de biomassa ou carvão, nas quais razões molares de H₂ entre 0,5 e 2 são preferíveis (Albuquerque et al., 2019; Teimouri et al., 2021).

Em contraste, os catalisadores de cobalto (Co) demonstram maior eficácia em altas razões de H₂, que variam de 1,5 a 3, tornando-os mais adequados para uso com gás natural como matéria-prima na produção de gás de síntese. (Ail & Dasappa, 2016; Jahangiri et al., 2014; Teimouri et al., 2021).

2.4.1. Catalisadores de cobalto

Considerando que catalisadores de Fischer-Tropsch (SFT) com alta produtividade podem reduzir o volume necessário do reator e melhorar significativamente o processo, os catalisadores à base de cobalto se tornam mais atraentes. Isso ocorre porque o cobalto tem uma maior capacidade de hidrogenar espécies de carbono dissociadas e facilitar o crescimento da cadeia (Griboval-Constant et al., 2014; Iglesia, 1997; Jin et al., 2017; Lömker et al., 2025; Mendes, Perez, et al., 2006).

O cobalto se destaca como um metal capaz de adsorver moléculas de CO de forma dissociativa, resultando na formação de átomos de carbono na superfície que podem ser hidrogenados, promovendo a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. Além disso, os catalisadores de cobalto têm uma vida útil mais longa, tornando-os uma alternativa atrativa para aplicações na síntese de Fischer-Tropsch (Griboval-Constant et al., 2014; Iglesia, 1997; Lömker et al., 2025; Mendes, Perez, et al., 2006).

Os catalisadores Co-SFT exibem maior desempenho catalítico, favorecendo um crescimento mais eficiente da cadeia, além de apresentarem maior estabilidade e menor atividade na reação de deslocamento gás-água em comparação aos catalisadores Fe-SFT. Devido a essas características, eles são utilizados exclusivamente no processo de Fischer-Tropsch em baixa temperatura (LTFT), uma vez que temperaturas mais altas podem levar a uma produção excessiva de metano (CH_4) (Dry, 2002, 2004c; Jin et al., 2017; Lömker et al., 2025; Zheng et al., 1988).

Geralmente, os catalisadores à base de cobalto (Co) são sintetizados por métodos de impregnação ou precipitação, que, após a calcinação, resultam na formação de Co_3O_4 (Munnik et al., 2015). Os primeiros catalisadores de alto desempenho à base de cobalto foram desenvolvidos por Fischer, Meyer e Koch, utilizando o método de precipitação, no qual soluções de nitrato de cobalto foram empregadas. Esse método gera alta homogeneidade nas partículas de cobalto, proporcionando uma boa estrutura porosa ao catalisador (Schulz, 1999).

Zijlstra et al. (2020) realizaram estudos sobre a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) em diferentes sítios ativos de cobalto, constatando que, em temperaturas baixas, a etapa limitante da reação é a dissociação direta do CO, enquanto em temperaturas mais elevadas, na ordem de 260 °C, as reações de hidrogenação influenciam significativamente a velocidade da reação. Soares et al. (1993) avaliaram o efeito do método de preparação de catalisadores com 5% em peso de cobalto na SFT e observaram alta atividade na formação de hidrocarbonetos pesados,

utilizando catalisadores preparados pelo método de precipitação-deposição (Soares et al., 1993; Zijlstra et al., 2020).

A conversão catalítica do CO ocorre nos sítios de cobalto metálico, obtidos após a calcinação do catalisador, onde a fase óxida é transformada em metálica ($\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Co}^0$). A taxa de reação da SFT é influenciada pela distribuição, capacidade de redução e estabilidade do cobalto metálico (Griboval-Constant et al., 2014). A forma cristalográfica do Co^0 depende de fatores como temperatura de redução, tamanho das partículas de Co_3O_4 e a força de interação entre o Co_3O_4 e o suporte utilizado (Gnanamani et al., 2013; Lyu et al., 2024).

Um fator importante que influencia a seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} é o tamanho das partículas do metal ativo. Acredita-se que o desempenho ideal seja alcançado quando o tamanho das partículas está entre 8 e 30 nm (J. Yang et al., 2016; Zheng et al., 1988). Barbier et al. (2001) observaram uma diminuição na frequência de rotação (TOF) para partículas de Co menores que 6 nm em catalisadores suportados em sílica.

Por outro lado, Reuel e Bartholomew (1984) verificaram que, para partículas de metal ativo na faixa de 9-200 nm, não houve influência significativa na atividade TOF (Bartholomew & Reuel, 1985). Além disso, Borg et al. (2008) constataram que a seletividade dos produtos também é afetada pelo tamanho das partículas (Borg et al., 2008).

Assim, a literatura aponta que muitos fatores influenciam a atividade e seletividade dos catalisadores de cobalto aplicados na SFT. Considerando o alto custo do cobalto, é fundamental reduzir seu uso ao mínimo necessário, buscando aumentar a área superficial do metal disponível para reação. Para alcançar esse objetivo, é interessante dispersar o Co em materiais com alta área superficial e boa estabilidade (Dry, 2002, 2004b; Iglesia, 1997; Oukaci et al., 1999; Schulz, 1999).

2.5. Suporte

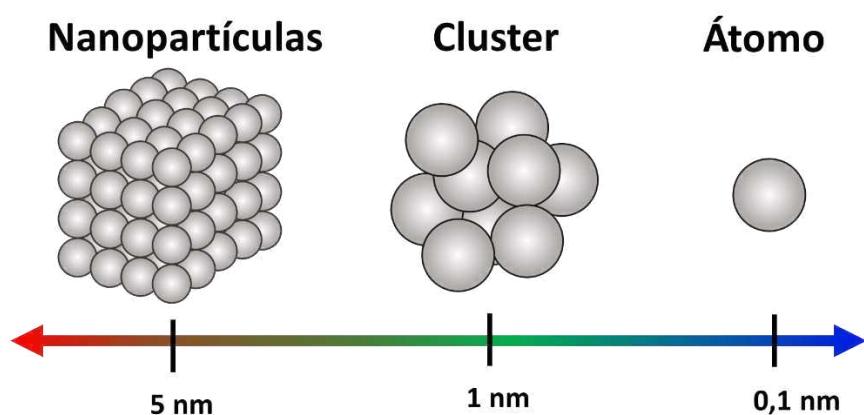
Em catálise heterogênea, o suporte é o material sólido sobre o qual o metal ativo ou a fase catalítica são dispersos ou ancorados. A principal função do suporte é fornecer uma matriz estável que maximize a exposição da fase ativa aos reagentes, promovendo a sua dispersão em partículas pequenas e evitando a aglomeração dessas partículas, que poderia reduzir a atividade catalítica. Embora o suporte não participe diretamente das reações, ele contribui para a estabilidade mecânica e térmica do catalisador, podendo também influenciar as propriedades

eletrônicas e químicas da fase ativa, impactando a atividade, seletividade e durabilidade do sistema catalítico (den Otter, Nijveld, et al., 2016; Huang et al., 2019; Okonye et al., 2021).

A investigação de suportes para catalisadores é um tema amplamente explorado na catálise heterogênea (Hu & Li, 2021; N. Yang & Bent, 2017), com o objetivo principal de aprimorar suas propriedades texturais — como área superficial, tamanho de partícula, porosidade, cristalinidade e composição química — que influenciam diretamente o desempenho e a seletividade dos produtos gerados nas reações (Xin et al., 2023). Por exemplo, suportes que apresentam alta área superficial geralmente favorecem uma dispersão mais eficiente da fase ativa, resultando em catalisadores com maior atividade e eficiência (Gallo et al., 2011; Ma et al., 2022; S. Wang, 2009; Zowtiak, 1983).

Além disso, espécies metálicas com tamanhos variados (átomos individuais, aglomerados e nanopartículas) exibem comportamentos catalíticos distintos em diferentes reações heterogêneas. A literatura mostra que múltiplos fatores, como o tamanho e a forma das partículas, a composição química, além das interações metal-suporte e metal-reagente/solvente, exercem influência significativa sobre as propriedades catalíticas dos materiais metálicos (L. Liu & Corma, 2018).

FIGURA 6. Representação das Estruturas geométricas e eletrônicas de átomos individuais, aglomerados e nanopartículas.



Fonte: Adaptado de (L. Liu & Corma, 2018)

Ou seja, controlar a formação de aglomerados é fundamental para a eficiência do suporte, tendo em vista que as nanopartículas, por serem mais estáveis sob condições reacionais, geralmente apresentam boa dispersão e maior acessibilidade aos sítios ativos. Por outro lado, o

excesso de aglomeração pode levar à perda de área superficial ativa e à redução da atividade catalítica. Assim, o suporte ideal deve favorecer a estabilização e o controle do tamanho das espécies metálicas, garantindo um equilíbrio entre dispersão, estabilidade térmica e interação com os reagentes.

Além disso, uma das funções mais importantes do suporte é estabilizar as espécies metálicas contra a sinterização, um fenômeno bastante comum durante a preparação e aplicação de catalisadores metálicos. Campbell et al. (2002 e 2013) estudaram a influência do tamanho das partículas na estabilidade de espécies metálicas suportadas. Considerando os modelos físicos de sinterização, o calor de adsorção de átomos metálicos em uma partícula metálica é usado como parâmetro para descrever o efeito do tamanho na estabilidade térmica de espécies metálicas, pode concluir que a estabilidade térmica de espécies metálicas aumenta drasticamente com o aumento do tamanho de partícula na faixa de 1 a 6 nm. Quando o tamanho de partícula atinge 6 nm, as nanopartículas metálicas tornam-se relativamente estáveis em relação à sinterização (Campbell, 2013; Campbell et al., 2002).

Em outros estudos, Farmer e Campbell (2010) verificaram que independentemente do suporte, a estabilidade térmica das espécies metálicas também aumenta com o aumento do tamanho das partículas. No entanto, se houver vacâncias de oxigênio no suporte de óxido metálico, as nanopartículas com tamanhos entre 2–3 nm podem apresentar excelente estabilidade (Farmer & Campbell, 2010).

Assim, os óxidos metálicos, especialmente os redutíveis, têm ganhado destaque como suportes em catalisadores heterogêneos, por apresentarem geralmente grandes áreas superficiais, favorecer a dispersão das fases ativas e promovem melhor transferência de massa durante a difusão de reagentes e produtos, contribuindo para um desempenho catalítico mais eficiente (Farmer & Campbell, 2010; Khodakov, 2009; L. Liu & Corma, 2018).

Além disso, esses óxidos, também apresentam um tipo particular de interação metal-suporte (efeito SMSI), no qual durante a redução do catalisador, nanopartículas do metal ativo podem ser recobertas (encapsulamento) por sub-óxidos melhorando a redutibilidade do catalisador (Hong et al., 2020; Paterson et al., 2023; van Deelen et al., 2019; Yan et al., 2024).

Nesse sentido, verificaremos o potencial da niobia, como suporte para catalisador.

2.5.1. Nióbia

A nióbia (Nb_2O_5), têm sido considerada um material atraentes devido às suas características físicas e químicas exclusivas, aplicadas em uma variedade de campos, desde usos como fotocalisador (Furukawa et al., 2011; H. Liu et al., 2015), ácido sólidos (Siddiki et al., 2018), material anodo para baterias de íons de litio e sódio (Karthik et al., 2025; Qi et al., 2025) e suporte para catalisadores (Sivaramakrishnan et al., 2025). Esses estão entre os candidatos atraentes com características de baixo custo, não toxicidade, recursos abundantes, baixo custo, ambientalmente benignos, quimicamente inertes. Assim, muitos métodos de preparação tem sido discutidos nos ultimos anos (Khatoon et al., 2020).

No campo do armazenamento de energia, Khatoon et al. (2020), verificou o potencial da niobia na composição de heteroestruturas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ para baterias avançadas de íons de lítio, demonstrando resultados promissores em termos de condutividade elétrica, estabilidade cíclica e capacidade específica. As nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas via método hidrotérmico e posteriormente tratadas termicamente a 700 °C para aprimorar a cristalinidade. Contudo, foi obtido um material com baixa área superficial (29,7 m^2/g) que foi atribuída à formação da fase ortorrômbica da Nb_2O_5 , caracterizada por elevada cristalina e, consequentemente, menor área superficial (Khatoon et al., 2020).

Ding et al. (2018), avaliou o desempenho photocatalítico do Nb_2O_5 dopado com carbono mesoporoso preparado, por meio de uma rota solvotérmica seguida de calcinação, obtendo alta área superficial (345 m^2/g) e grande tamanho de mesoporo (~4,2 nm), favorecendo maior acessibilidade dos sítios ativos e transferência de massa. A dopagem com C (2,21%, molar) nos sítios de oxigênio reduziu a banda proibida, tornando o material responsivo à luz visível. Entretanto, o uso de cloreto de nióbio como precursor representa uma limitação econômica do método, devido ao seu alto custo (Ding et al., 2018; Sigma-Aldrich, 2025).

Além das aplicações promissoras em dispositivos eletroquímicos e photocatalíticos, a nióbia tem despertado crescente interesse como componente ativo ou suporte catalítico em reações heterogêneas. Suas propriedades estruturais, ácido-base e redox favorecem tanto a dispersão quanto a estabilidade de fases metálicas ativas, o que é particularmente relevante em processos como a síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Essa versatilidade funcional amplia ainda mais o escopo tecnológico da Nb_2O_5 , posicionando-a como um material estratégico em catálise para conversão de carbono, com impacto direto na produção de combustíveis sintéticos e

intermediários de alto valor agregado (den Otter & de Jong, 2014; Mendes, Perez, et al., 2006; Soares et al., 1993).

Esse potencial foi confirmado por Frydman et al. (1993), que verificaram que a nióbia, quando utilizada como suporte para catalisadores de cobalto, mostrou-se altamente ativa na produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel (Frydman et al., 1993). Da mesma forma Den Otter et al. (2016) observaram aumento na atividade catalítica para a formação de hidrocarbonetos C_{5+} em catalisadores de Co/SiO_2 promovidos com Nb_2O_5 , efeito atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos e à elevação da atividade específica da superfície do cobalto (TOF) (den Otter, Nijveld, et al., 2016). Mendes et al. (2005) também destacaram o papel da Nb_2O_5 como promotor de seletividade, influenciado por fenômenos de interação metal-suporte (SMSI), que resultam na formação de espécies $Co^o - NbO_x$ (Mendes et al., 2003).

Apesar do grande potencial, a Nb_2O_5 amorfa apresenta limitações estruturais, como baixa área superficial e porosidade restrita, o que reduz a carga de metal ativo suportada (<10% em peso). Entretanto, essas limitações podem ser contornadas por meio de estratégias de modificação estrutural, como a dopagem com outros metais (Mendes et al., 2005; Mendes, Perez, et al., 2006) a obtenção de fases cristalinas ordenadas e o controle da morfologia durante a síntese (Hernández Mejía et al., 2017). Essas abordagens favorecem a melhoria das propriedades texturais, promovendo maior dispersão metálica, intensificação da interação metal-suporte e maior seletividade em reações como a SFT (den Otter, Yoshida, et al., 2016).

Shuang Ding et al. (2018), por exemplo, verificaram a síntese de uma nióbia dopada com carbono utilizando um método solvotérmico, obtendo um material poroso com uma alta área superficial ($345\text{ m}^2\cdot\text{g}$), porém, em sua síntese também foi utilizado fontes percusoras de nióbio cara ($NbCl_5$) (aproximadamente 6,6 euros/g de material) (Ding et al., 2018; *SigmaAldrich*, 2024). Similar a Kumabe et al. (2020), que também sintetizaram uma nióbia porosa utilizando um precursor caro ($Nb(OEt)_5$). Neste caso a Nb_2O_5 porosa em esferas por meio de reação alcotérmica com ácido fórmico e metanol, obtendo área superficial de $300\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Kumabe et al., 2020).

Além disso, a combinação de Nb_2O_5 com outros óxidos, como sílica (A. M. S. Lopes et al., 2025) e alumina (Silva et al., 2021), tem sido explorada para potencializar suas propriedades catalíticas. Por exemplo, Silva et al. 2021, verificaram a hidrodesoxigenação em fase gasosa (HDO) de guaiacol sobre catalisador Pt/Al_2O_3 promovido por Nb_2O_5 e observaram

que a adição da niobia aumentou a seletividade para fenol e a interação das espécies de platina com NBO_x reduziu a desativação do catalisador (Silva et al., 2021).

Mendes et al. (2003) estudaram catalisadores suportados em $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando diferentes fontes precursoras de nióbio. Foi identificado que o tipo de precursor influencia o crescimento das espécies, levando à formação de fases com diferentes redutibilidades. A análise por XPS revelou a presença de multicamadas de óxido de nióbio nas amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparadas com o complexo de oxalato de amônio e nióbio, enquanto as amostras obtidas a partir do oxalato de nióbio apresentaram a formação de ilhas de partículas de Nb_2O_5 . A adição de niobia diminuiu a fração de sítios ácidos de Lewis e aumentou a fração de sítios ácidos de Brønsted, independentemente do sal precursor utilizado (Mendes et al., 2003).

Menezes et al. (2020) estudou a astabilidade de catalisadores de Ni promovidos com niobia para reforma a vapor de butanol. Em seus estudos, verificou que a adição de Nb_2O_5 aumentou a dispersão do níquel (1,9%) e a redutibilidade (99%) além de diminuir a densidade de sítios ácidos de 3,1 para 2,2 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$ (Menezes et al., 2020).

Já Rodrigues e da Silva (2010), estudaram a síntese de nano partículas de niobia utilizando o cetiltrimetilamônio (CTAB) como surfactante em uma microemulsão de água em óleo, mas obteve um material com uma baixa área superficial, cerca de $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Rodrigues & da Silva, 2010).

Nesse sentido, esses estudos demonstram que, apesar das limitações associadas à área superficial e ao custo de precursores em algumas rotas sintéticas, a niobia permanece como um material multifuncional altamente promissor. Sua versatilidade estrutural, aliada à possibilidade de modificação textural e química por diferentes métodos de síntese, tem ampliado seu uso em aplicações catalíticas, eletroquímicas e fotocatalíticas. Além disso, a influência significativa de variáveis como o tipo de precursor, a dopagem e a combinação com outros óxidos reforçam a importância de diferentes abordagens para a síntese desse material, para além de otimizar suas propriedades físico-químicas, maximizar o desempenho em processos tecnologicamente relevantes, como a produção de combustíveis sintéticos e o armazenamento de energia.

E é justamente por essas múltiplas características e pelo grande potencial tecnológico da niobia que esta tese de doutorado se propõe a aprofundar o estudo da niobia como suporte catalítico na síntese de Fischer-Tropsch. A complexidade das interações metal-suporte, aliada

à necessidade de otimização das propriedades texturais e químicas da nióbia, motivam a investigação detalhada dos mecanismos envolvidos e dos efeitos de modificações estruturais sobre a atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores. Dessa forma, o trabalho busca contribuir para o avanço do conhecimento científico na área e para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes para a produção sustentável de combustíveis sintéticos.

CAPÍTULO 3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NIÓBIA DE ALTA ÁREA (Nb₂O₅) COMO SUPORTE PARA CATALISADORES DE FISCHER-TROPSCH

1. INTRODUÇÃO

Materiais que apresentam estruturas mesoporosas despertam um grande interesse para utilização como fase ativa (Zhang et al., 2018) e/ou suporte (Xin et al., 2023) de catalisadores devido às suas propriedades texturais, como altas áreas superficiais, estruturas uniformes e tamanhos de poros ajustáveis. Essas características promovem um aumento na atividade catalítica e adsorptiva, além de melhorar a difusão entre produtos e reagentes (Gallo et al., 2011; Kresge et al., 1992; Ma et al., 2022; S. Wang, 2009). A melhora na transferência de massa e calor, proporcionada pela porosidade dos materiais mesoporosos, facilita a dispersão uniforme dos sítios ativos (Okonye et al., 2021).

Diversas estratégias têm sido investigadas para a preparação desses materiais nanoestruturados, sendo os parâmetros de síntese cruciais para definir a estrutura final. A natureza do sal precursor, solvente, direcionador, agente precipitante, temperatura e tempo de cristalização, secagem e calcinação são determinantes para as características finais do material mesoporoso (Umeshbabu et al., 2023).

Na literatura, observa-se a preparação de diversos óxidos metálicos e bimetálicos, incluindo SiO₂ (Y. Liu et al., 2023), MgO (Dietrich et al., 2022) e Al₂O₃ (Lian et al., 2018) bem como óxidos de metais de transição como CeO₂ (Bobadilla et al., 2022), TiO₂ (Gahtori et al., 2022). Recentemente, o Nb₂O₅ ganhou destaque devido sua estrutura cristalina, porosidade e morfologia (Shan et al., 2017; Umeshbabu et al., 2023), sendo utilizado em aplicações como células solares (Nunes et al., 2019), adsorventes (Kozlovskiy et al., 2020) e propriedades catalíticas, como aplicação como fase ativa (Zhou et al., 2021) e suporte (Teles et al., 2023).

O uso da nióbia como suporte de catalisadores é interessante devido à sua capacidade de interagir com metais de transição, promovendo a formação de sítios ativos altamente eficientes. Estudos têm demonstrado que catalisadores suportados em Nb₂O₅ exibem maior seletividade para hidrocarbonetos de cadeia longa, o que é desejável na síntese de Fischer-Tropsch (den Otter & de Jong, 2014; Frydman et al., 1993; Soares et al., 1993).

O Nb_2O_5 possui muitas formas polimórficas com átomos de nióbio coordenado como $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{.nH}_2\text{O}$ (amorphous), TT- Nb_2O_5 (pseudo-hexagonal), T- Nb_2O_5 (orthorhombic) and H- Nb_2O_5 (monoclinic), contudo, a natureza desse material ainda não foi totalmente estabelecida (B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley, 1964; Luo et al., 2009).

Diferentes métodos para síntese de Nb_2O_5 mesoporoso são encontrados na literatura (Ding et al., 2018; Khatoon et al., 2020; Kumabe et al., 2020; M.-M. Wang et al., 2020). No entanto, embora seja atingido uma melhora nas propriedades texturais, muitas metodologias utilizam percursos caros como NbCl_5 (Ding et al., 2018; H. Liu et al., 2015), Nb(OEt)_5 (X. Chen et al., 2007) e copolímeros (Mendes, Uhl, et al., 2006) além de apresentarem sínteses demoradas e complexas inviabilizando a aplicação destes materiais para catalisadores comerciais no qual, é necessário utilizar um método simples e eficiente (Hernández Mejía et al., 2017; Huang et al., 2019).

Santos et al. (2023), estudou a formação de nanopartículas de Nb_2O_5 mesoporoso pela oxidação do peróxido de hidrogênio com tratamento hidrotérmico conseguindo uma área BET de $174 \text{ g}^2\text{.m}^{-1}$, contudo, não foi relatado efeito de diferentes direcionadores de estrutura (Leite dos Santos et al., 2023). Chebanenko, et al., 2022, avaliou a síntese da nióbia após o tratamento térmico com carboneto de nióbio, porém, o material sintetizado obteve uma área de $46 \text{ g}^2\text{.m}^{-1}$, caracterizando-o como um material com baixas propriedades texturais e não foi realizado um estudo sobre estabilidade (Chebanenko et al., 2022).

Meng et al. (2023) obteve um Nb_2O_5 utilizando oxalato amoniacial de nióbio com área BET próximo de $187 \text{ g}^2\text{.m}^{-1}$, porém, não houve a investigação de estabilidade térmica, estrutura e propriedades morfológicas desse material (Meng et al., 2023). Lopes et. al., estudou a síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 utilizando um peróxido oxidante no qual foram testadas diferentes temperaturas de cristalização hidrotérmica (100, 125, 150 e 175 °C), e obteve uma área BET próximo de $200 \text{ g}^2\text{.m}^{-1}$, porém, não há relatos do efeito da estabilidade térmica, nem tempo de cristalização desse material (O. F. Lopes et al., 2014).

Com base no conhecimento atual, embora diversos estudos tenham investigado a síntese de nióbia mesoporosa, não encontrou-se pesquisas que explorem o desempenho do oxalato amoniacial de nióbio em relação às propriedades estruturais, texturais ácidas e morfológicas, além do mecanismo de reação. E é esse motivo que fundamenta esse capítulo que busca proporcionar uma nova perspectiva sobre o uso desse precursor específico.

Nesse sentido, este estudo tem como objetivo avaliar o efeito de diferentes direcionadores de estrutura (ureia, PVP e P127), tempos de cristalização (12, 36 e 48 horas) e temperaturas de calcinação (400, 500 e 600 °C) na síntese de nióbio mesoporosa utilizando oxalato amoniacal de nióbio como precursor inorgânico. Para isto uma síntese hidrotérmica simples adaptada da literatura, foi utilizada, permitindo um controle mais preciso dos parâmetros experimentais. O processo visou otimizar as condições de síntese para obter materiais com propriedades texturais superiores e uma estrutura mesoporosa estável, para aplicação em catálise. A análise detalhada das interações entre o precursor, os direcionadores e as condições de cristalização fornecerá informações valiosas sobre os mecanismos de formação do material e suas características finais.

O impacto potencial desta pesquisa é significativo, não apenas no avanço do conhecimento científico sobre materiais mesoporosos, mas também na aplicação prática em catalisadores comerciais. Ao desenvolver métodos mais eficientes e econômicos para a síntese de nióbio, espera-se contribuir para a produção de catalisadores com melhores propriedades texturais e estabilidade, atendendo a demandas industriais por soluções mais sustentáveis e eficazes.

A metodologia empregada envolverá a avaliação sistemática dos parâmetros de síntese mencionados, com foco na otimização das propriedades desejadas nióbio. Espera-se que os resultados desta pesquisa proporcionem novas perspectivas para o uso de materiais mesoporosos em aplicações catalíticas avançadas, destacando-se como uma contribuição significativa para o campo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais (químicos) utilizados:

- Ureia – $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ (Sigma Aldrich, 98%),
- Polyvinylpyrrolidone – PVP (Sigma Aldrich, 99%)
- Pluronic F-127 (Sigma Aldrich, 99%),
- Etanol (Sigma Aldrich, 99.5%)
- Água deionizada,
- Oxalato amoniacial de nióbio cedido pela Compania Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM (Araxá, MG, Brazil).

2.1. Síntese de Nb_2O_5 utilizando uréia como direcionador de estrutura

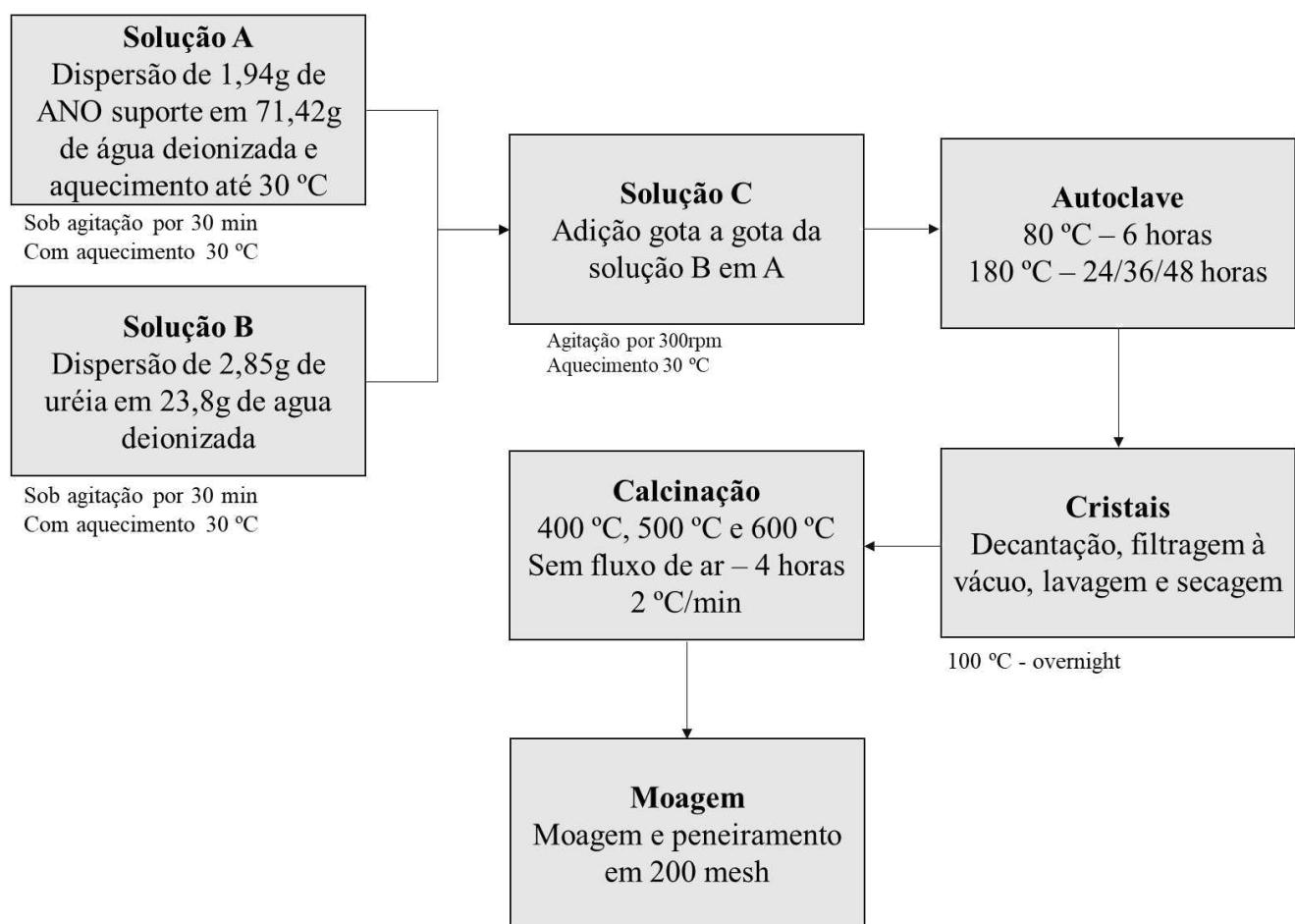
O Nb_2O_5 -m foi sintetizado por meio de uma adaptação da metodologia proposta por (Huang et al., 2019; Zhang et al., 2018). O procedimento seguiu conforme o fluxograma apresentado na Figura 7 .

Inicialmente, foram preparadas duas soluções A e B, no qual a Solução A foi homogenizada com oxalato amoniacial de nióbio e e água deionizada sendo agitada com o auxílio de um agitador magnético com uma rotação de aproximadamente de 500 rpm e aquecida até 30 °C por 30 min. Na solução B, 23,8g de ureia foram homogenizadas com água deionizada e aquecida sendo agitadas com o auxílio de um agitador magnético por 30 min com uma rotação de aproximadamente 500 rpm.

Posteriormente a solução B foi adicionada gota a gota na solução A mantidas em agitação por 30 min e sequencialemtna foram introduzidas em uma autoclave revestida com cadinho de teflon e inseridos na estufa sendo mantidos lá por 6 hors em 80 °C e a temperatura sendo elevada até 180 °C e mantidas por 24, 36 e 48 horas. A solução foi decantada e filtrados e lavados com água destilada com o auxílio de uma bomba de vácuo, o sólido restante foi seco em estufa *overnight* á100 °C.

O pó obtido foi calcinado em diferentes temperaturas (400 °C, 500 °C e 600 °C) e peneirados em peneira com 200 mesh.

FIGURA 7. Fluxograma do procedimento da síntese do Nb₂O₅-m utilizando uréia como direcionador de estrutura



2.2. Síntese de Nb₂O₅ utilizando PVP e Pluronic-F127 como direcionador de estrutura

Foram utilizados 64,91 mL e 44,97 mL de etanol para solubilizar o PVP e o P127, respectivamente, com agitação por 10 minutos. Posteriormente, 327,05 mL e 226,57 mL de água deionizada foram empregados para solubilizar o oxalato amoniacal de nióbio, também sob agitação por 10 minutos.

As soluções contendo os precursores de átomos de nióbio foram misturadas gota a gota nas soluções com o agente direcionador de estrutura e processadas conforme o mesmo procedimento descrito na Figura 7.

2.3. Caracterizações físico-químicas

2.3.1. Adsorção-dessorção de nitrogênio

As áreas superficiais BET foram determinadas a partir da adsorção-dessorção física de N₂ a -196 °C. As isotermas de adsorção foram obtidas no Micromeritics ASAP 2020. Aproximadamente 0,2 g de amostra foram pré-tratadas *in situ* sob vácuo a 100 °C por 3 horas.

A área superficial (S_{BET}) foi calculada pelo método BET, área externa (S_{Ext}), área de microporos (S_{Micro}) e volume de microporos (V_{Micro}) pelo método t-plot. O volume total de poros (V_{Pore}) foi medido pela quantidade de N₂ adsorvido a uma pressão relativa próxima da unidade (P/P₀ = 0,995).

O diâmetro médio dos poros (D_{Pore}) e o tamanho dos poros foram determinados pelo método BJH.

2.3.2. Difração de raios X (DRX)

A análise de difração de raios X foi realizada pelo método de pó em difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa 2θ de 0 – 3° e 10 – 80°, com velocidade do goniômetro de 0,5°. min⁻¹ e passo de 0,02°.

Os difratogramas obtidos foram comparados às fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) cadastradas no banco de dados do software X'Pert HighScore Plus e as fases identificadas foram indexadas aos seus respectivos planos e número de identificação ICSD.

Na região no plano principal (100), a equação de Scherrer (10) foi utilizada para calcular o tamanho do cristalito do Nb₂O₅-m.

$$d_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}} \cos(\theta_{hkl})} \quad (10)$$

Onde d_{hkl} é a dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração, $\beta_{\frac{1}{2}}$ é a largura da meia altura corrigida da linha de difração, expressa em radianos, θ_{hkl} é o ângulo do pico de

difração, K é a constante de Scherrer que tem o valor de 0,89 e λ é o comprimento de onda da radiação empregada (0,15418 nm para radiação de CuK).

2.3.3. Termogravimetria (TG)

As análises térmicas foram realizadas em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, com taxas de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob atmosfera de ar com vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.3.4. Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição elementar das amostras foi estimada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com modelo Bruker S8 Tiger. Onde 100 mg da amostra foram homogeneizados e fundidos em pellets contendo óxido de boro (Sigma Aldrich, 99%) utilizando uma prensa hidráulica manual da Herzog.

2.3.5. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR foram obtidos em um espetrômetro infravermelho com transformada de Fourier Shimadzu IR PRESTIGE-21, na região de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Nenhum tratamento foi aplicado às amostras antes desta leitura do espectro. As amostras (1 mg) foram prensadas em pastilhas com KBr (Brometo de Potássio, Sigma Aldrich, 99%), em uma prensa hidráulica manual da Herzog.

2.3.6. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada utilizando um sistema LabRAM HR Evolution HORIBA equipado com laser de 532 nm. Os espectros foram adquiridos na faixa de $1700\text{--}100\text{ cm}^{-1}$. A objetiva de $100\times$ foi usada para focar o laser na amostra. O tempo de exposição do laser foi de 10 s, e cada espectro representa a média de 10 varreduras.

2.3.7. Potencial ZETA

As propriedades de carga superficial dos materiais foram determinadas a partir dos seus valores de potencial zeta em suspensão aquosa ($1\text{mg}\cdot\text{mL}$). As medições foram realizadas em um instrumento Malvern Zetasizer Nano (Malvern Instruments, EUA).

As amostras foram preparadas suspensões em valores de pH variando de 3, 5, 7, 8 e 10. Para isso, 10 mg de amostra foi suspenso em 10 mL de água deionizada e disperso por sonicação por 30min, utilizando um sonicador Digital Ultrasonic Cleaner (model CD-4860).

Soluções aquosas de NaOH (SigmaAldrich, 99%) e HCl (SigmaAldrich, 99%) 1 mol·L⁻¹, foram utilizadas para ajustar o pH.

2.3.8. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) foi utilizada para avaliar as propriedades ácidas das amostras.

As análises foram realizadas em um equipamento Omnistar Blazers 9496 Instruments, acoplado a um detector de espectrometria de massa. Inicialmente, 100 mg da amostra foram purgados sob fluxo de argônio a 150 °C. Após o resfriamento para 70 °C, uma mistura gasosa contendo 4,84% de NH₃ em He (White Martins, em volume) foi introduzida por 30 minutos. Em seguida, o fluxo de argônio foi reestabelecido para remover o excesso de NH₃ e estabilizar a linha de base.

A temperatura foi então aumentada até 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹, sob uma atmosfera de argônio. O gás residual liberado durante o processo foi monitorado por espectrometria de massa, permitindo a avaliação do perfil de dessorção das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Efeito do agente direcionador de estrutura

Os difratogramas de raios X obtidos para os materiais sintetizados com diferentes agentes direcionadores de estrutura estão apresentados na Figura 8. Todos os sólidos foram calcinados a 500 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C·min⁻¹ e mantendo-se a essa temperatura por 4 horas. O tempo de cristalização adotado nas sínteses foi de 36 horas.

A Figura 8 evidencia que o material sintetizado utilizando ureia apresenta picos característicos da nióbia, com alta angularidade no padrão de cristalinidade da fase TT-Nb₂O₅ pseudo-hexagonal (JCPDS 030-0873), evidenciados por picos nítidos e bem definidos. O plano (001) se destaca com maior intensidade nas amostras preparadas com os polímeros PVP e F127, embora seja observada uma amorfização parcial do material.

O material preparado com PVP apresenta picos de intensidade moderada, sugerindo que o suporte possui uma estrutura cristalina menos definida em comparação ao material sintetizado com ureia. Já o suporte preparado utilizando F127 apresenta picos mais largos e de menor intensidade, indicando uma estrutura menos cristalina ou potencialmente amorfada. O direcionador F127 parece promover uma menor organização cristalina, possivelmente resultando em uma preparação do suporte mais desordenada.

A amostra foi analisada por adsorção-dessorção de N₂, conforme mostrado na Figura 9. A análise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) das curvas de adsorção revela diferenças significativas na porosidade das amostras preparadas com F127, PVP e ureia.

FIGURA 8. Padrões de XRD de suportes usando UREIA, PVP e F127 como surfactantes

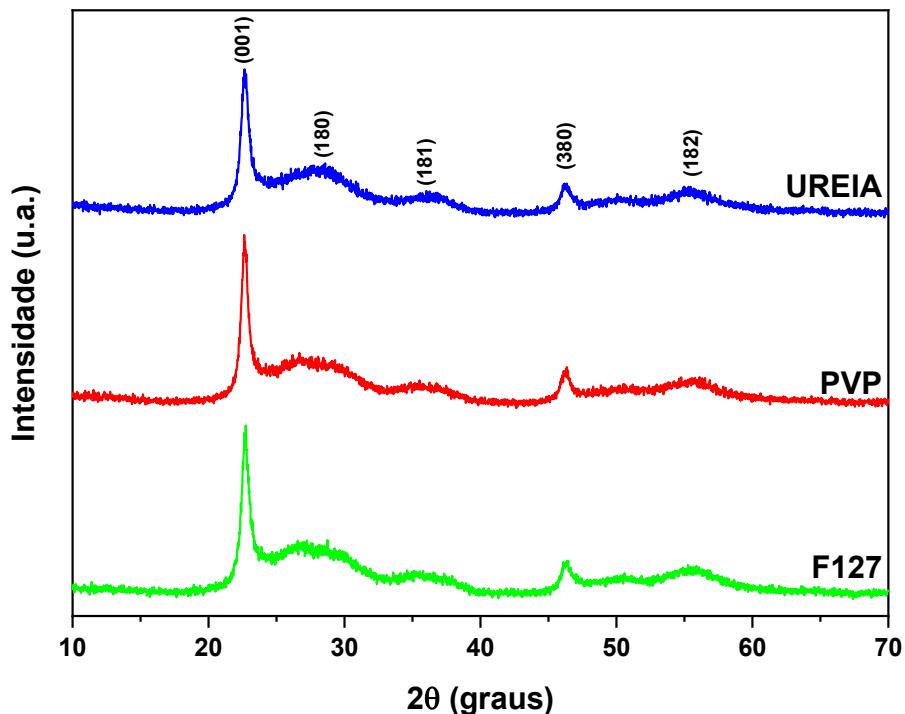
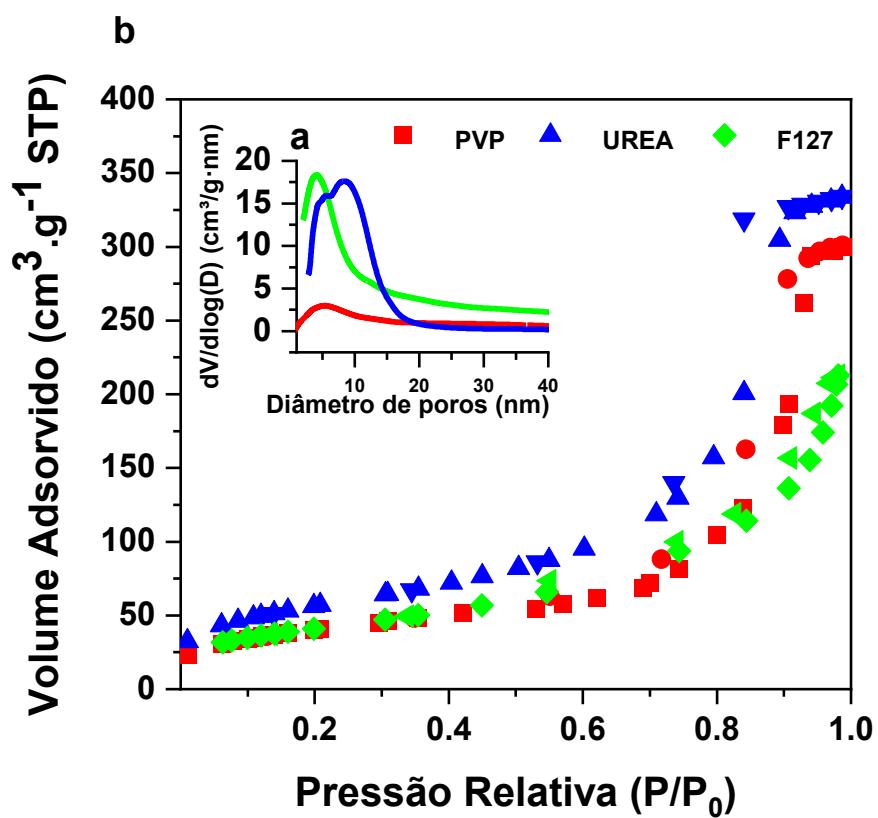


FIGURA 9. Isoterma de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de Nb₂O₅-m



A amostra sintetizada com F127 apresenta uma isoterma do tipo II, característica de materiais com menor porosidade e baixa capacidade de adsorção. Essa isoterma exibe um pequeno platô na região de P/P_0 entre 0,4 e 0,6, indicando uma adsorção relativamente baixa. A menor adsorção em baixas pressões reflete uma área superficial reduzida. O ciclo de histerese observado é pequeno, sugerindo a presença de mesoporos bem definidos, mas com volume de poros limitado, como indicado pela menor quantidade de nitrogênio adsorvido em altas pressões.

A amostra preparada com PVP exibe uma isoterma do tipo IV, típica de materiais porosos, onde ocorre a formação de multicamadas após a adsorção de uma camada monomolecular (Gregg & Sing, 1982). O ciclo de histerese é maior em comparação à amostra com F127, indicando uma maior presença de mesoporos e uma distribuição de tamanho de poros mais heterogênea. Além disso, o volume adsorvido em altas pressões é maior, sugerindo que o PVP promove a formação de uma estrutura com poros maiores ou uma conectividade mais significativa entre os mesoporos.

Já a amostra preparada com ureia também apresenta uma isoterma do tipo IV, semelhante à obtida com PVP, mas com uma adsorção significativamente maior em baixas pressões, o que indica uma área superficial específica mais elevada. O ciclo de histerese H3 é bem pronunciado, sugerindo a presença de uma maior quantidade de mesoporos. Além disso, a elevada capacidade de adsorção em altas pressões reflete um maior volume de poros. Essa característica sugere uma ampla distribuição de tamanhos de poros, possivelmente com formatos de fenda, originados por agregados de partículas ou camadas empilhadas (Sing, 1985; Thommes et al., 2015).

A estrutura promovida pela ureia, com maior volume e área superficial, parece favorecer a acessibilidade aos poros, o que pode melhorar a eficiência nos processos de adsorção e dessorção de moléculas (Gregg & Sing, 1982).

A Tabela 3 compara as áreas superficiais obtidas por Brunauer-Emmett-Teller (BET).

TABELA 3. Comparação entre adsorção-dessorção de nitrogênio (tamanho dos poros da área superficial e distribuição do volume dos poros)

Amostras	^a S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	^b S _{meso} (m ² ·g ⁻¹)	^c V _p (cm ³ ·g ⁻¹)	^d D (nm)	^e Tamanho do cristalito (nm)
PVP	152	145	0,7	10,5	28
UREIA	195	193	0,5	8,4	31
F127	149	140	0,3	16,6	21

a Área de superfície específica determinada pelo método BET, b Área mesoporosa, c Volume total de poros, d Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH, e tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer

As amostras preparadas com PVP e ureia apresentaram as maiores áreas superficiais, com valores de 199 m²·g⁻¹ e 195 m²·g⁻¹, respectivamente. A diferença entre elas é pequena, indicando que ambos os direcionadores de estrutura resultaram em materiais com alta área superficial. No caso da ureia, a área mesoporosa (S_{meso}) foi praticamente igual à área total (193 m²·g⁻¹), sugerindo uma predominância da mesoporosidade na estrutura do material. Já para o PVP, a S_{meso} também foi elevada (185 m²·g⁻¹), o que indica uma estrutura mesoporosa bem desenvolvida, embora ligeiramente inferior à obtida com ureia.

Por outro lado, a amostra sintetizada com F127 apresentou uma área superficial significativamente menor (149 m²·g⁻¹) e uma área mesoporosa de 140 m²·g⁻¹. Essa redução sugere que o F127 foi menos eficaz na criação de uma estrutura altamente mesoporosa, possivelmente devido a sua menor eficiência na geração de porosidade fina.

O volume total de poros (V_p) variou entre as amostras. A amostra com PVP apresentou o maior V_p (0,7 cm³·g⁻¹), seguida pela ureia (0,5 cm³·g⁻¹) e pelo F127 (0,3 cm³·g⁻¹). O maior volume de poros no material com PVP pode ser atribuído à combinação de alta área superficial e poros relativamente pequenos, o que proporciona maior capacidade de armazenamento de gás adsorvido.

A amostra com ureia, embora tenha uma área superficial comparável à do PVP, apresentou um volume de poros menor, o que sugere uma distribuição de poros diferente, possivelmente com menor contribuição de microporos. Já a amostra preparada com F127 teve o menor volume de poros, reforçando a ideia de que sua estrutura é menos porosa e menos eficiente na adsorção de gases em comparação com as outras amostras.

A distribuição do tamanho dos poros também variou significativamente. A amostra preparada com F127 apresentou os maiores poros, com diâmetro médio de 16,6 nm, característico de materiais mesoporosos com poros mais amplos. Em contraste, a amostra com ureia apresentou poros com diâmetro médio de 8,4 nm, enquanto a amostra com PVP apresentou os menores poros, com diâmetro médio de 6,0 nm.

Essa variação pode ser atribuída ao papel dos direcionadores de estrutura durante a síntese. O F127, devido às suas propriedades micelares, parece ter favorecido a formação de poros maiores. Por outro lado, o PVP e a ureia, que interagem de forma distinta com a estrutura em formação, resultaram em poros menores e mais bem distribuídos, especialmente no caso do PVP.

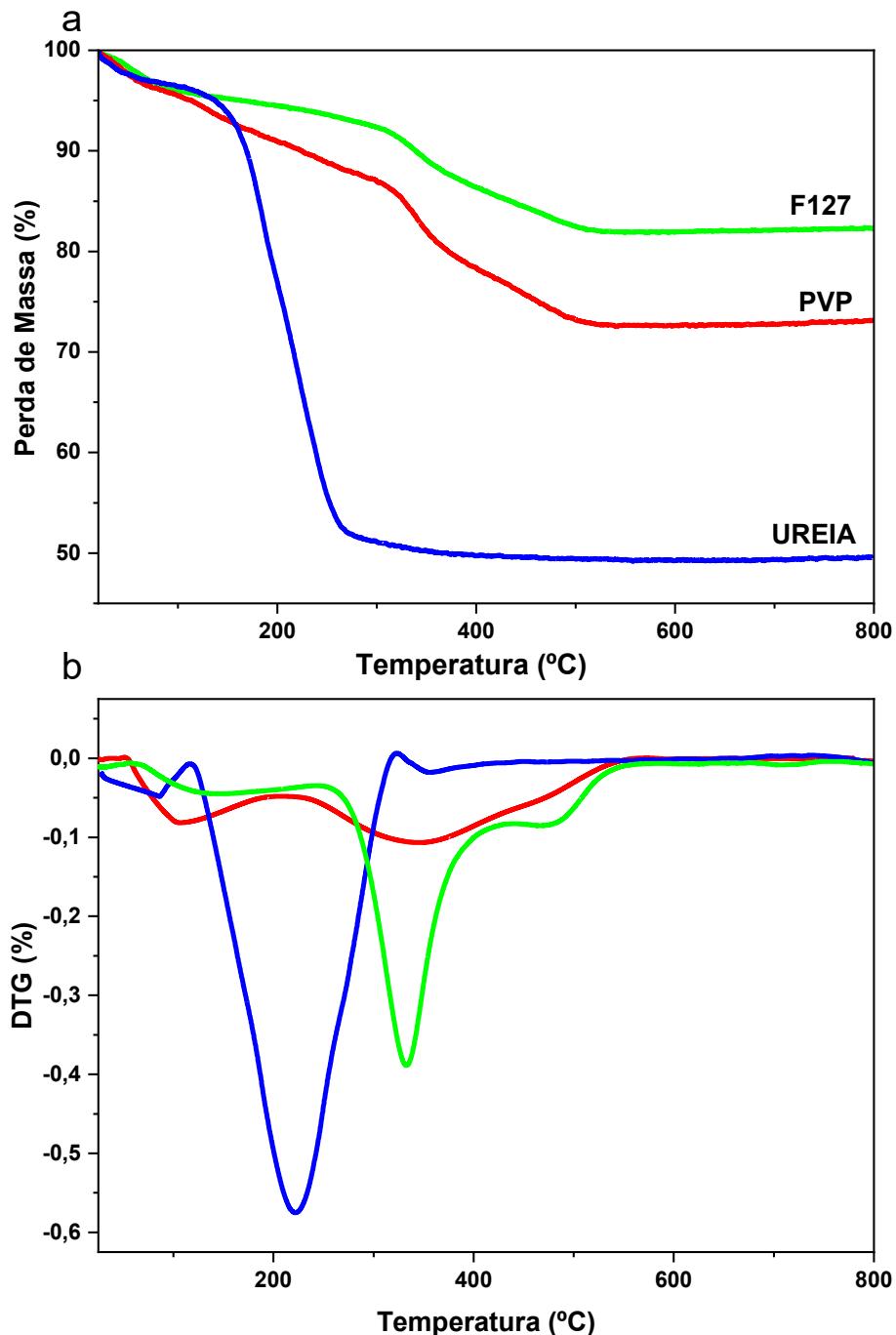
A Tabela 4 e Figura 10 apresentam os resultados da análise termogravimétrica (TG).

TABELA 4. Avaliação termogravimétrica das amostras não calcinadas desde a temperatura ambiente até 1000 °C

Amostras	Etapa de decomposição	T _i (°C)	T _f (°C)	Peso (%)
Ureia	1	18	103	4
	2	104	412	47
	1	20	110	5
PVP	2	111	310	9
	3	311	510	13
	1	20	112	4
F127	2	113	315	5
	3	316	520	9

T_i Temperatura Inicial, T_f Temperatura final

FIGURA 10. Perfil da perda de massa (a) TG e (b) DTG



É possível identificar três etapas de perda de massa nas amostras preparadas com PVP e F127 como surfactantes, enquanto as amostras preparadas com ureia apresentam duas etapas distintas.

Na primeira etapa, a perda de massa foi de 4% para as amostras com ureia e F127 e de 5% para a amostra com PVP. Essa perda inicial está relacionada à desidratação do oxalato de

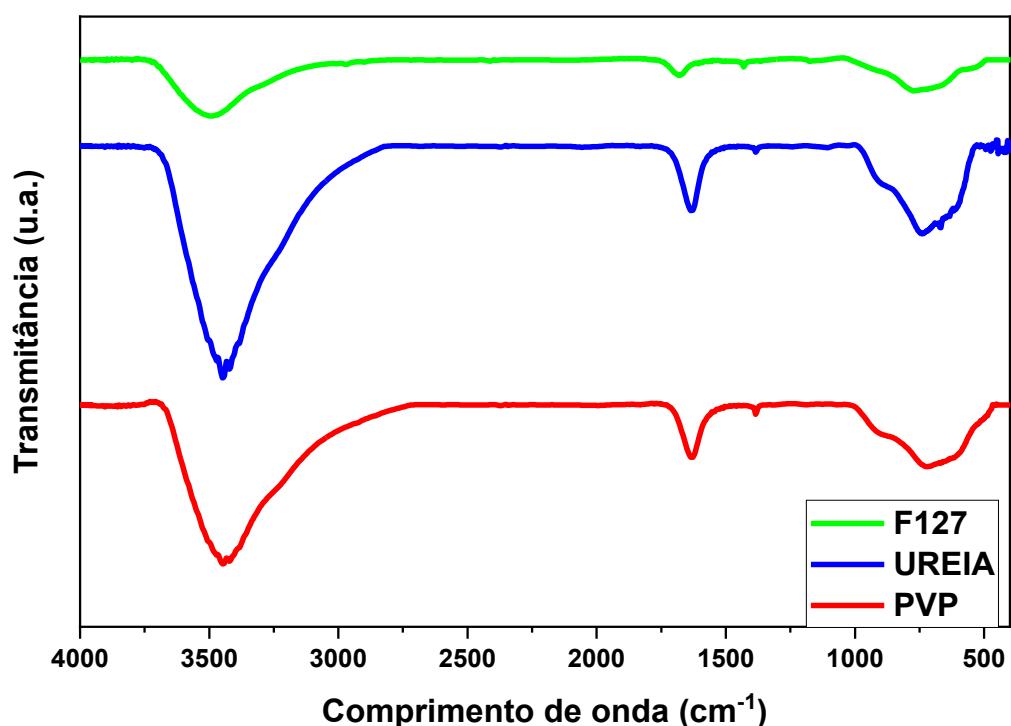
nióbio amônio e à formação do composto anidro. Essa interpretação é corroborada pelo desaparecimento dos picos de absorção de água a 3572 cm^{-1} e 3439 cm^{-1} nos espectros de FTIR.

Na segunda etapa, as amostras com PVP e F127 exibiram perdas de massa de 9% e 5%, respectivamente, nas faixas de temperatura de $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PVP) e de $113\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ (F127). Essa etapa é atribuída à liberação de NH_3 , à decomposição dos grupos hidroxila dos ligantes do oxalato e à eliminação de água fortemente adsorvida (Rodrigues & da Silva, 2009; Su et al., 2009). A curva TG sugere que essa etapa é uma extensão da desidratação inicial.

A estabilidade da perda de massa e a consequente formação do pó $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ foram alcançadas a $410\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra com ureia, que apresentou uma perda total de 47%. Por outro lado, as amostras preparadas com pvp e f127 demonstraram perdas de 13% e 9%, respectivamente, entre $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $520\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nessa fase, o ácido nióbico passou de uma fase amorfa para a fase cristalina ortorrômbica, como confirmado pelos padrões de DRX apresentados na Figura 8.

Os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho indicaram a formação de nióbia.

FIGURA 11. Curvas de FTIR das amostras calcinadas



As bandas características do átomo de nióbio foram identificadas no espectro por meio de uma absorção moderada e larga na faixa de 500 a 900 cm⁻¹, correspondendo às vibrações de estiramento da ligação metal-oxigênio (Nb–O) presentes nas amostras (Rodrigues & da Silva, 2009; Su et al., 2009).

Na região de 3500–3000 cm⁻¹, que corresponde às vibrações de estiramento de O–H (banda larga), todos os espectros exibem uma banda ampla em torno de 3400 cm⁻¹. Essa absorção é atribuída à presença de grupos O–H de água adsorvida ou, no caso da amostra preparada com ureia, de grupos N–H. Esses resultados indicam que todos os materiais possuem algum nível de hidratação ou compostos contendo grupos hidroxila, o que está em conformidade com os dados obtidos na análise termogravimétrica TG (Kazuo Nakamoto, 1963; Raje & Reddy, 2010; Socrates, 2004).

A intensidade dessa banda varia entre as amostras, sendo mais pronunciada no espectro da ureia (em azul). Essa diferença pode ser atribuída à modificação da absorção de estiramento do grupo NH₂ presente na ureia, sugerindo uma interação específica com a estrutura formada durante a síntese.

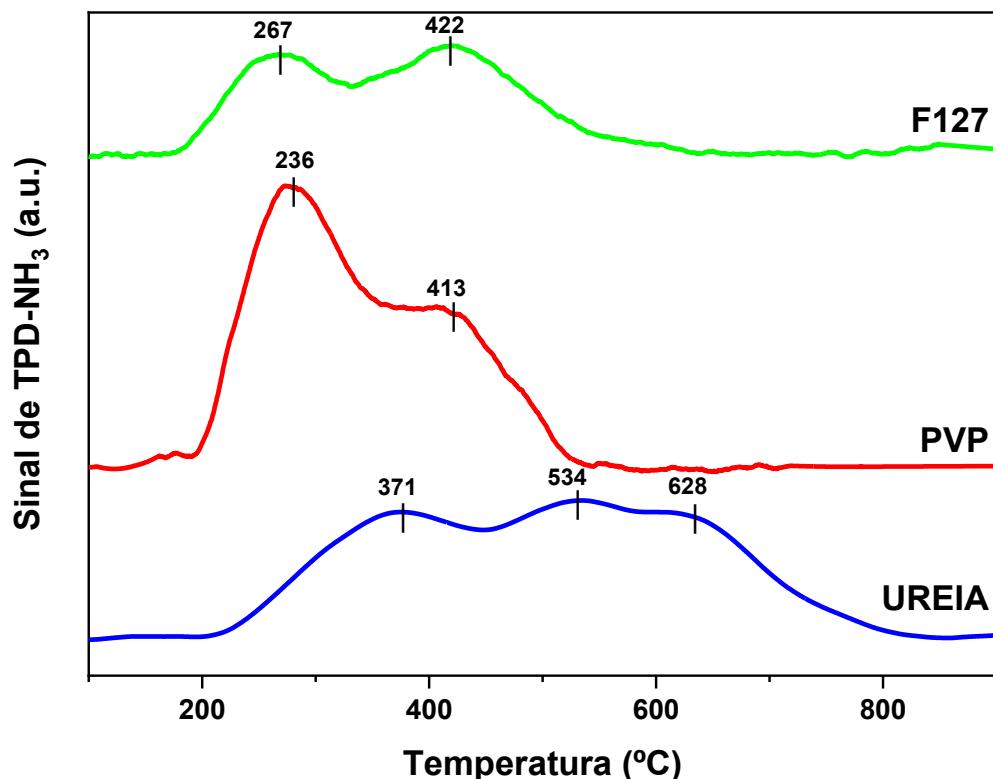
A banda localizada em torno de 1650 cm⁻¹, observada em todos os espectros, pode ser associada ao estiramento de C=O (carbonila) ou à deformação de N–H. No caso da ureia, que é rica em nitrogênio, essa banda é mais intensa, corroborando a presença de grupos amídicos (C=O e N–H) característicos da ureia. No espectro da PVP, essa mesma banda também é evidente, associada ao grupo carbonila da estrutura da PVP (Smith, 2018; Stuart, 2004).

Na região de 1500–1000 cm⁻¹, as bandas refletem principalmente vibrações de estiramento de C–O, C–N e deformações de CH₂. A amostra preparada com ureia apresenta uma banda mais intensa nessa região, indicando a presença de interações envolvendo átomos de nitrogênio. No espectro da PVP, a banda situada em torno de 1300–1200 cm⁻¹ pode estar relacionada ao estiramento de C–N ou ao anel de pirrolidona característico da estrutura da PVP (Kazuo Nakamoto, 1963; Nakamoto, 2008).

A Figura 12, apresenta os perfis de dessorção de amônia por temperatura programada (TPD-NH₃) das amostras sintetizadas com os direcionadores F127, PVP e ureia. A análise TPD-

NH_3 foi utilizada para avaliar as propriedades ácidas das amostras, como a força e a quantidade de sítios ácidos presentes.

FIGURA 12. Perfil do TPD- NH_3 das amostras reduzidas



As amostras preparadas com ureia e PVP apresentaram quantidades semelhantes de sítios ácidos. De acordo com (Kumar et al., 2016), os picos de dessorção de amônia adsorvida em sítios ácidos fracos, médios e fortes ocorrem nas faixas de temperatura de 100–200 °C, 200–400 °C e acima de 400 °C, respectivamente.

A amostra com preparada com F127, apresenta dois picos principais em 267 °C e 422 °C, indicando sítios ácidos de baixa e moderada intensidade. A presença de picos em temperaturas relativamente baixas sugere que os sítios ácidos associados ao material são predominantemente fracos ou moderados. Este perfil indica que o direcionador F127 gera uma estrutura com menor quantidade de sítios ácidos fortes, o que pode ser associado à menor organização cristalina e à porosidade observada nesta amostra. O pico em 267 °C foi atribuído à dessorção de NH_3 fisicamente adsorvida em sítios ácidos de Brønsted intermediários, o pico em 422 °C corresponde à dessorção de NH_3 adsorvida em sítios ácidos de Brønsted fortes, sendo que a quantidade de acidez intermediária parece ser ligeiramente maior.

A amostra preparada com PVP, apresenta dois picos distintos em 236 °C e 413 °C. A intensidade do pico em 236 °C sugere a presença de sítios ácidos de baixa força, enquanto o pico em 413 °C representa sítios ácidos moderados. A amplitude dos picos reflete uma maior quantidade de sítios ácidos em comparação à amostra com F127, indicando que o PVP promove uma estrutura mais favorável à formação de sítios ácidos.

A amostra preparada com ureia, exibe três picos principais, localizados em 371 °C, 534 °C e 628 °C. Os picos em temperaturas mais elevadas indicam a presença de sítios ácidos de maior força, o que sugere que a ureia promove uma estrutura com maior acidez e estabilidade térmica. O perfil de dessorção demonstra uma maior quantidade de sítios ácidos fortes em comparação às outras amostras, o que pode estar relacionado à organização estrutural e à alta área superficial dessa amostra.

A sequência de acidez crescente, baseada na força dos sítios ácidos, parece ser: F127 < PVP < ureia.

A ureia se destaca por gerar uma estrutura com sítios ácidos mais fortes e em maior quantidade, como evidenciado pelos picos em temperaturas mais altas. Essa característica pode ser especialmente benéfica para aplicações catalíticas que dependem de alta acidez e estabilidade.

O PVP apresenta um equilíbrio entre a quantidade de sítios ácidos moderados e a intensidade, o que sugere um potencial uso em processos catalíticos onde a acidez moderada é suficiente.

O F127, com picos em temperaturas mais baixas, reflete uma estrutura menos ácida e mais adequada para aplicações que não exigem alta força de acidez.

A Tabela 5 apresenta a quantidade total de amônia dessorvida ($\mu\text{mol}\cdot\text{gcat}$) e a densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^2$) para as amostras de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ sintetizadas com diferentes agentes direcionadores de mesoporosidade (PVP, ureia e F127). Esses dados complementam e corroboram os perfis de TPD-NH₃ discutidos anteriormente, fornecendo informações quantitativas sobre as propriedades ácidas das amostras.

TABELA 5. Quantidade total de amônia dessorvida nas amostras de Nb₂O₅-m preparadas com diferentes agentes de mesoporosidade

Amostras	Amonia dessorvida ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)	Densidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol}\cdot\text{m}^2$)
PVP	59	0,3
UREIA	58	0,3
F127	28	0,1

O potencial zeta foi investigado para obter informações sobre as características superficiais do material em meio aquoso (Figura 13).

Para a amostra preparada utilizando PVP, o potencial ZETA apresenta um valor positivo em pH próximo de 3 e se torna negativo em pH superiores a 4. O ponto de carga zero (pH PZC) está entre 2 e 4, indicando que, abaixo desse valor de pH, a superfície do material é carregada positivamente, o que pode favorecer interações eletrostáticas com espécies carregadas negativamente. À medida que o pH aumenta, o material se torna progressivamente carregado negativamente, o que sugere uma maior estabilidade em condições mais alcalinas.

Para a amostra preparada com ureia, o pH PZC está entre 3 e 4, similar ao PVP, mas com uma resposta de potencial ZETA predominantemente negativa em toda a faixa de pH avaliada. Isso indica que a amostra tende a ter uma carga superficial mais negativa, possivelmente devido à formação de mais grupos funcionalmente ácidos ou uma menor formação de sítios ácidos de Brønsted (L. C. A. Oliveira et al., 2012). Essa configuração pode proporcionar uma maior estabilidade da suspensão em condições alcalinas, mas com uma interação potencialmente menos eficiente com cátions.

O comportamento do potencial ZETA para a amostra com F127 também mostra um pH PZC entre 3 e 4, similar aos outros materiais. Contudo, os valores de potencial ZETA são consistentemente negativos, sugerindo que a superfície do material permanece negativa mesmo em pH mais baixos. Essa característica pode resultar em um aumento na repulsão entre partículas em suspensão, promovendo uma maior estabilidade em meio aquoso.

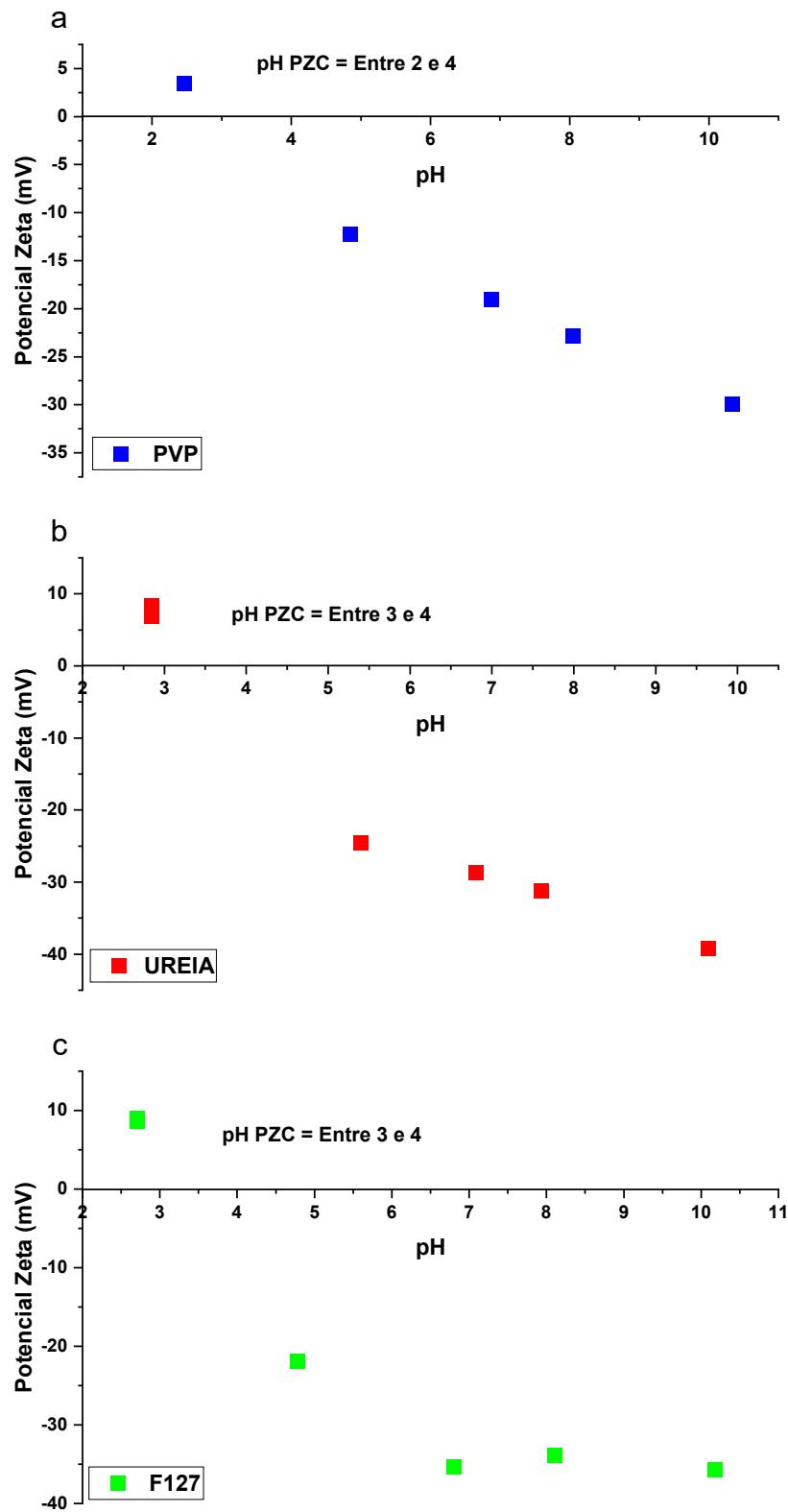
A localização do PZC entre pH 2 e 4 para os três compostos indica que essas substâncias apresentam comportamento ácido, sendo o PZC uma faixa onde não há carga líquida na superfície das partículas. Para pH abaixo do PZC, o potencial zeta é positivo, o que sugere a protonação de grupos funcionais. Acima do PZC, o potencial zeta é negativo, devido à

desprotonação ou adsorção de ânions. A estabilidade coloidal é maior em faixas onde o potencial zeta tem valores mais elevados (positivos ou negativos), enquanto valores próximos de zero indicam maior tendência de agregação.

Nesse sentido, entende-se que o potencial zeta influencia diretamente a interação eletrostática entre o suporte e os precursores metálicos do catalisador, (os íons metálicos em solução, Co^{+2}), assim, nos pHs próximos ao PZC (entre 2 e 4), a carga superficial do suporte é praticamente nula, reduzindo assim a capacidade de adsorção eletrostática dos íons metálicos, possivelmente levando a uma menor deposição da fase ativa no suporte.

Em pHs mais altos, onde o potencial zeta se torna negativo, os suportes terão maior capacidade de interagir com íons metálicos carregados positivamente, favorecendo a dispersão e a ancoragem dos precursores catalíticos. Esses resultados foram importantes para otimizar a preparação do catalisador visando uma deposição heterogênea da fase ativa.

FIGURA 13. A dependência do pH dos potenciais ZETA para $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$



Com base nas análises estruturais, texturais, espectroscópicas e de acidez realizadas, a ureia foi considerada o melhor direcionador de estrutura para a síntese da nióbia mesoporosa. O material sintetizado com ureia apresentou cristalinidade elevada, com picos nítidos e bem definidos da fase TT-Nb₂O₅ pseudo-hexagonal, além de alta área superficial específica (195 m²·g⁻¹) e volume de poros significativo, predominando a mesoporosidade.

A isoterma do tipo IV com histerese do tipo H3 sugere a formação de mesoporos em fendas, favorecendo a acessibilidade e a difusão de moléculas. Ademais, o perfil de acidez obtido por TPD-NH₃ revelou que a amostra com ureia possui sítios ácidos de maior força, com picos de dessorção em temperaturas mais elevadas (371 °C, 534 °C e 628 °C), superando as amostras com PVP e F127, que apresentaram acidez mais fraca ou moderada. Essas propriedades indicam que a ureia promoveu uma estrutura mais ordenada, estável termicamente e com maior potencial para aplicações catalíticas.

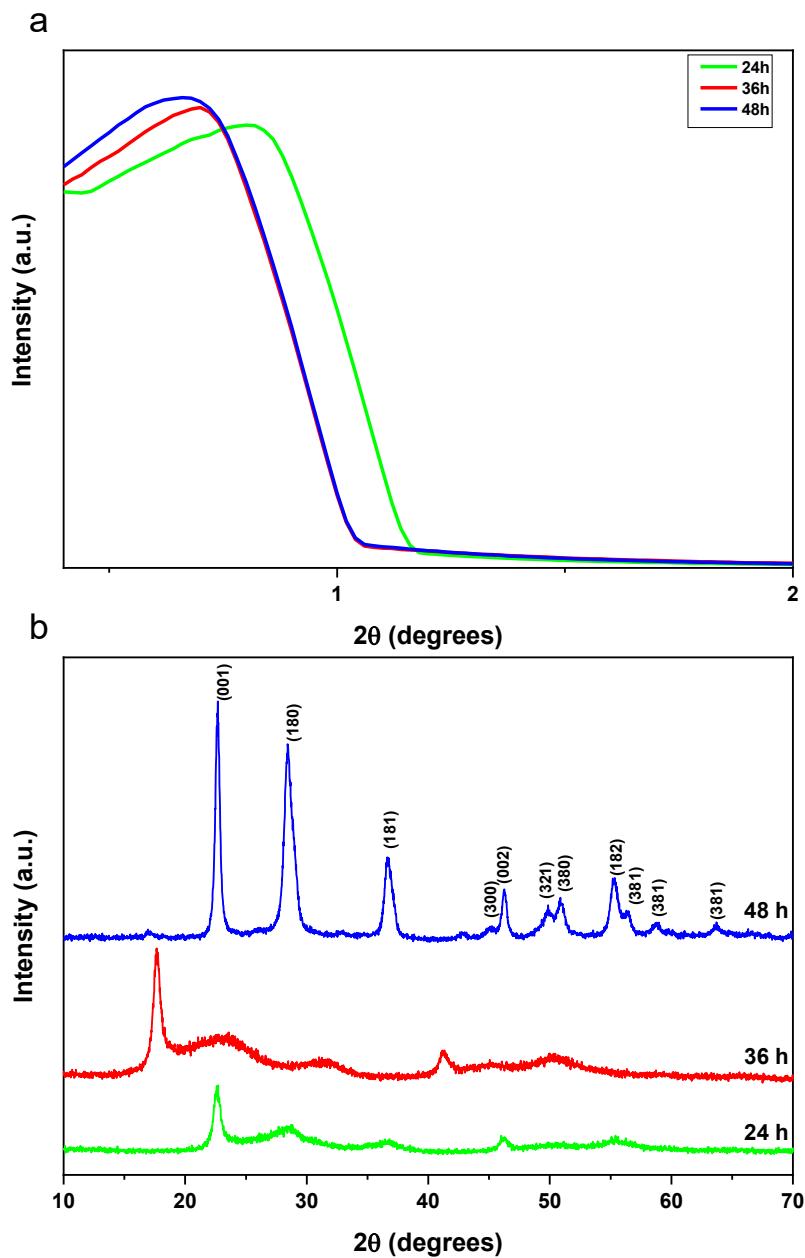
Além disso, seu comportamento de potencial zeta, predominantemente negativo em toda a faixa de pH, indica estabilidade coloidal em meio aquoso e capacidade favorecida de interação com íons metálicos carregados positivamente, o que é vantajoso na etapa de impregnação de catalisadores. Assim, a combinação entre cristalinidade, área superficial, acidez e características de superfície justifica a escolha da ureia como direcionador mais eficiente para a formação de suportes de Nb₂O₅-m com propriedades otimizadas.

3.2. Efeito do tempo de cristalização

Com o intuito de estabelecer o tempo de cristalização mais adequado para a síntese do material utilizando ureia como direcionador de estrutura, foram realizadas sínteses hidrotermais a uma temperatura fixa de 180 °C. Após a etapa de cristalização, as amostras foram submetidas à calcinação em atmosfera estática de ar a 500 °C, com taxa de aquecimento controlada. Os tempos de cristalização investigados foram de 12, 36 e 48 horas.

Os padrões de difração de raios X (DRX) obtidos são apresentados na Figura 14 contemplando as regiões de (a) baixo ângulo (2θ entre 1° e 2°), com foco na identificação de estruturas ordenadas mesoporosas, e (b) alto ângulo (2θ entre 10° e 70°), visando a análise da cristalinidade da fase presente. A variação do tempo de cristalização permitiu avaliar a influência desse parâmetro na formação e no grau de ordenamento da estrutura sintetizada.

FIGURA 14. Padrões DRX dos suportes para catalisadores frescos utilizando uréia em diferentes tempos de cristalização (a) na região de alto ângulo e (b) na região de baixo ângulo



Na Região de baixo ângulo, Figura 14 (a), a análise de DRX sugere a presença de estruturas mesoporosas ordenadas. Para os três tempos de cristalização (24, 36 e 48 horas), observa-se que o pico em torno de $2\theta = 1^\circ$ apresenta variações sutis de intensidade, indicando uma alteração na organização mesoporosa ao longo do tempo.

A curva referente à cristalização de 24 horas apresenta picos de baixas intensidades, sugerindo uma ordenação da estrutura em estagio inicial, possivelmente indicando que a rede porosa ainda está se formando.

Após 36 horas, nota-se um aumento na intensidade dos picos, o sugere uma maior organização da estrutura mesoporosa. Com 48 horas de cristalização, o pico se mantém visível e com intensidade ligeiramente maior em relação às 36 horas, sugerindo que a estrutura mesoporosa atingiu um estágio mais avançado de ordenação.

Na Região de alto ângulo, Figura 14 (b), as reflexões de DRX estão associadas às fases cristalinas do material. Na amostra cristalizada por 24 horas, os picos observados são muito fracos, indicando que a cristalização ainda está em estágio inicial e que o material permanece amplamente amorfo, ou seja, a fase cristalina ainda não está completamente desenvolvida.

Após 36 horas de cristalização, aparecem picos de maior intensidade, mostrando que a fase cristalina começa a se formar de maneira mais definida, indicando um padrão de cristalinidade na fase TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal – JCPDS 030-0873).

Já com 48 horas de cristalização, os picos se tornam mais intensos e definidos, sugerindo que a estrutura cristalina da fase de Nb₂O₅ está mais bem desenvolvida. Picos característicos, como o de $2\theta = 22^\circ$, podem ser atribuídos à fase ortorrômbica de Nb₂O₅ (JCPDS 027-1313), confirmando a transição da fase amorfa para a fase cristalina à medida que o tempo de cristalização aumenta.

Os resultados obtidos na quimissorção de H₂ são apresentados na Tabela 6.

Observou-se que a área superficial total (S_{BET}) apresentou um aumento significativo do tempo de cristalização de 24 horas (146 m²·g) para 36 horas (195 m²·g). Este aumento pode ser atribuído à formação de uma rede porosa mais desenvolvida, o que indica que a cristalinidade e a organização mesoporosa melhoraram com um tempo de cristalização maior.

No entanto, ao aumentar o tempo de cristalização para 48 horas, a SBET apresentou uma leve diminuição (170 m²·g). Essa redução pode sugerir que, após um certo ponto, a formação de cristais mais definidos pode levar à redução na formação de poros ou à coalescência da estrutura, resultando em uma diminuição da área superficial.

A área mesoporosa (S_{meso}) seguiu uma tendência semelhante à da S_{BET} . Observou-se um aumento de $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$ para $193 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$ entre os 24 e 36 horas de cristalização, indicando que a formação de mesoporos se intensificou durante esse período. Assim como a S_{BET} , a área mesoporosa diminuiu para $164 \text{ m}^2 \cdot \text{g}$ após 48 horas. Isso corrobora a ideia de que a prolongação do tempo de cristalização além de um certo ponto pode resultar em uma reorganização que não favorece a formação adicional de mesoporos.

O volume de poros (V_p) apresentou um aumento de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$ em 24 horas para $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$ em 36 horas, indicando uma maior capacidade de adsorção e uma estrutura porosa mais desenvolvida. Essa tendência está alinhada com os aumentos observados nas áreas superficial e mesoporosa.

Contudo, para 48 horas, o volume de poros diminuiu para $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}$, sugerindo que o aumento na cristalização pode ter levado à formação de poros menos acessíveis ou à compactação da rede, reduzindo assim o volume total de poros disponíveis e consequentemente aumentando o tamanho do cristalito.

O tamanho médio dos poros aumentou de $9,8 \text{ nm}$ para $10,5 \text{ nm}$ entre 24 e 36 horas, o que é um indicativo de que a estrutura mesoporosa se tornava mais homogênea e bem definida. No entanto, houve uma leve diminuição do tamanho de poro para $8,7 \text{ nm}$ após 48 horas, o que pode estar associado à formação de estruturas mais densas e compactas.

TABELA 6. Comparação de adsorção-dessorção de nitrogênio (tamanho dos poros da área superficial e distribuição do volume dos poros) em diferentes tempos de cristalização.

Tempo de cristalização (horas)	^a $S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	^b $S_{meso} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$	^c $V_p (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$	^d $D (\text{nm})$	^e Tamanho do cristalito (nm)
24	146	137	0,3	9,8	10
36	195	193	0,5	10,5	31
48	170	164	0,4	8,7	39

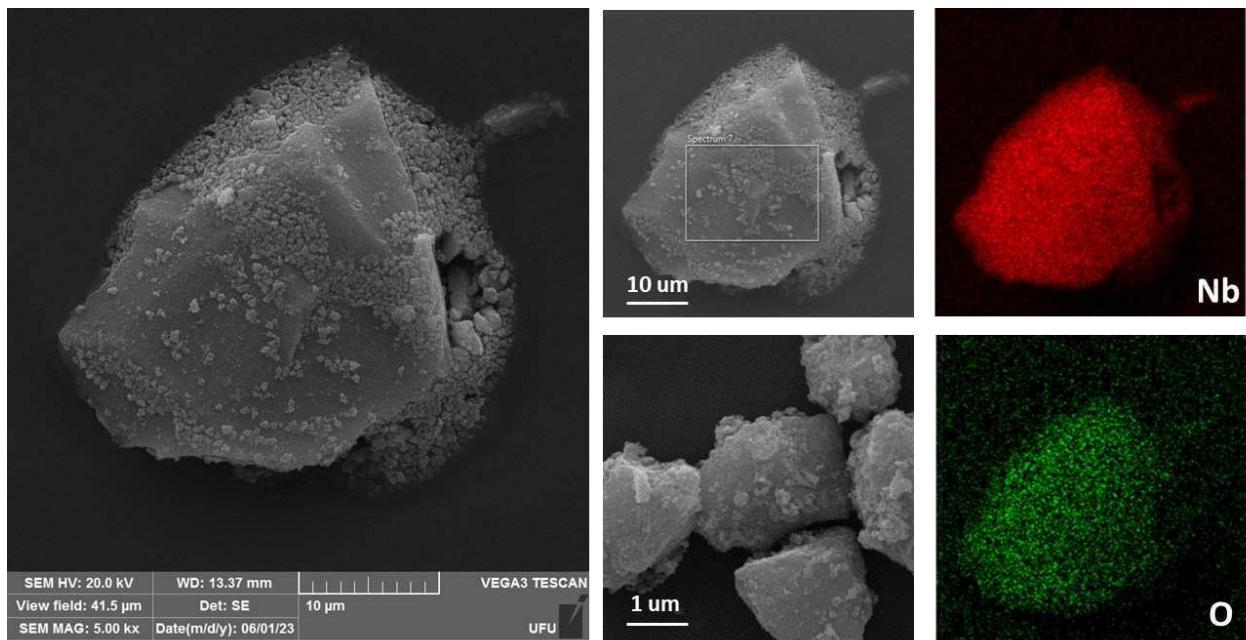
a Área de superfície específica determinada pelo método BET, b Área mesoporosa, c Volume total de poros, d Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH, e tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer

Com base nos estudos de Microscopia Eletônica de Varredura (SEM), Tabela 15, observou-se que a morfologia das amostras preparadas com ureia à 36 horas apareceu indefinida com a presença de aglomerados de partículas nanométricas, indicando irregularidade.

As superfícies das partículas parecem ser rugosas, o que é típico de materiais com alta área superficial. A rugosidade pode aumentar a área disponível para reações catalíticas e adsorção de gases, características desejáveis para aplicações em catálise.

A alta área superficial, combinada com a morfologia observada, sugere que essa amostra de Nb_2O_5 pode ser adequada para aplicações catalíticas onde a adsorção de reagentes e a interação com o catalisador são cruciais. No entanto, a presença de aglomerados pode ser um ponto de atenção, já que pode limitar a acessibilidade dos reagentes às superfícies internas, reduzindo a eficiência catalítica.

FIGURA 15. Micrografias de Microscopia Eletônica de Varredura (MEV) com mapeamento de EDS da amostra de $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$



A análise de FRX, foi considerada como referência na quantificação elementar, no qual, indicou que o Nb_2O_5 apresentou 62,92% para Nb e 35,64% para O, apresentando quantidade desprezíveis de Al (0,28%) e Si (1,10%) causadas devido a fonte percussora de nióbio não ser padrão de analítico.

A análise conjunta dos dados de difração de raios X (DRX), adsorção de N₂ (BET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu identificar 36 horas como o tempo de cristalização mais apropriado para a síntese do material utilizando ureia como direcionador de estrutura. Na região de baixo ângulo do DRX, esse tempo resultou em picos de maior intensidade, indicando uma estrutura mesoporosa mais organizada em comparação com o tempo de 24 horas. Na região de alto ângulo, os padrões de DRX demonstraram início da formação definida da fase TT-Nb₂O₅ pseudo-hexagonal, com picos mais intensos do que aqueles observados para 24 horas e com cristalinidade ainda controlada em relação às 48 horas, quando há evidência de transição parcial para a fase ortorrômbica.

Além disso, a amostra cristalizada por 36 horas apresentou o maior valor de área superficial total (195 m²·g⁻¹) e área mesoporosa (193 m²·g⁻¹), juntamente com o maior volume de poros (0,5 cm³·g⁻¹), revelando uma rede porosa mais desenvolvida e acessível.

Embora 48 horas de cristalização tenham mantido a ordenação estrutural e aumentado a cristalinidade, os resultados indicaram uma redução da área superficial e do volume de poros, possivelmente devido à compactação da estrutura e crescimento de cristalitos, o que pode comprometer o desempenho em aplicações que dependem de alta porosidade.

Complementarmente, imagens de MEV evidenciaram uma morfologia com partículas nanométricas aglomeradas e superfícies rugosas na amostra de 36 horas, características que favorecem a adsorção e a atividade catalítica. Assim, considerando a organização mesoporosa, a cristalinidade controlada, os parâmetros texturais e a morfologia, o tempo de 36 horas se mostrou ideal, promovendo o melhor equilíbrio entre ordenamento estrutural e desenvolvimento da porosidade.

3.3. Efeito da temperatura de calcinação

Para estudo da temperatura de calcinação ideal, foi considerada as melhores condições apresentadas nos itens 3.1. Efeito do agente direcionador de estrutura e 3.2. Efeito do tempo de cristalização desta tese, nas quais se verificou que a ureia e o tempo de cristalização de 36 horas apresentaram os melhores resultados.

Conforme a Figura 16, verificou-se que a amostra calcinada à 400 °C apresentou padrão de cristalinidade na fase *amorphous* Nb₂O₅·nH₂O. Para a amostra calcinada à 500 °C, foi possível observar picos de cristalinidade referente a fase TT-Nb₂O₅ (pseudo-hexagonal –

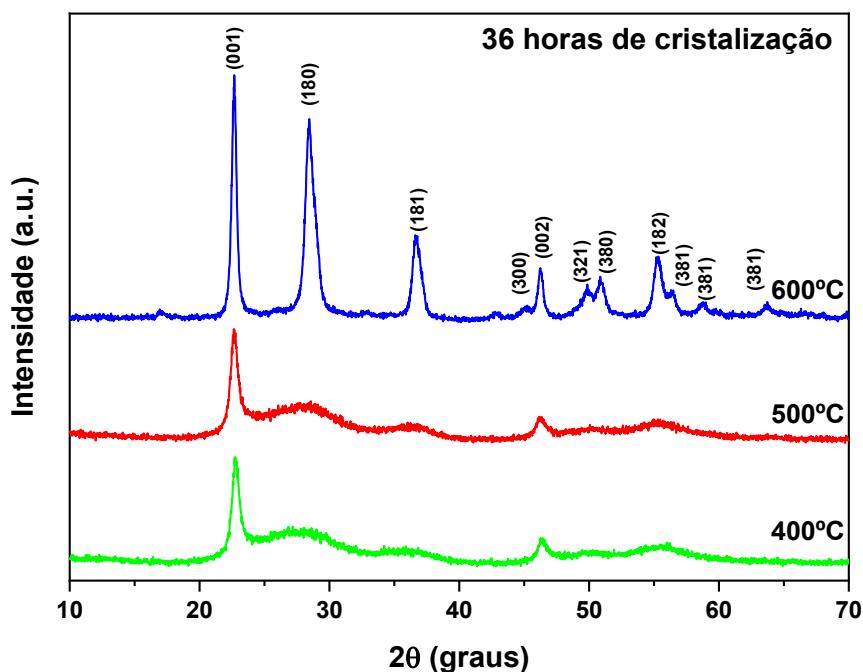
JCPDS 030-0873). Já a amostra calcinada á 600 °C (linha azul), foram observados picos cristalinos bem definidos indicando a presença da fase T-Nb₂O₅ (*orthorhombic* – JCPDS 027-1313).

A transição da fase pseudo-hexagonal para a *orthorhombic* é caracterizada pela decomposição do pico em 55° (2θ) em dois picos (182, 381) (Brayner & Bozon-Verduraz, 2003).

À medida que a temperatura de calcinação diminui (500 °C e 400 °C), a intensidade dos picos diminui, indicando uma possível diminuição na cristalinidade ou a presença de fases menos cristalinas. Assim, pode-se dizer que as intensidades dos picos aumentam com o aumento da temperatura de hibridização, indicando crescimento de cristalito, ou seja, há uma perda de água no retículo cristalino da amostra.

Contudo, a presença de pequenas quantidades de Al (0,28%) e Si (1,10%), verificadas na análise de FRX, podem influenciar a formação de fases secundárias ou a cristalinidade geral da amostra. Essas impurezas podem se manifestar como picos secundários ou de baixa intensidade, que podem ser difíceis de identificar devido à sua baixa concentração.

FIGURA 16. Padrões de DRX dos suportes frescos utilizando ureia como direcionador de estrutura em diferentes temperaturas de calcinação



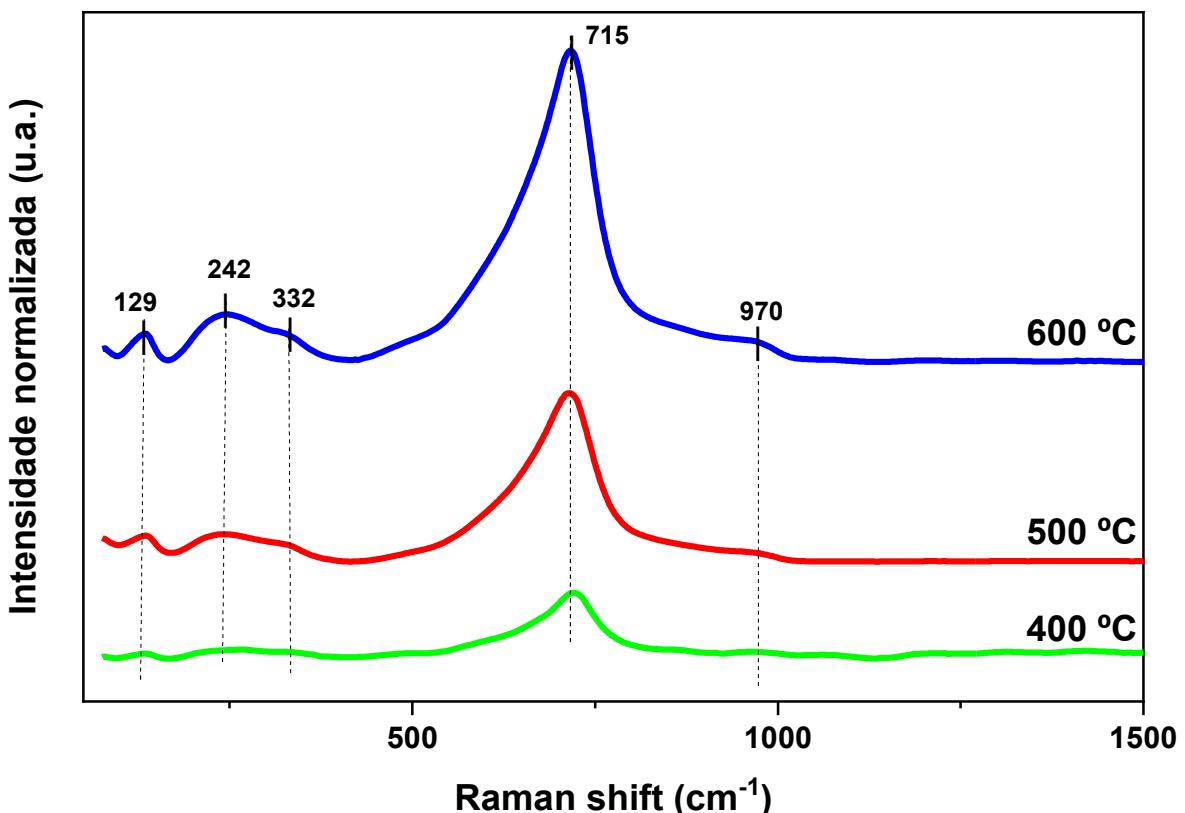
A Espectroscopia RAMAN (Figura 17) foi utilizada para confirmar os dados obtidos pela Difração de Raios X (DRX).

As bandas presentes na amostra indicam similaridade, embora algumas sejam mais intensas do que outras. Essa variação pode ser atribuída à cristalinidade do material, que é mais bem representada na calcinação a 600 °C.

As bandas observadas a 242 cm⁻¹ correspondem à flexão Nb-O-Nb da fase ortorrômbica, enquanto a banda a 332 cm⁻¹ está relacionada ao modo de alongamento alongamento (Brayner & Bozon-Verduraz, 2003; Jehng & Wachs, 1991; O. F. Lopes et al., 2014).

As bandas intensas a 715 cm⁻¹ são característicos da nióbia cristalina, e a banda fraca presente a 970 cm⁻¹ é indicativo da fase pseudo-hexagonal TT, sugerindo baixas concentrações de grupos Nb=O na superfície (Brayner & Bozon-Verduraz, 2003; Jehng & Wachs, 1991; Leite dos Santos et al., 2023).

FIGURA 17. Spectros RAMAN dos suportes frescos utilizando ureia como direcionador de estrutura em diferentes temperaturas de calcinação



Os resultados obtidos pela espectroscopia Raman demonstram que a amostra calcinada a 500 °C apresenta uma transição da fase amorfa para a fase ortorrômbica, corroborando os dados do DRX. O pico indicativo da cristalinidade é mais bem definido na calcinação a 600 °C, indicando que o material perdeu a água contida no retículo cristalino durante o tratamento térmico. Além disso, é notável que as bandas se tornaram mais nítidas, o que indica uma simetria de vibração ortorrômbica.

Assim, confirma-se que, a 600 °C, o material manteve-se cristalino, enquanto a 500 °C apresentou uma pseudo-cristalinidade.

A Tabela 7 apresenta as informações de adsorção-dessorção de nitrogênio das amostras em diferentes temperaturas de calcinação e o tamanho do cristalito formado.

TABELA 7. Comparação adsorção-dessorção de nitrogênio (área de superfície, tamanho de poros e distribuição de volume de poros) em diferentes temperaturas de calcinação usando as instruções de mesoporosidade do agente ureia

Temperatura de calcinação (°C)	^a S _{BET} (m ² g ⁻¹)	^b S _{meso} (m ² g ⁻¹)	^c V _p (cm ³ g ⁻¹)	^d D (nm)	^e Tamanho do cristalito (nm)
400	235	223	0,5	8,7	14
500	195	193	0,5	10,6	31
600	63	59	0,4	14,6	32

a Área de superfície específica determinada pelo método BET, b Área mesoporosa, c Volume total de poros, d Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH, e tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer

De acordo com a largura do meio pico do plano cristalino (001) no pico a 22° (2θ), o tamanho do cristalito da amostra pode ser estimado pela equação de Scherrer.

À 400 °C, o tamanho do cristalito foi de 14 nm, que é relativamente pequeno, indicando uma baixa cristalinidade. Isso sugere que as partículas são compostas por pequenos domínios cristalinos ou que a estrutura é parcialmente amorfa. Pequenos cristalitos estão associados a uma maior área de superfície ativa, o que é benéfico para reações de superfície como catálise ou adsorção.

Em 500 °C, a amostra apresentou um, tamanho do cristalito (31 nm), que aumenta significativamente, mais que dobrando em relação à amostra calcinada a 400 °C. Esse aumento é devido ao crescimento cristalino, que ocorre pela recristalização e sinterização, promovidas pela temperatura mais elevada. Esse crescimento indica uma reorganização estrutural onde pequenos cristalitos se fundem para formar maiores, resultando em uma maior ordem estrutural e melhor definição dos planos cristalográficos.

Já para 600 °C, observou-se que o crescimento do cristalito continuou (32 nm), mas a diferença em relação à 500 °C é mínima. Isso sugere que a maior parte do crescimento cristalino já ocorreu entre 400 °C e 500 °C. O tamanho do cristalito estabilizado indica que a estrutura atingiu um estado próximo ao equilíbrio, onde a energia térmica disponível não é mais suficiente para promover um crescimento significativo adicional.

Por fim esses resultados confirmam o efeito da conformação do mesoporo nas temperaturas de calcinação de 500 e 600 °C.

Já para a análise de quimissorção de N₂, que avalia a área superficial (SBET), foi possível observar que as temperaturas mais baixas (400 °C) promovem uma estrutura altamente porosa (maiores áreas superficiais) com pequenos cristalitos (estrutura menoos densa). Isso pode ser vantajoso para aplicações que requerem materiais com alta área superficial, como adsorventes.

Em 500 °C, a área superficial (195 m² · g⁻¹) diminui ligeiramente em relação a 400 °C, sugerindo o início do colapso de poros ou a sinterização parcial. Esse comportamento está associado ao crescimento dos cristalitos, onde o aumento do tamanho das partículas cristalinas reduz a área de superfície externa.

Já em 600 °C, a área superficial cai drasticamente, cerca de 63 m² · g⁻¹, indicando uma densa recristalização e um colapso significativo da estrutura porosa. A redução da área superficial é também indicativa de uma menor quantidade de superfície ativa, o que pode influenciar negativamente em aplicações onde a alta área superficial é desejável.

O Volume de Poro (Vp) à 400 °C e 500 °C (aproximadamente 0,5 cm³g⁻¹), permanece constante entre estas temperaturas, indicando que a estrutura porosa ainda é predominantemente mesoporosa. Em 600 °C, o volume de poro diminui (0,4 cm³ · g⁻¹), refletindo o colapso dos poros e a formação de uma estrutura mais densa.

À medida que a temperatura aumenta para 500 °C e 600 °C, ocorre uma densificação e sinterização, levando a uma redução significativa na área superficial e no volume de poro, juntamente com um aumento no tamanho dos poros e cristalitos. Isso sugere uma transição de uma estrutura mesoporosa para uma estrutura mais cristalina e densa.

Assim, com base nas análises estruturais e texturais realizadas, a temperatura de 500 °C foi considerada a mais adequada para a etapa de calcinação do material sintetizado com ureia como direcionador de estrutura. Os padrões de DRX indicaram que, nessa temperatura, ocorre a transição da fase amorfia $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, observada a 400 °C, para a fase pseudo-hexagonal TT- Nb_2O_5 (JCPDS 030-0873), evidenciando o início da cristalização ordenada sem que haja total transformação para a fase ortorrômbica mais densa (T- Nb_2O_5), observada a 600 °C. Essa evolução é corroborada pelos resultados de espectroscopia Raman, que apontam bandas características da fase TT e menor intensidade das bandas associadas ao Nb=O, sugerindo cristalinidade intermediária.

Além disso, a análise do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer revelou um crescimento expressivo entre 400 °C (14 nm) e 500 °C (31 nm), indicando uma reorganização estrutural que favorece a definição dos planos cristalográficos sem comprometer drasticamente a área superficial. A calcinação a 500 °C manteve a área superficial relativamente alta ($195 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), comparável à observada a 400 °C, enquanto que a 600 °C houve uma queda acentuada ($63 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), associada ao colapso estrutural e densificação da matriz. O volume de poros permaneceu constante entre 400 °C e 500 °C ($0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), reforçando a manutenção da mesoporosidade. Portanto, a calcinação a 500 °C proporcionou o melhor equilíbrio entre desenvolvimento da cristalinidade, preservação da estrutura mesoporosa e manutenção de uma alta área superficial, características desejáveis para aplicações catalíticas e de adsorção.

4. CONCLUSÃO

A nióbia ($T\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$), preparada pelo método hidrotérmico utilizando diferentes direcionadores de estrutura como ureia, PVP e F127, e o precursor inorgânico oxalato amoniacal de nióbio, fonte de átomos de nióbio, apresentou boas propriedades texturais em termos de volume e área de superfície. Essas propriedades estão diretamente relacionadas ao método de síntese e ao tipo de surfactante empregado. A presença de mesoporos e microporos foi confirmada por meio do cálculo utilizando o método t -plot, e a estimativa do tamanho dos cristalitos foi realizada pela equação de Scherrer.

Observou-se que o suporte preparado com ureia induziu a formação de estruturas com maior área superficial e volume de mesoporos, o que pode beneficiar reações catalíticas que exigem alta acessibilidade aos sítios ativos. O PVP, por sua vez, proporcionou uma estrutura com mesoporos maiores e mais heterogêneos, enquanto o F127 resultou em uma estrutura mais uniforme, com menor volume de poros e área superficial, mas ainda com boa porosidade mesoporosa. Esses resultados são fundamentais para avaliar o desempenho dos catalisadores em diferentes reações.

No entanto, verificou-se que a porosidade é influenciada tanto pela temperatura de formação dos cristalitos quanto pela temperatura de calcinação, sendo que os melhores resultados foram obtidos após 36 horas de cristalização e calcinação a 500 °C. Vale destacar que a fase da nióbia formada está de acordo com os dados da literatura, mas apresenta uma melhoria significativa na área superficial, o que sugere que o material sintetizado possui mesoporosidade adequada para a dispersão de metais ativos, tornando-o um excelente suporte para catalisadores.

CAPÍTULO 4 ESTUDO DE CATALISADORES DE COBALTO SUPORTADOS EM NIÓBIA DE ALTA ÁREA NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

1. INTRODUÇÃO

As emissões globais de CO₂ relacionadas à energia aumentaram 1,1% em 2023. Em vez de apresentarem a redução acelerada necessária para o cumprimento das metas climáticas globais estabelecidas pelo Acordo de Paris, essas emissões atingiram um novo recorde, totalizando 37,4 Gt no mesmo ano (Awani et al., 2024; International Energy Agency, 2024b).

Esse cenário tem impulsionado políticas governamentais que fomentam a pesquisa e o desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis. De acordo com dados da Agência Internacional de Energia, entre 2019 e 2023, o investimento em energia limpa aumentou quase 50%, atingindo US\$ 1,8 trilhão em 2023, com um crescimento médio anual de 10% durante esse período (International Energy Agency, 2024a).

Nesse contexto, projetos de pesquisa, como o BioValue, desenvolvido em parceria com o programa europeu BECOOL, indústrias e instituições de pesquisa no Brasil, buscam abordar novas estratégias para a produção sustentável de biocombustíveis utilizando biomassa como matéria-prima principal (D. C. de Oliveira et al., 2023). Para contribuir com o avanço desse projeto, o Grupo de Pesquisa em Processos Catalíticos e Termoquímicos (GPCATT) da Universidade Federal de Uberlândia – MG, está colaborando junto com outras instituições, a integração de processos termoquímicos de conversão de biomassa à Síntese Fischer-Tropsch (SFT) para a obtenção de combustíveis líquidos de alta qualidade.

A Síntese Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico que converte gás de síntese (H₂ e CO) em hidrocarbonetos e outros compostos oxigenados muito conhecido. Desenvolvida em 1925 pelos cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch, a SFT tem sido amplamente utilizada na produção de combustíveis sintéticos como alternativa sustentável para reduzir as emissões líquidas de CO₂ (Khodakov, 2009; Mitchenko et al., 2024; Y. Wang et al., 2022). Combustíveis obtidos por essa rota possuem grande potencial para acelerar a descarbonização de setores de difícil eletrificação, como o setor aéreo (D. C. de Oliveira et al., 2023; Scarfiello et al., 2023, 2024)

O gás de síntese utilizado na SFT pode ser derivado de processos termoquímicos como pirólise, gaseificação ou combustão de biomassa. Durante o processo, catalisadores à base de metais como cobalto, ferro ou níquel são empregados para converter o gás em hidrocarbonetos sob condições controladas de alta pressão e temperatura (Steynberg & Mark, 2004a; Wentrup et al., 2022).

Apesar de ser uma alternativa promissora e eficiente do ponto de vista ecológico, a aplicação comercial da SFT enfrenta desafios, especialmente devido à complexidade do processo e à competitividade dos combustíveis fósseis. Um dos principais entraves reside no desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes, capazes de apresentar boa atividade, seletividade e estabilidade (Gholami et al., 2021, 2022; Wentrup et al., 2022).

Nesse sentido, esforços têm sido direcionados para a otimização de catalisadores, com destaque para a utilização de suportes baseados em óxidos metálicos redutíveis, como TiO_2 (van Koppen et al., 2024), Nb_2O_5 (Xiao et al., 2020). Esses materiais apresentam propriedades promissoras, como a melhoria na difusão de reagentes e produtos, além de favorecerem a transferência de massa durante a reação catalítica (Opeyemi Otun et al., 2021; Pratt, 2012; Wentrup et al., 2022).

Em particular, a nióbia (Nb_2O_5) cristalina tem se mostrado um suporte atrativo para catalisadores de cobalto na SFT, devido à sua alta seletividade na produção de hidrocarbonetos C_{5+} (den Otter & de Jong, 2014; Frydman et al., 1993; Soares et al., 1993). Além disso, acredita-se que a nióbia possa facilitar a modificação (dopagem) na estrutura eletrônica e geométrica, influenciar o arranjo e o tamanho das partículas, e aprimorar as propriedades de adsorção. Adicionalmente, a nióbia pode introduzir propriedades redox que impactam a ativação de reagentes como CO e H_2 . (den Otter, Yoshida, et al., 2016; Mendes, Perez, et al., 2006; van Deelen et al., 2019).

No entanto, uma limitação intrínseca da nióbia é sua baixa área superficial, o que dificulta a dispersão de altas cargas de cobalto, limitando sua aplicação prática. Para superar essa barreira, pesquisas recentes têm explorado estratégias para aumentar a área superficial da nióbia, como modificações estruturais ou o desenvolvimento de compósitos avançados, com o objetivo de otimizar o desempenho catalítico e ampliar seu potencial para aplicações industriais na SFT (den Otter & de Jong, 2014; Hernández Mejía et al., 2017).

Xiao et al. (2020) investigaram catalisadores de cobalto suportados em nióbia de alta área superficial, preparados por meio de plasma luminescente, e observaram uma atividade aprimorada na Síntese Fischer-Tropsch (SFT), além de melhor dispersão do cobalto no catalisador. Os autores destacaram a interação moderada entre as partículas de cobalto e a nióbia, considerada ideal para otimizar a atividade catalítica (Xiao et al., 2020).

Embora muitos artigos se concentrem na preparação de nióbia de alta área superficial, a maioria direciona os estudos para aplicações fotocatalíticas. Uma pesquisa realizada nas plataformas Scopus e SciFinder, em dezembro de 2024, revelou que poucos estudos abordam a aplicação de nióbia de alta área na Síntese Fischer-Tropsch, com apenas um trabalho registrado nos últimos cinco anos.

Diante disso, considerando a importância de suportes baseados em nióbia para o aprimoramento de catalisadores empregados na SFT, o objetivo deste capítulo é investigar o desempenho de catalisadores de cobalto suportados em nióbia de alta área superficial, sintetizada no Capítulo 3. A avaliação foca em três aspectos principais: a atividade catalítica, a seletividade para hidrocarbonetos C_{5+} e a estabilidade operacional sob condições típicas da SFT.

Adicionalmente, serão exploradas as propriedades estruturais e texturais do suporte e sua influência na dispersão do cobalto, no arranjo das partículas ativas e nas interações metal-suporte. Essas características são determinantes para o comportamento catalítico, especialmente na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa e na minimização de subprodutos indesejados, como o metano.

Por fim, os resultados obtidos neste capítulo contribuirão para a compreensão dos fatores que regem o desempenho de catalisadores baseados em nióbia e para o desenvolvimento de materiais mais eficientes, com potencial para aplicação em processos industriais sustentáveis e comerciais.

Para isso, o catalisador foi preparado pelo método de precipitação homogênea, utilizando hidróxido de amônio (NH_4OH) como agente precipitante e condições de pH das soluções na faixa de 6-7, conforme evidenciado na análise de potencial zeta. Foram sintetizados catalisadores de cobalto com diferentes teores metálicos (10%, 15%, 20% e 30% m/m) suportados em Nb_2O_5 -m (nióbia de alta área superficial, utilizando a ureia como direcionador de estrutura, conforme resultados obtidos no Capítulo 3).

Para comprovar a atividade catalítica dos materiais sintetizados, foram realizados testes comparativos com um catalisador de cobalto suportado em nióbia de baixa área superficial, também sintetizado pelo mesmo método hidrotérmico (Nb_2O_5), e um catalisador comercial ($\text{CoRu/Al}_2\text{O}_3$), fornecido pela TNO, empresa parceira no projeto BioValue.

Os catalisadores mesoporosos apresentaram excelente atividade catalítica e seletividade para produtos C_{5+} , corroborando com os dados da literatura. Além disso, demonstraram uma moderada interação da fase ativa sobre a estrutura de suporte, graças às suas boas propriedades texturais, tornando-se uma alternativa competitiva como suporte catalítico em aplicações comerciais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos catalisadores

Materiais (químicos) utilizados:

- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99%);
- Nb₂O₅-m sinterizado pelo método hidrotérmico nesta tese.
- HY-340 calcinado (500 °C – 4 horas, em forno mufla, 2 °C·min⁻¹) e obtida a forma Nb₂O₅ – Cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM (Araxá, MG, Brazil) e
- Hidróxido de Amônio (NH₄OH) (Sigma Aldrich, 99%).

2.1.1. Síntese dos catalisadores de cobalto

Os catalisadores de cobalto suportados em Nb₂O₅-m (sintetizado previamente nesta tese) e Nb₂O₅ (obtido pela calcinação do HY-340) foram preparados por meio de uma síntese adaptada de Karolewska et al. (2012) e Tarka et al. (2017). O processo utilizou o método de precipitação homogênea, empregando nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) como precursor de cobalto.

Foram preparados 4 catalisadores com 10%, 15%, 20% e 30% em massa (m/m) de cobalto suportado em Nb₂O₅-m e 1 catalisador com 15% em massa (m/m) de cobalto suportado em Nb₂O₅ seguindo as seguintes etapas:

- (i) 10g de suporte foram dispersados em 100 mL de água deionizada sob vigorosa agitação e em seguida aquecido até uma temperatura de 90 °C (+/-5 °C);
- (ii) Quantidades apropriadas da fonte percussora de cobalto (Co (NO₃)₂ · 6H₂O) foram diluídas em água deionizada e aquecida sob vigorosa agitação até 90°C (+/-5 °C);
- (iii) A solução contendo cobalto foi adicionada gota a gota sobre a solução contendo o suporte e mantido por agitação por 10 minutos;
- (iv) Uma solução levemente aquecida (~30 °C) de Hidróxido de Amônio (NH₄OH) (grau analítico) foi adicionado gota a gota, com o auxílio de uma bureta, até a obtenção de pH neutro.

O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado diversas vezes com água deionizada fria para remover impurezas. Em seguida, o sólido obtido foi seco em estufa por 12 horas (*overnight*) e calcinado em mufla, sob fluxo de ar, a 400 °C durante a noite (*overnight*). Após a calcinação, o material foi peneirado utilizando uma peneira de 200 mesh.

O pó resultante, de coloração preta acinzentada, foi nomeado conforme as diferentes composições e condições experimentais: 15Co/Nb₂O₅, 10Co/Nb₂O₅-m, 15Co/Nb₂O₅-m, 20Co/Nb₂O₅-m e 30Co/Nb₂O₅-m. Um fluxograma ilustrando o procedimento pode ser observado na Figura 18.

A massa do precursor metálico foi determinada por meio da concentração mássica de metal desejada em relação a massa de suporte (em base seca), conforme representado na Equação (11)

$$m = \frac{\% \text{metal} \cdot m_{\text{suporte}} \cdot MM_{\text{precursor metal}} \cdot \rho}{100 \cdot MM_{\text{metal}}} \quad (11)$$

Onde: % metal é a porcentagem requerida de metal no catalisador em (g) obtida na análise de FRX, m_{suporte} é a massa total do suporte que será preparado em (g), $MM_{\text{precursor metal}}$ é a massa molar da fonte precursora do metal desejado (g/mol), ρ é a pureza do percurso do metal em (%) e MM_{metal} é a massa molar do metal requerido (g/mol).

A escolha da temperatura de calcinação (400 °C) foi fundamentada em um estudo de estabilidade térmica realizado utilizando a técnica de termogravimetria (TG) para a amostra 10Co/Nb₂O₅-m. O experimento foi conduzido em uma termobalança Shimadzu DTG-60H, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹ sob atmosfera de ar com fluxo de 50 mL·min⁻¹, desde a temperatura ambiente até 800 °C.

O perfil de estabilidade térmica, ilustrado na Figura 19, revela que a estabilização da perda de massa do material ocorreu a 400 °C, justificando a escolha dessa temperatura para a etapa de calcinação.

FIGURA 18. Fluxograma da Síntese de dos catalisadores de cobalto

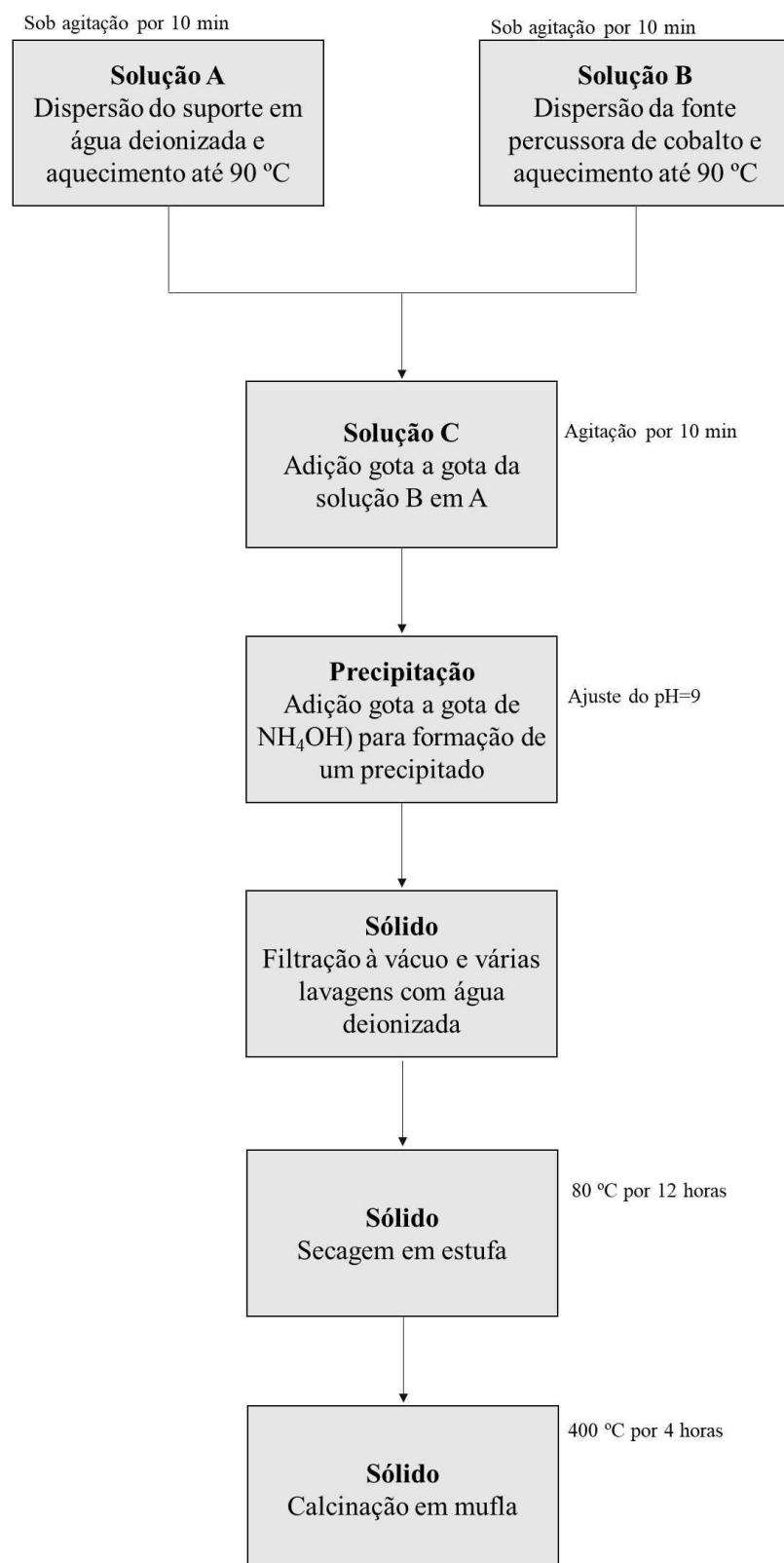
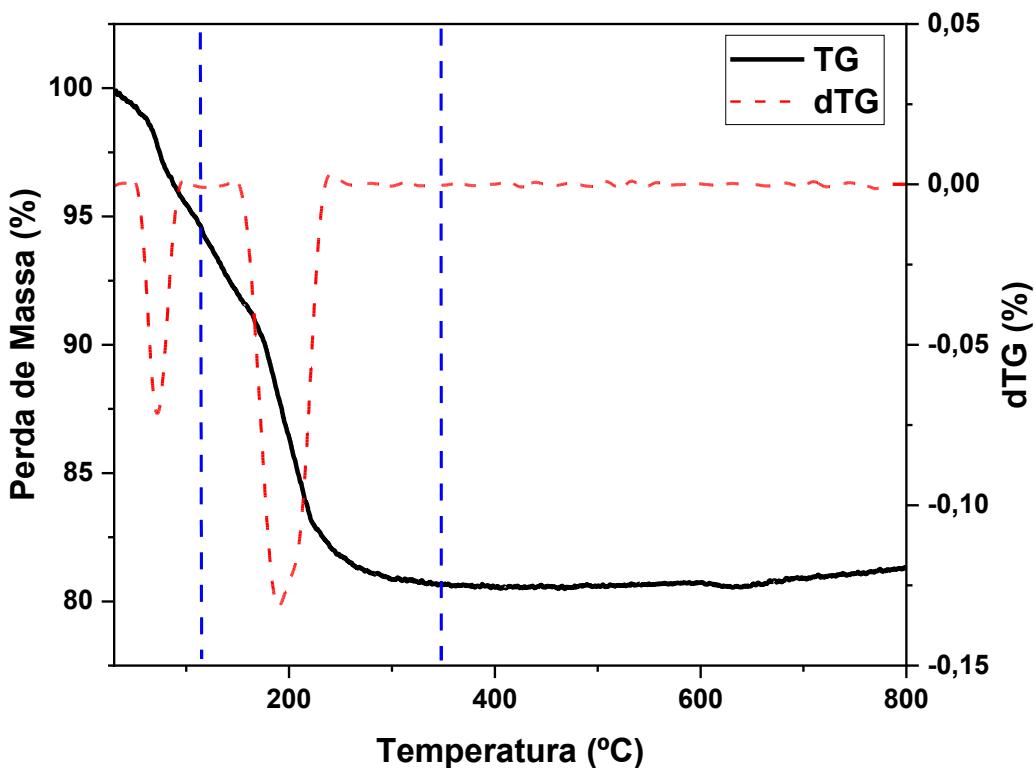


FIGURA 19. Perfil TG e dTG da amostra 10Co/Nb₂O₅-m utilizada como referência para calcinação das amostras.



2.2. Técnicas de Caracterização

2.2.1. Adsorção-dessorção de nitrogênio

As áreas superficiais BET foram determinadas por meio da técnica de adsorção-dessorção física de N₂ a -196 °C. As isotermas de adsorção foram obtidas utilizando um Micromeritics ASAP 2020. Aproximadamente 0,2 g de cada amostra foram pré-tratadas *in situ* sob vácuo a 100 °C por 3 horas para remover impurezas e moléculas adsorvidas na superfície.

A área superficial específica (S_{BET}) foi calculada pelo método BET. Já a área externa (S_{Ext}), a área de microporos (S_{Micro}) e o volume de microporos (V_{Micro}) foram determinados pelo método t-plot. O volume total de poros (V_{Pore}) foi medido com base na quantidade de N₂ adsorvida em uma pressão relativa próxima da unidade (P/P₀ = 0,995). Além disso, o diâmetro médio dos poros (D_{Pore}) e o tamanho dos poros foram determinados pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

2.2.2. Difração de Raios-X (DRX)

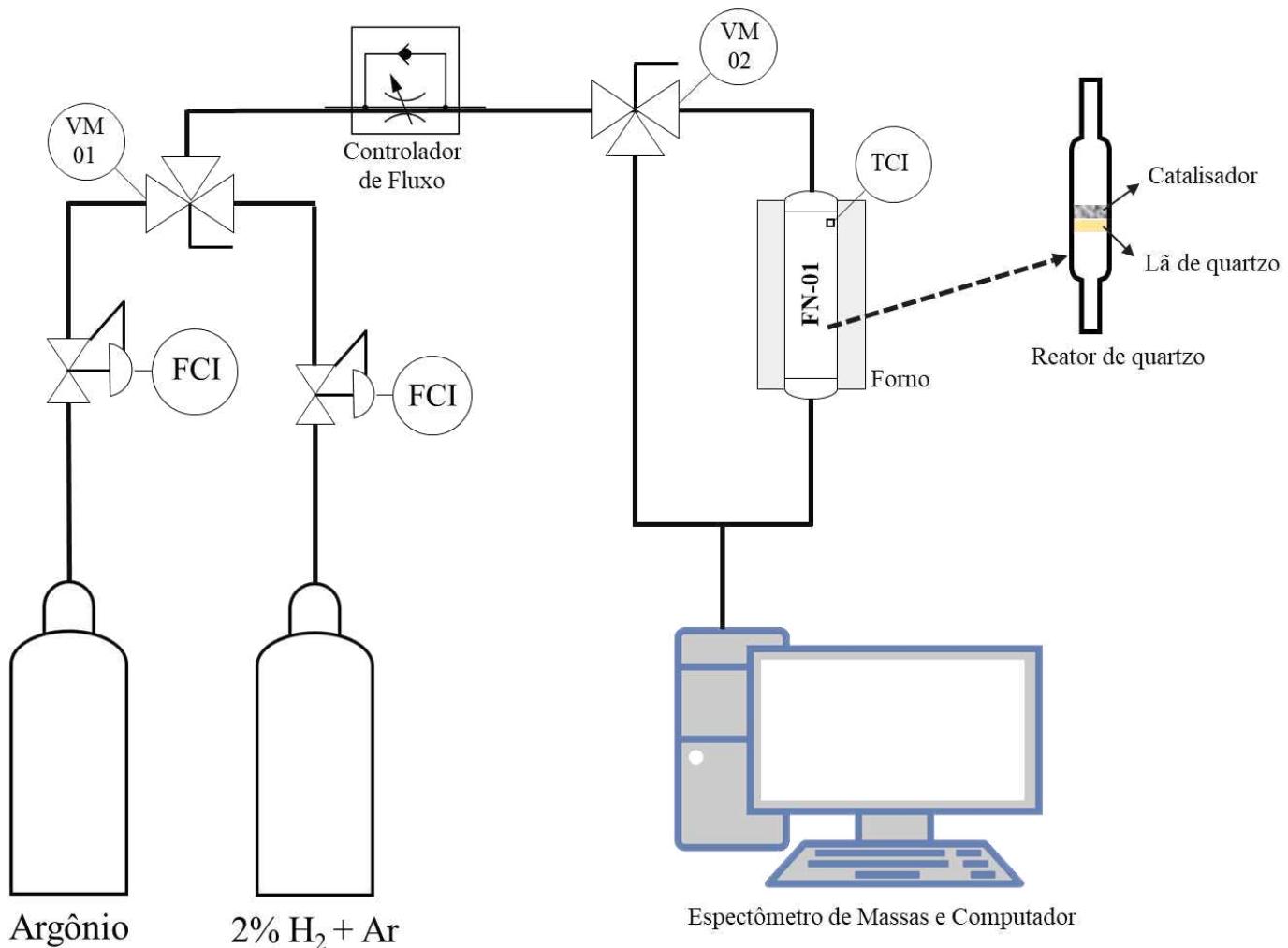
A análise de difração de Raios-X foi realizada pelo método de pó em um difratômetro Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 0,1542$ nm), filtro de Ni (Níquel), tensão de 40 kV (quilovolt) e corrente de 30 mA (miliampler). Os dados foram coletados na faixa 2θ de $0 - 3^\circ$ e $10 - 80^\circ$, com velocidade do goniômetro de $0,5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e passo de $0,02^\circ$.

Os difratogramas obtidos foram comparados às fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) cadastradas no banco de dados do software X’Pert HighScore Plus e as fases identificadas foram indexadas aos seus respectivos planos e número de identificação ICSD. Na região no plano principal (100), a equação de Scherrer (10) foi utilizada para calcular o tamanho do cristalito do Nb₂O₅-m.

2.2.3. Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (TPR-H₂)

A avaliação do perfil de redução dos catalisadores foi obtida por meio da análise de redução à temperatura programada de hidrogênio (TPR-H₂), respectivamente. As medidas de TPR-H₂ foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa quadrupolar balzers omnistar, conforme esquema ilustrado na Figura 20

FIGURA 20. Representação esquemática da unidade multipropósito utilizada para realização de TPR-H₂



Onde: FCI – Válvula controladora de pressão, TCI – Controlador de temperatura, VM-01 e VM-02 – Válvula manual, FN-01 – Forno de aquecimento.

Para cada análise, aproximadamente 100 mg de amostra foram pré-tratados *in situ* sob uma atmosfera de argônio (White Martins, 99%) com uma vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, visando remover completamente a umidade superficial. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$), e o argônio foi substituído por uma mistura contendo 2% de H₂ em 98% de Ar (mol/mol) (White Martins, 99,99%), com a mesma vazão de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

A temperatura foi então elevada a uma taxa de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até atingir $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. O perfil de redução das amostras foi registrado online por um espectrômetro de massa, monitorando os sinais relativos a H₂ ($m/z = 2$), H₂O ($m/z = 18$) e Ar ($m/z = 40$).

O óxido de cobre (CuO, Sigma-Aldrich, 99%) foi utilizado como padrão interno para determinar o consumo de hidrogênio dos catalisadores metálicos após as análises de TPR- H₂. A metodologia de padronização é semelhante à da análise de TPR- H₂, porém, a massa de CuO utilizada foi de 10 mg. Essa escolha deve-se a alta redutibilidade das espécies de óxido de cobre, sendo que o uso de uma massa superior a 15 mg poderia ultrapassar o limite de detecção do espectrômetro de massa.

Baseando-se na estequiometria da reação representada na Equação (12), no qual 1 mol de CuO está para 1 mol de H₂ temos a Equação (13):



$$n\text{H}_2 = n\text{CuO} = \frac{m_{\text{CuO}}}{MM_{\text{CuO}}} \quad (13)$$

Onde m_{CuO} é a massa de óxido de cobre utilizada na calibração, e a MM_{CuO} é a massa molar de CuO (79,75 g·mol⁻¹). Sabendo que o número de mols de hidrogênio ($n\text{H}_2$) é a quantidade de mols consumidos na redução do padrão CuO chamamos $n\text{H}_2 = n\text{H}_2^{\text{CuO}}$.

Desse modo, o consumo de H₂ das amostras pode ser relacionado com a área obtida nas análises de TPR-H₂ por meio da equação (14)

$$n_{\text{H}_2}^{\text{cat}} = \left(\frac{\text{Área}_{\text{cat}}}{\text{Área}_{\text{CuO}}} \right) \cdot n\text{H}_2^{\text{CuO}} \quad (14)$$

Substituindo (13) em (14) temos:

$$n_{\text{H}_2}^{\text{cat}} = \left(\frac{\text{Área}_{\text{cat}}}{\text{Área}_{\text{CuO}}} \right) \cdot \frac{m_{\text{CuO}}}{MM_{\text{CuO}}} \quad (15)$$

Onde: Área_{cat} é a área obtida nas análises de TPR-H₂ e Área_{CuO} é a área obtida na padronização de CuO.

O grau de redução (*degree of reduction* - DOR) dos catalisadores metálicos foi calculado assumindo que os materiais após serem calcinados estavam na forma óxida Co₃O₄ no qual a redução durante as análises de TPR-H₂ ocorreu completamente para formar Co⁰ seguindo a estequiometria apresentada na Equação (16).



Considerando a estequiometria, onde 4 mols de Hidrogênio está para 3 mols de Cobalto temos:

$$\frac{n\text{H}_2}{n\text{Co}} = \frac{4}{3} \quad (17)$$

Multiplicando cruzado obtemos:

$$3n\text{H}_2 = 4n\text{Co} \quad (18)$$

Sabendo que $n = \frac{m}{MM}$ e substituindo na Equação (18) temos:

$$3n\text{H}_2 = 4 \left(\frac{m_{\text{cat}} \cdot \% \text{Co}}{MM_{\text{Co}}} \right) \quad (19)$$

Onde: m_{cat} é a massa total de catalisador utilizada para fazer TPR-H₂, % Co é a porcentagem (m/m) de cobalto contida no catalisador (obtida na análise de FRX) e MM_{Co} é a massa molar de cobalto (58,93 g · mol⁻¹).

Sabendo que os valores dos números de mols obtidos na equação (19) são valores estequiométricos e os valores dos números de mols obtidos na Equação (15) são valores experimentais podemos correlacionar achando o grau de redução.

$$\text{DOR} (\%) = \frac{n\text{H}_2 \text{ consumidos experimentalmente}}{n\text{H}_2 \text{ consumidos estequiométricamente}} \cdot 100 \quad (20)$$

De uma forma simplificada temos:

$$\text{DOR} (\%) = \frac{n\text{H}_2 \text{ cons. experimentalmente} \cdot 3 MM_{\text{Co}}}{4 \cdot m_{\text{cat}} \cdot x_{\text{Fe}}} \cdot 100 \quad (21)$$

Para os cálculos das razões de consumo H₂/Co foram considerando as etapas de redução $\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{CoO}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$ utilizando as reações presentes nas Equações (22) e (23).





Então, considerando a estequiometria têm-se:

$$\frac{n\text{H}_2}{n\text{Co}} = \frac{n\text{H}_2^{\text{CuO}}}{n\text{Co}} \quad (24)$$

Onde: $n\text{H}_2^{\text{CuO}}$ é a quantidade de hidrogênio consumido na redução dos catalisadores, em cada pico de redução ($\text{Co}^{+3} \rightarrow \text{CoO}^{+2} \rightarrow \text{Co}^0$)

Então a razão H_2/Co pode ser reescrita como:

$$\frac{n\text{H}_2}{n\text{Co}} = \frac{n\text{H}_2^{\text{CuO}} \cdot \text{MM Co}}{m_{\text{cat}} \cdot x \text{Co}} \quad (25)$$

2.2.5. Redução e Passivação dos catalisadores

A redução e passivação dos catalisadores foram realizadas na unidade multipropósito do GPCatt – UFU (Grupo de Processos Catalíticos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia). Para o procedimento, 50 mg de catalisador foram inseridos em um reator tipo U de quartzo e reduzidos *in situ* sob atmosfera de hidrogênio ultrapuro (White Martins, 99%) com fluxo de $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, a 400°C , durante 2 horas.

Após a redução, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), e o hidrogênio foi substituído por argônio (White Martins, 99%), mantido por 30 minutos para assegurar a completa remoção do hidrogênio superficial. Posteriormente, o sistema foi resfriado até 0°C com o auxílio de um banho de gelo por 2 horas. Na sequência, o argônio foi substituído por uma mistura gasosa contendo 2% de O_2 em argônio (mol/mol), mantida por 30 minutos para realizar a passivação do material.

2.2.6. Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição elementar das amostras foi estimada por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com modelo Bruker S8 Tiger. Onde 100 mg da amostra foram homogeneizados e fundidos em pellets contendo óxido de boro (Sigma Aldrich, 99%) utilizando uma prensa hidráulica manual da Herzog.

2.2.7. Teste Catalítico unidade de FT

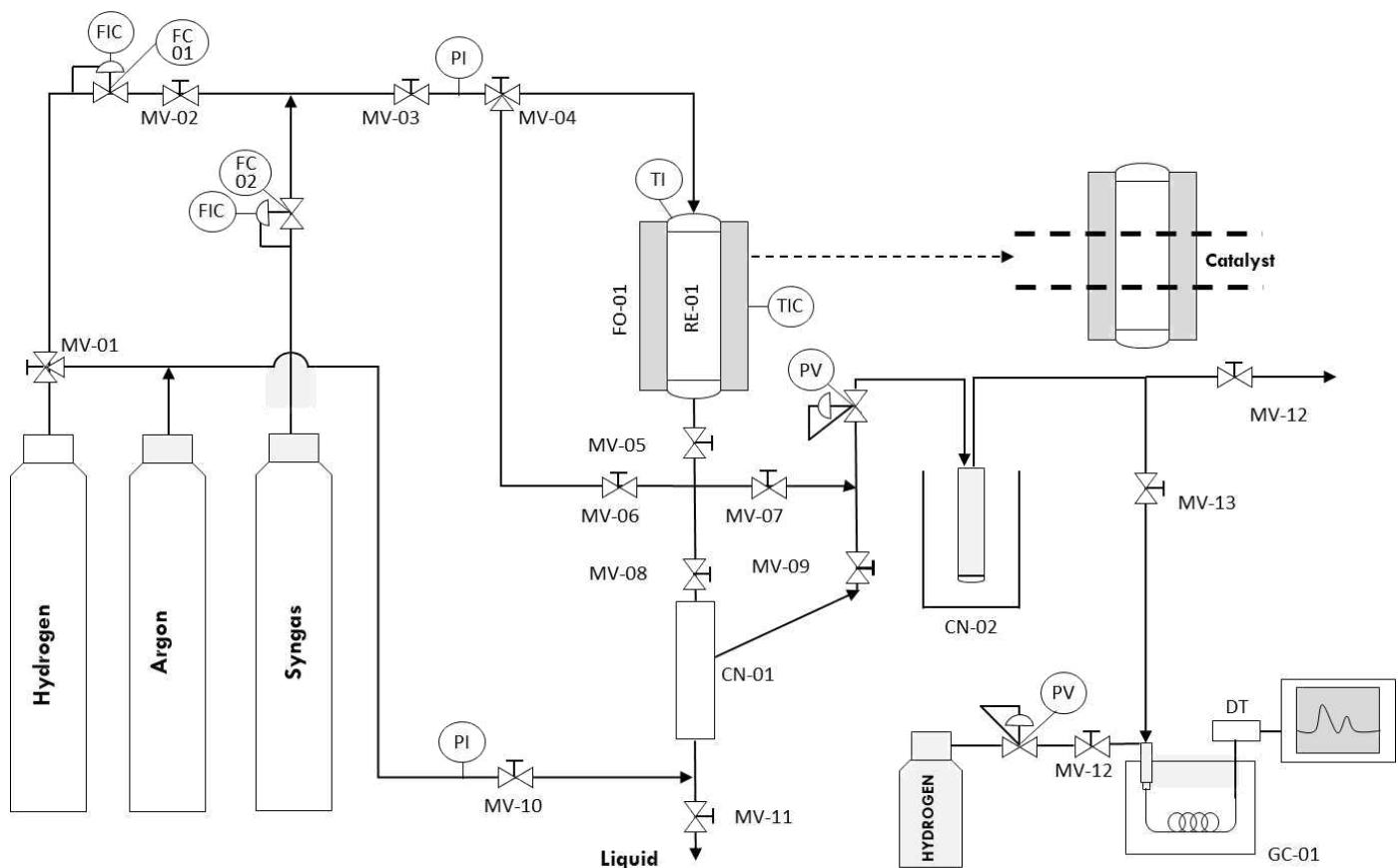
As reações de hidrogenação de CO para a produção de hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch foram conduzidas em um reator de leito fixo (tubular) de fluxo contínuo, fabricado em aço inoxidável, com 30 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro interno.

O leito para suporte do catalisador foi preparado utilizando lã de vidro e um bastão de aço inoxidável de menor diâmetro no centro do reator. Um termopar tipo K foi inserido no centro do leito (próximo ao catalisador) para monitorar e controlar com precisão a temperatura da reação.

Em cada teste catalítico, foram carregados 500 mg de catalisador (previamente peneirados à 200 mesh), diluídos em 1 g de areia de quartzo (50–70 mesh, Sigma-Aldrich), no interior do reator. A diluição com areia de quartzo foi empregada para minimizar gradientes térmicos e favorecer uma melhor distribuição do fluxo reacional ao longo do leito catalítico.

O fluxograma da unidade experimental é ilustrado esquematicamente na Figura 21.

FIGURA 21. Fluxograma da unidade experimental da SFT.



Onde: MV: Válvula Manual, FV: Válvula Controladora de Vazão, FIC: Indicador e Controlador de Vazão, PI: manômetro, TI: termopar, TIC: Indicador e Controlador de Temperatura, FO: Forno, RE: Reator de Leito Fixo, CN-01: Condensador a Temperatura ambiente, CN-02: Condensador a Baixas Temperaturas, GC: Cromatograma Gasoso de análise online,

A configuração do sistema experimental inclui dois controladores de fluxo mássico (Brooks 585101) para regular as vazões dos gases reagentes (H_2 e CO_2) na entrada do reator.

Uma válvula reguladora de contrapressão é utilizada para manter a pressão do sistema, enquanto dois controladores de temperatura monitoram e ajustam o fornecimento de calor: um no forno e outro diretamente no reator.

O sistema também conta com um sistema de exaustão de gases e dois condensadores a frio. O primeiro está posicionado na saída do reator para reter os hidrocarbonetos condensáveis, enquanto o segundo está localizado antes da entrada do cromatógrafo a gás (GC) para garantir que nenhum líquido seja injetado no instrumento.

Antes das reações catalíticas, o catalisador foi reduzido *in situ* sob fluxo de hidrogênio ultrapuro (White Martins, 99,99%) a uma vazão de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ em pressão atmosférica. O sistema foi aquecido da temperatura ambiente até $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de $2 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 12 horas. Após a redução, o reator foi resfriado sob fluxo contínuo de hidrogênio até $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e pressurizado a 20 bar.

Em seguida, o reator foi colocado em modo *by-pass* para medir o fluxo molar do gás de síntese (White Martins, mistura padrão primária) antes do início da reação, ajustando a vazão conforme a velocidade espacial horária do gás (GHSV), calculada pela Equação (26). Posteriormente, o gás de síntese ($H_2:CO = 2$) foi introduzido no reator, e a reação foi conduzida por 36 horas a uma pressão de 20 bar, com temperaturas na faixa de 220 a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$GHSV = \rho_{\text{cat}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mL}} \right) \cdot \frac{1}{m_{\text{cat}} (\text{g})} \cdot \dot{v} \left(\frac{\text{mL}}{\text{min}} \right) \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ h}} \quad (26)$$

Onde ρ_{cat} é a densidade do catalisador em $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, m_{cat} é a massa em gramas de catalisador utilizada na reação, \dot{v} é a vazão volumétrica do gás de síntese setada no controlador de fluxo em $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Os testes catalíticos foram realizados em duas condições distintas de conversão. Para baixas conversões, o GHSV ($\sim 1800 \text{ h}^{-1}$) foi ajustado de modo a validar a aproximação de um reator diferencial, permitindo cálculos precisos das taxas de reação. Já para altas conversões ($\text{GHSV} \sim 800 \text{ h}^{-1}$), os testes foram conduzidos visando avaliar o potencial de aplicação industrial do catalisador.

Os produtos gasosos foram analisados em um cromatógrafo a gás online (GC-17A Shimadzu), equipado com uma coluna empacotada Hayesep D e detectores FID e TCD. Esses detectores permitiram a identificação de CO, Ar, CO₂, CH₄, bem como alcanos e alcenos de C₂ a C₄. Os hidrocarbonetos condensáveis (C₅₊) foram coletados e diluídos em dissulfeto de carbono (CS₂, Sigma-Aldrich, 99%) e água destilada.

A mistura foi separada por centrifugação, utilizando tubos Falcon de 50 mL, a 4000 rpm por 30 minutos. Posteriormente, os hidrocarbonetos foram analisados em um GC-2010 Shimadzu com auto injetor, acoplado a uma coluna Zebron Inferno ZB-5 HT.

A base de cálculo para a quantificação dos produtos obtidos na síntese Fischer-Tropsch (SFT), bem como para a conversão de CO, será apresentada nas seções subsequentes.

É importante ressaltar que, previamente aos experimentos, foram realizadas calibrações dos produtos líquidos e gasosos esperados nas reações. Os parâmetros cromatográficos, bem como as metodologias e materiais utilizados, encontram-se detalhados nos Apêndices A e B desta tese.

2.2.7.1. Conversão de CO

Antes de definir a base de cálculo para quantificar a conversão de CO, é fundamental entender o conceito de fluxo molar para uma espécie *i* na fase gasosa. A Lei de Dalton estabelece que a pressão total de uma mistura gasosa é a soma das pressões parciais exercidas por cada um dos gases que compõem o sistema.

Como a densidade ρ é uma propriedade intensiva, dependente da temperatura e da pressão do sistema, podemos relacionar a equação de Clapeyron (Lei dos Gases Ideais) com a Lei de Dalton. Dessa forma, é adequado substituir a expressão da Lei de Dalton (Equação (27)) na equação da vazão molar (Equação (28)) para obter a equação do fluxo molar da espécie *i* na corrente gasosa.

$$P_i V = n_i RT \quad (27)$$

$$F_i = Q_{\text{gás}} \cdot \frac{\rho_i}{MM_i} \quad (28)$$

$$F_i = Q_{\text{gás}} \cdot \frac{P_{\text{gás}}}{RT_{\text{gás}}} \cdot y_i \quad (29)$$

Onde F_i é a vazão molar da espécie i na corrente gasosa ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), $Q_{\text{gás}}$, $P_{\text{gás}}$ e $T_{\text{gás}}$ são a vazão volumétrica ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), pressão (atm) e temperatura da corrente gasosa (K), respectivamente, R é a constante universal dos gases ($0,08206 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) e y_i é a fração molar da espécie i .

Desta forma, a conversão de CO foi calculada a partir da razão entre a quantidade de CO que reagiu sobre a vazão molar de CO que entrou no sistema (Equação (30)).

$$X_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}_{\text{ent}}} - F_{\text{CO}_{\text{sai}}}}{F_{\text{CO}_{\text{ent}}}} \cdot 100\% \quad (30)$$

Onde X_{CO} é a conversão de CO (%), $F_{\text{CO}_{\text{ent}}}$ e $F_{\text{CO}_{\text{sai}}}$ são a vazão molar de CO na corrente gasosa que entrou e saiu do sistema ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$), respectivamente.

Da Equação (30) somente $F_{\text{CO}_{\text{ent}}}$ é um parâmetro conhecido. Porém, reescrevendo a Equação (29) para os componentes gasosos Ar e CO na corrente de saída é possível encontrar a variável desconhecida ($F_{\text{CO}_{\text{sai}}}$).

$$\frac{F_{\text{CO}_{\text{sai}}}}{F_{\text{Ar}_{\text{sai}}}} = \frac{y_{\text{CO}_{\text{sai}}}}{y_{\text{Ar}_{\text{sai}}}} \quad (31)$$

Na composição do gás de síntese (H_2 , CO e Ar) o Ar foi utilizado como gás de referência pois esse é inerte, logo pode-se considerar que a quantidade de Ar a qual entra no sistema é a mesma que sai ($F_{\text{Ar}_{\text{ent}}} = F_{\text{Ar}_{\text{sai}}}$). Portanto, a Equação (31) pode ser reescrita como:

$$F_{\text{CO}_{\text{sai}}} = \frac{y_{\text{CO}_{\text{sai}}}}{y_{\text{Ar}_{\text{sai}}}} \cdot F_{\text{Ar}_{\text{ent}}} \quad (32)$$

Substituindo a Equação (32) na Equação (30) obtém-se a relação matemática que quantifica a conversão de CO Equação (33).

$$X_{CO} = \left(1 - \frac{y_{CO_{sai}} \cdot y_{Ar_{ent}}}{y_{Ar_{sai}} \cdot y_{CO_{entra}}} \right) \cdot 100\% \quad (33)$$

Onde $y_{CO_{ent}}$ e $y_{Ar_{ent}}$ são a fração molar de CO e Ar na corrente gasosa de entrada, respectivamente e, $y_{CO_{sai}}$ e $y_{Ar_{sai}}$ são a fração molar de CO e Ar na corrente gasosa de saída, respectivamente.

Portanto, reescrevendo a Equação (33) em função do sinal do TCD e do fator de resposta obtém-se que:

$$X_{CO} = \left(1 - \frac{A_{CO_{sai}}}{f_{CO}} \cdot \frac{f_{Ar}}{A_{Ar_{sai}}} \cdot \frac{A_{Ar_{ent}}}{f_{Ar}} \cdot \frac{f_{CO}}{A_{CO_{ent}}} \right) \cdot 100\% \quad (34)$$

Onde $A_{CO_{sai}}$ e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas dos picos de CO e Ar nos cromatogramas da corrente de saída, $A_{Ar_{ent}}$ e $A_{CO_{ent}}$ são as áreas dos picos dos respectivos gases nos cromatogramas da corrente de entrada, f_{CO} e f_{CO} são o fator de resposta para o metano e CO, respectivamente. No Anexo A encontram-se os fatores de resposta para todos os produtos analisados na SFT.

2.2.7.2. Seletividade para CH_4 e CO_2

A seletividade de CH_4 e CO_2 foi calculada a partir da razão entre a vazão molar do produto de interesse (CH_4 ou CO_2) pela quantidade de CO que reagiu.

$$S_{C_1} = \frac{F_{C_1}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \cdot 100\% \quad (35)$$

Onde S_{C_1} é a seletividade para metano (%), F_{C_1} é a vazão molar de metano ($mol \cdot min^{-1}$), $F_{CO_{ent}}$ e $F_{CO_{sai}}$ são a vazão molar de CO na corrente gasosa que entrou e saiu do sistema ($mol \cdot min^{-1}$), respectivamente.

De forma semelhante ao desenvolvimento da Equação (32), conforme explicitado anteriormente, a vazão molar de metano foi calculada a partir da Equação (36).

$$F_{C_1} = \frac{y_{C_1sai}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot F_{Ar_{ent}} \quad (36)$$

Substituindo a Equação (36) na Equação (35):

$$S_{C_1} = \frac{y_{C_1sai}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot \left(\frac{F_{Ar_{ent}}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \right) \cdot 100\% \quad (37)$$

Rearranjo a Equação da conversão de CO (30) e substituindo a Equação (34) encontra-se o consumo de CO:

$$F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}} = \left(1 - \frac{y_{CO_{sai}} \cdot y_{Ar_{ent}}}{y_{Ar_{sai}} \cdot y_{CO_{ent}}} \right) \cdot F_{CO_{ent}} \quad (38)$$

Substituindo a Equação (38) na Equação (37) e, rearranjando-as, obtém-se a relação matemática que quantifica a seletividade para o metano (Equação (40)).

$$S_{C_1} = \frac{y_{C_1sai}}{y_{Ar_{sai}}} \cdot \left[\frac{F_{Ar_{ent}}}{\left(1 - \frac{y_{CO_{sai}} \cdot y_{Ar_{ent}}}{y_{Ar_{sai}} \cdot y_{CO_{ent}}} \right) \cdot F_{CO_{ent}}} \right] \cdot 100\% \quad (39)$$

$$S_{C_1} = \frac{\frac{y_{C_1sai}}{y_{Ar_{sai}}}}{\frac{y_{CO_{ent}}}{y_{Ar_{ent}}} - \frac{y_{CO_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}}} \cdot 100\% \quad (40)$$

Portanto, reescrevendo a Equação (40) em função do sinal do TCD e do fator de resposta, obtém-se a Equação (41) que descreve a Seletividade:

$$S_{C_1} = \frac{f_{C_1}}{f_{CO}} \cdot \left(\frac{\frac{A_{C_1sai}}{A_{Ar_{sai}}}}{\frac{A_{CO_{ent}}}{A_{Ar_{ent}}} - \frac{A_{CO_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}} \right) \cdot 100\% \quad (41)$$

Onde f_{C_1} é o fator de resposta para o metano em relação ao hélio, A_{C_1sai} e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas dos picos de CO e Ar nos cromatogramas da corrente de saída e, A_{Ar} e A_{CO} são as áreas dos picos de CO e Ar nos cromatogramas das respectivas correntes de entrada ou saída.

A seletividade do CO_2 (S_{CO_2}) foi calculada da mesma maneira que a do CH_4 , como mostra a Equação (42).

$$S_{CO_2} = \frac{\frac{y_{CO_{2sai}}}{y_{Ar_{sai}}}}{\frac{y_{CO_{ent}}}{y_{Ar_{ent}}} - \frac{y_{CO_{sai}}}{y_{Ar_{sai}}}} \cdot 100\% \quad (42)$$

Reescrevendo a Equação (41) em função do sinal do TCD e do fator de resposta:

$$S_{CO_2} = \frac{f_{CO_2}}{f_{CO}} \cdot \left(\frac{\frac{A_{CO_{2sai}}}{A_{Ar_{sai}}}}{\frac{A_{CO_{ent}}}{A_{Ar_{ent}}} - \frac{A_{CO_{sai}}}{A_{Ar_{sai}}}} \right) \cdot 100\% \quad (43)$$

Onde f_{CO_2} é o fator de resposta para o metano em relação ao hélio, $A_{CO_{2sai}}$ e $A_{Ar_{sai}}$ são as áreas dos picos de CO e Ar nos cromatogramas da corrente de saída e, A_{Ar} e A_{CO} são as áreas dos picos de CO e Ar nos cromatogramas das respectivas correntes de entrada ou saída.

2.2.7.3. Seletividade para C_2 , C_3 , C_4

Calculada a seletividade de CH_4 e CO_2 por meio das análises de TCD foi estimada a seletividade dos hidrocarbonetos nas faixas de C_2 a C_4 pelo FID da seguinte forma:

$$S_{C_n}(\%) = \frac{n \cdot F_{C_n}}{F_{CO_{ent}} - F_{CO_{sai}}} \cdot 100\% \quad (44)$$

Onde C_n são hidrocarbonetos com n átomos de carbono ($n= 2$ até 4).

De forma semelhante ao desenvolvimento da Equação (32) a vazão molar de C_n foi calculada a partir da Equação (45).

$$F_{C_n} = \frac{n \cdot y_{C_n \text{sai}}}{y_{C_1 \text{sai}}} \cdot F_{C_1} \quad (45)$$

Substituindo a Equação (45) na Equação (44) e, rearranjando-as, obtém-se a relação matemática que quantifica a seletividade para C_{2-4} (Equação (47)).

$$S_{C_n}(\%) = S_{C_1} \cdot \left(\frac{y_{C_n \text{sai}}}{y_{C_1 \text{sai}}} \cdot n \right) \cdot 100 \quad (46)$$

Reescrevendo a Equação (46) em função do cromatograma e fator de resposta obtidos na calibração dos produtos, obtém-se a expressão matemática que quantifica a seletividade para C_n (com $n = 2,3$ e 4)

$$S_{C_n}(\%) = \left(\frac{F_{C_1}}{F_{CO_{\text{ent}}} - F_{CO_{\text{sai}}}} \right) \cdot \left(\frac{y_{C_n \text{sai}}}{y_{C_1 \text{sai}}} \cdot n \right) \cdot 100 \quad (47)$$

Portanto, a seletividade para os hidrocarbonetos C_{5+} foram calculadas a partir da Equação (48).

$$S_{C_{5+}}(\%) = 100 - S_{CO_2} - \sum_{n=1}^4 S_{C_n} \quad (48)$$

2.2.7.4. Seletividade para C_{5+}

As distribuições dos produtos líquidos obtidos durante a Síntese de Fischer-Tropsch foram analisadas num GC-2010 Shimadzu e quantificadas conforme Equação (49) (Smarzaro et al., 2021).

$$S_{C_n}(\%) = \frac{n \cdot A_{C_n}}{f_{C_n} \cdot MM_{C_n}} \cdot \left(\sum_{i=5}^n \frac{A_{C_i \text{sai}} \cdot n}{f_{C_i} \cdot MM_{C_i}} \right)^{-1} \cdot S_{C_{5+}} \quad (49)$$

Onde: n é o número de carbonos, A_{C_n} é a área do hidrocarboneto obtido no cromatograma, f_{C_n} é o fator de resposta para o hidrocarboneto n , MM_{C_n} é a massa molar do hidrocarboneto n e $S_{C_{5+}}$ é a seletividade para os hidrocarbonetos C_{5+} .

2.2.7.5. Distribuição dos produtos ASF

Como já mencionado no item 1.1. Distribuição de Produtos da SFT no Capítulo Revisão Bibliográfica desta tese, os dados de distribuição dos hidrocarbonetos formados durante a SFT em função do número de átomos de carbono foram utilizados para determinar a probabilidade de crescimento da cadeia dos catalisadores.

Para isso, a forma linearizada da equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF) foi adotada no intervalo de C₆-40 para calcular o α , conforme a Equação (9).

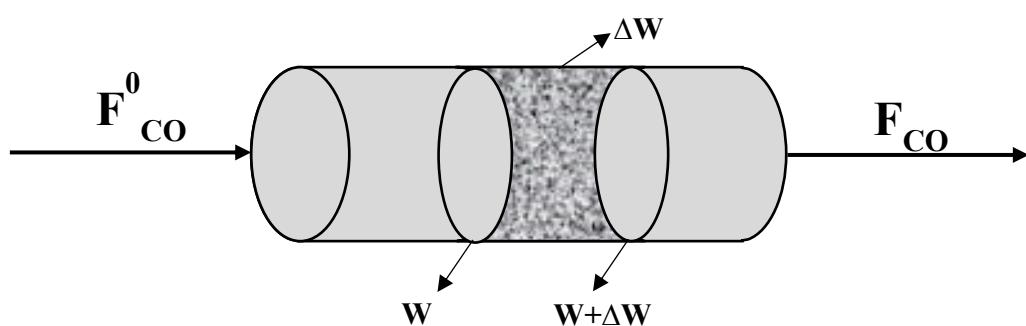
2.2.7.6. Taxa de reação da SFT

A taxa de reação ($-r_i$) de uma determinada espécie química, considerando a espécie i , é definida como o número de mols de i que perdem sua identidade química por unidade de tempo e volume (mol · dm⁻³ · s⁻¹). Esse processo ocorre devido à quebra e subsequente recomposição das ligações químicas durante a reação.

Em reações heterogêneas, que envolvem mais de uma fase, a taxa de reação pode ser expressa não apenas em função do volume, mas também em termos de área superficial disponível para a reação ou da massa do catalisador.

No caso de uma reação entre um gás (gás de síntese) e um sólido (catalisador), como na SFT onde as moléculas do gás reagem na superfície do catalisador sólido, a taxa de reação pode ser medida pelo número de mols de i que reagem por unidade de tempo e por unidade de massa do catalisador (mol · s⁻¹ · g_{cat}⁻¹) (Fogler, 2014). A taxa de consumo inicial de CO para os catalisadores foi obtida utilizando a Equação (63), cujo desenvolvimento é deduzido a partir da Figura 22.

FIGURA 22. Representação esquemática de um de um reator PFR



Realizando o balanço molar para o CO em qualquer instante de tempo t e assumindo que o escoamento é uniforme (não há variação radial de velocidade) o balanço de massa (Equação (50)) do sistema em uma parte infinitesimal pode ser definido como:

$$\text{Entra} - \text{sai} + \text{gera} - \text{consumo} = \text{acúmulo} \quad (50)$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{vazão molar de CO} \\ \text{Entra em } W \\ \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{vazão molar de CO} \\ \text{Sai em } (W + \Delta W) \\ \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{Geração de CO} \\ \text{em } \Delta W \\ \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Consumo de CO} \\ \text{em } \Delta W \\ \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Velocidade} \\ \text{Acúmulo de CO} \\ \text{em } \Delta W \\ \left(\frac{\text{mols}}{t} \right) \end{array} \right] \quad (51)$$

Considerando o sistema não reversível (escoamento uniforme) e ocorrendo no estado estacionário, não há geração nem acúmulo no sistema, respectivamente, obtemos a Equação (52).

$$[F_{CO}^0| W] - [F_{CO}| W + \Delta W] + [0] - [r'_{CO} \Delta W] = [0] \quad (52)$$

Aplicando a integral na Equação (52) no limite de 0 a ΔW obtem-se a forma diferencial aproximada do reator de leito fixo utilizada nesta tese

$$r'_{CO} = \frac{dF_{CO}}{dW} \quad (53)$$

Onde: $-r_{CO}$ é a taxa de consumo de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g) F_{CO} é o fluxo molar de CO na saída do reator ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

Sabendo que no sistema contínuo, $F_{CO} = F_{CO}^0(1 - X_{CO})$, diferenciando-o em relação a conversão de CO, obtém-se a Equação (54).

$$dF_{CO} = -F_{CO}^0 \cdot dX_{CO} \quad (54)$$

Substituindo a Equação (54) na Equação (53) obtém-se a Equação (55).

$$(-r'_{CO}) = F_{CO}^0 \cdot \frac{dX_{CO}}{dW} \quad (55)$$

Onde: $-r_{CO}$ é a taxa de consumo de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g), X_{CO} é a conversão de CO e F_{CO}^0 é o fluxo molar de CO na entrada do reator.

Assumindo que a reação é de pseudo primeira ordem ($\varepsilon=0$) então:

$$(-r'_{CO}) = k \cdot P_{CO} \quad (56)$$

Para uma pressão e temperatura constantes, P_{CO} pode ser reescrita conforme Equação (57):

$$P_{CO} = C_{CO} \cdot RT = C_{CO}^0 \cdot RT^0 \left(\frac{1 - X_{CO}}{1 + \varepsilon X_{CO}} \right) \cdot y_{CO} \quad (57)$$

$$P_{CO} = P_{CO}^0 (1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \quad (58)$$

Substituindo a Equação (58) na Equação (55) tem-se:

$$P_{CO}^0 (1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \cdot k = F_{CO}^0 \frac{dX_{CO}}{dW} \quad (59)$$

$$P_{CO}^0 (1 - X_{CO}) \cdot y_{CO} \cdot k \cdot dW = -F_{CO}^0 \left(\frac{1}{1 - X_{CO}} \right) dX_{CO} \quad (60)$$

Na ausência de variação de pressão no sistema é apropriado integrar a Equação (60) utilizando os limites: $X_1 = 0$ para $X_2 = X_{CO}$ e $W_1 = 0$ para $W_2 = W$, para a obtenção da taxa de consumo inicial de CO ($-r'_{CO}$)

$$P_{CO}^0 \cdot y_{CO} \cdot k \int_0^W dW = -F_{CO}^0 \int_0^{X_{CO}} \frac{1}{1 - X_{CO}} dX_{CO} \quad (61)$$

$$k \cdot P_{CO}^0 = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{y_{CO} \cdot W} \quad (62)$$

$$(-r'_{CO}) = \frac{-F_{CO}^0 \cdot \ln(1 - X_{CO})}{y_{CO} \cdot W \cdot x_{CO}} \quad (63)$$

Onde: $-r_{CO}$ é a taxa de consumo de CO ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), W é a massa de catalisador (g), X_{CO} é a conversão de CO e F_{CO}^0 é o fluxo molar de CO na entrada do reator, y_{CO} é a composição de CO do gás de síntese (mol/mol) e x_{Co} é o teor de cobalto contido no catalisador, obtido na análise de FRX.

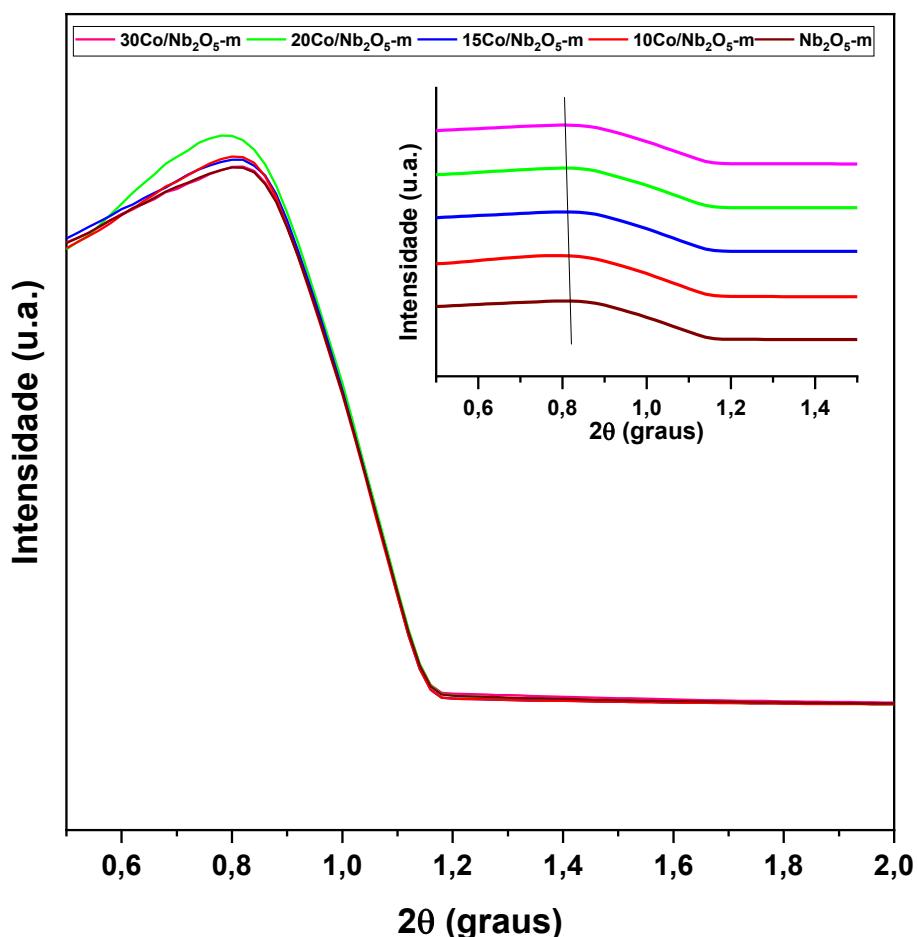
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores

Os padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área realizados em baixa ângulo são demonstrados na FIGURA 23.

Na região de baixo ângulo, FIGURA 23, foi observado a formação picos bem definidos em 2θ igual a 0,83 correspondente ao plano de reflexão (100) característico da formação de materiais mesoestruturados. A ausência de planos secundários (110) em 2θ na faixa de 1,0 a 1,5 indica a formação de estruturas mesoporosas desordenados (de Sá da Silva et al., 2022), que poderiam ser confirmadas por meio das análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

FIGURA 23. Padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área em baixo ângulo



Observou-se que a incorporação de Co³⁺ não destruiu a integridade dos planos primários mesoestruturado. Contudo, pouco estudos acerca da formação de materiais suportados em

nióbio mesoestruturados são encontrados na literatura dificultando uma discussão mais profunda sobre. Além disso, o gráfico principal mostra que, à medida que a quantidade de cobalto aumenta (de 10% a 30% Co), há um leve aumento na intensidade do pico, sugerindo uma maior cristalinidade ou melhor definição estrutural das fases mesoporosas. No entanto, as variações não são drásticas, indicando que a estrutura geral do material mesoestruturado não foi significativamente afetada pela quantidade de cobalto.

Na região de alto ângulo, a FIGURA 24, apresenta os padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área (a) e de baixa área (b). Observa-se claramente uma diferença de intensidade, indicativa de cristalinidade, entre os catalisadores preparados utilizando suportes de alta e baixa área.

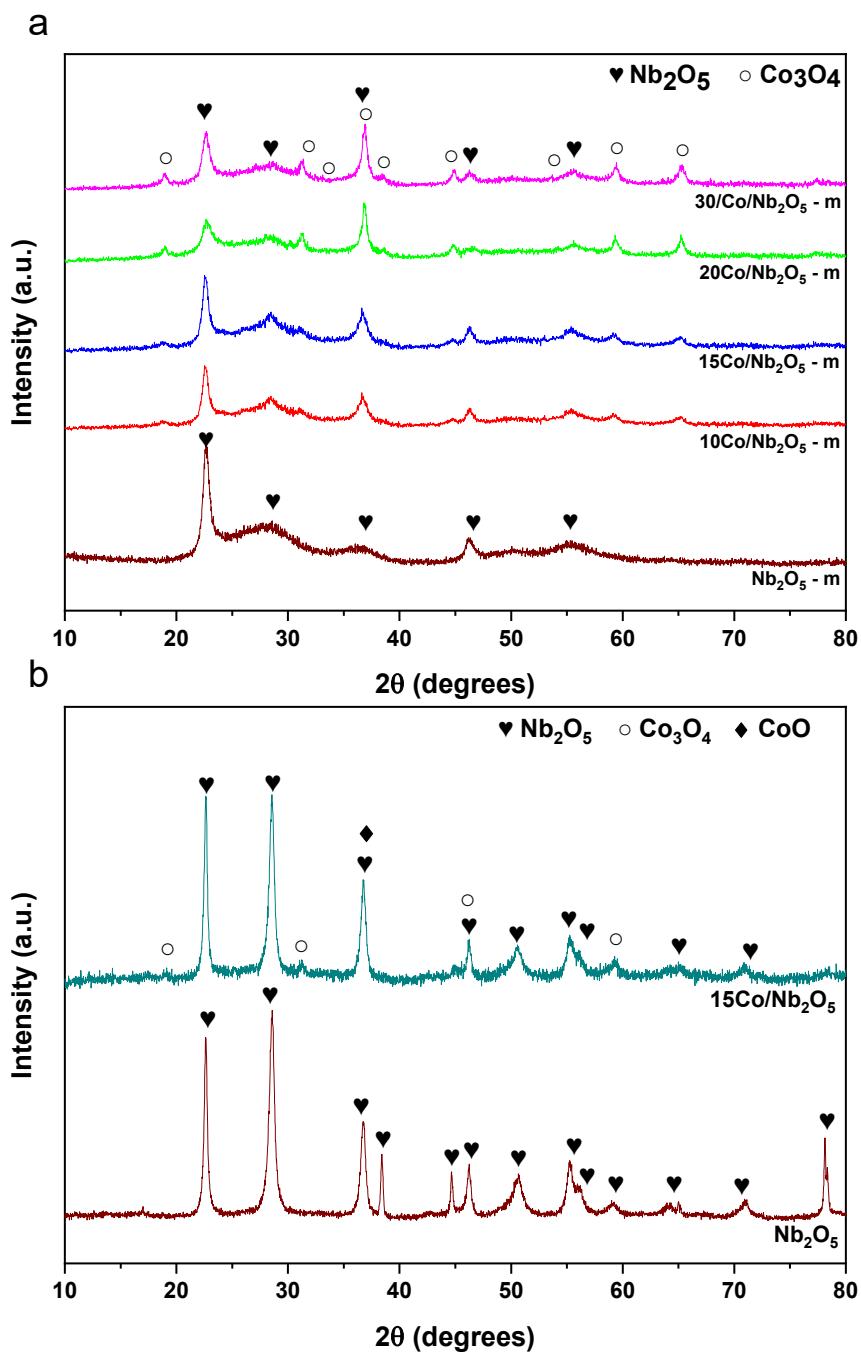
Em ambos os casos, foi verificada a formação da fase Co_3O_4 nos ângulos de 2θ iguais a $18^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 36^\circ, 38^\circ, 44^\circ, 52^\circ, 59^\circ$ e 65° (ICSD nº 069366). Os picos em $22^\circ, 28^\circ, 36^\circ, 46^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 56^\circ, 65^\circ$ e 71° , observados nas amostras preparadas com a nióbia de alta área, foram atribuídos à fase TT- Nb_2O_5 pseudo-hexagonal (JCPDS 030-0873), conforme discutido no item 3.1, "Efeito do agente direcionador de estrutura", desta tese.

Notou-se que o catalisador preparado com o suporte de baixa área apresentou picos de cristalinidade mais intensos. Esse efeito pode ser atribuído à formação da fase pseudo-hexagonal da niobia (Schmitt et al., 2021).

Por outro lado, os catalisadores preparados com nióbia de baixa área não apresentaram picos cristalinos característicos de Co_3O_4 nos ângulos $18^\circ, 30^\circ, 31^\circ, 38^\circ$ e 44° , o que sugere uma menor disponibilidade de área superficial para a impregnação do metal. Isso pode indicar a possibilidade de aglomeração de partículas no interior dos poros do suporte, uma vez que foram impregnados teores superiores a 5% (massa/massa) de cobalto.

Contudo, a análise de DRX, por si só, não é suficiente para explicar esse efeito, pois os teores de Co_3O_4 podem estar abaixo do limite de detecção do difratômetro de raios X. O pico em 36° , correspondente ao plano principal (311), foi utilizado para calcular o tamanho das partículas de Co^{+3} . Não foram observadas formações de ligas de nióbio-cobalto nas amostras analisadas.

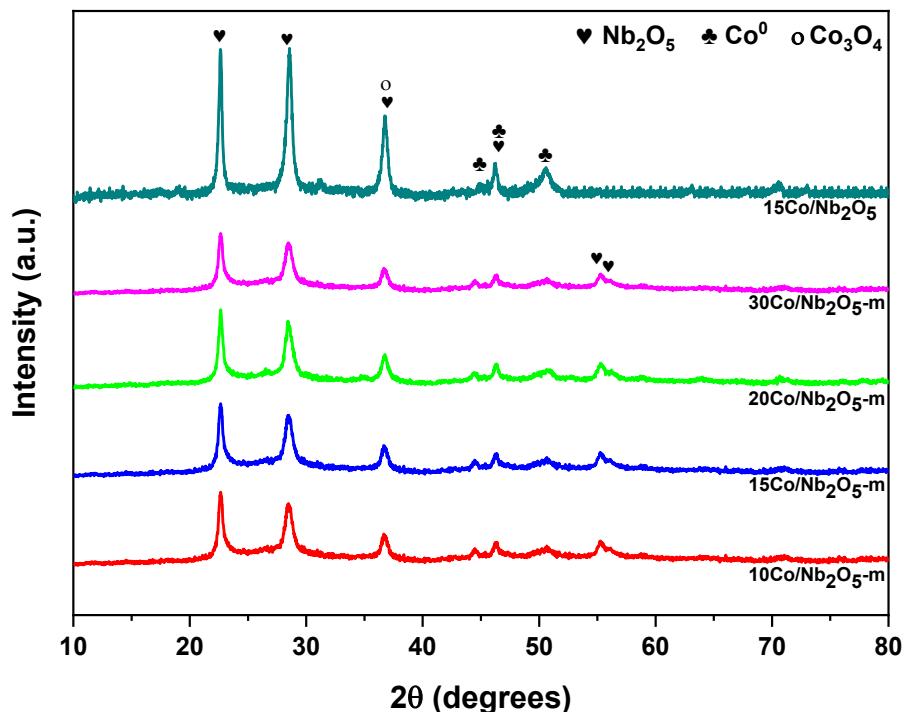
FIGURA 24. Padrões de DRX para os catalisadores (a) frescos de alta área (c) e frescos de baixa área



A Figura 25 ilustra a região de alto ângulo para os catalisadores reduzidos *in situ* com hidrogênio e posteriormente passivados. Observa-se a formação de cobalto metálico nos ângulos de 44°, 46° e 50° (ICSD nº 41093 e 36675). No ângulo de 36°, é evidente a presença da fase Co^{2+} (ICSD nº 029081), indicando que algumas partículas de cobalto não foram totalmente reduzidas.

A presença dessa fase pode ser atribuída ao efeito SMSI, no qual a interação entre o metal e o suporte é tão forte que dificulta sua redução. O pico em 2θ igual a 44° , correspondente ao plano principal do cobalto metálico, foi utilizado para o cálculo do tamanho das partículas de Co^0 .

FIGURA 25. Padrões de DRX para os catalisadores reduzidos *in situ* com H_2 e passivados



Ao comparar os planos de reflexão de cristalinidade dos picos atribuídos à fase de cobalto metálico entre os catalisadores preparados com o ácido de nióbio (HY-340), utilizado como suporte após calcinação (denominado nesta tese como nióbia de baixa área superficial – Nb_2O_5), e a nióbia sintetizado nesta tese, intitulado nióbia de alta área superficial ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$), percebe-se que todas as amostras suportadas na nióbia de alta área apresentaram planos de reflexão mais intensos. Isso indica que as partículas de cobalto metálico são maiores nesse suporte.

Esse efeito foi confirmado pelo cálculo do tamanho das partículas, realizado por meio da equação de Scherrer, conforme mostrado na Tabela 8. Observou-se também que, à medida que aumenta o carregamento do precursor metálico (% m/m), há um aumento no tamanho das partículas da fase ativa, ou seja, do cobalto metálico. No entanto, os catalisadores contendo 20% e 30% (m/m) de metal ativo apresentaram o mesmo tamanho de partícula, aproximadamente 27 nm. Esse comportamento sugere que o maior carregamento de metal supriu a aglomeração das partículas.

Adicionalmente, sugere-se que houve aglomeração da fase ativa no catalisador preparado com nióbia de baixa área superficial. Isso é evidenciado pelos planos de cristalinidade menos intensos, pelo menor tamanho das partículas de cobalto metálico e pela menor área superficial desse suporte (discutida em detalhe posteriormente).

A Tabela 8 apresenta informações sobre a evolução do tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 e Co^0 , a quantidade de cobalto presente nos catalisadores, as propriedades texturais do suporte (diâmetro dos poros) e o parâmetro da célula unitária.

TABELA 8. Propriedades estruturais dos catalisadores frescos e reduzidos in situ com H_2

Amostra	^a d Co_3O_4 (nm)	^b d Co^0 (nm)	^c Metal (% m/m)	^d W (nm)	^e a ₀ (nm)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	-	-	-	10	15
15Co/ Nb_2O_5	13	9	15	10	15
10Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	14	19	10	10	10
15Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	17	27	14	10	15
20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	24	26	21	10	14
30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$	32	27	29	10	14

a Tamanho do cristalito de $\alpha\text{-Co}_3\text{O}_4$, b Tamanho do cristalito de $\alpha\text{-Co}^0$, c Percentagem em massa/massa de Co nos catalisadores obtidos na análise de Fluorescência de Raios-X, d diâmetro de poros, e parâmetro de célula unitária

Observou-se que o tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 aumenta com o incremento da carga de cobalto, variando de 13 nm, para o catalisador com 15% de Co, para 32 nm na amostra com 30% de Co. Esse aumento pode ser atribuído à maior aglomeração do cobalto com o aumento da concentração do metal, resultando em partículas maiores.

Após a redução, o tamanho dos cristalitos de Co^0 também cresce, variando de 9,1 nm, para a amostra com 15% de Co, a 27,0 nm, para a amostra com 30% de Co. Aparentemente, o processo de redução contribui para uma sinterização parcial do material, promovendo o crescimento das partículas metálicas. A relação entre o tamanho dos cristalitos de Co_3O_4 e Co^0 evidencia a transformação do óxido em metal, indicando que partículas maiores de Co_3O_4 geram, consequentemente, partículas maiores de Co^0 .

O teor de cobalto metálico (% m/m) nos catalisadores, como esperado, aumenta de 10% para 29% à medida que mais Co é impregnado no suporte de Nb_2O_5 . Esse aumento impacta

diretamente as propriedades estruturais e a dispersão do metal. Amostras com teores mais elevados de Co, como 20Co/Nb₂O₅-m e 30Co/Nb₂O₅-m, tendem a apresentar menor dispersão do metal, resultando em maior tamanho de cristalito devido à menor interação metal-suporte e à aglomeração do Co durante os processos de síntese e redução. A dispersão do cobalto no suporte pode ser confirmada por meio de uma análise de quimissorção.

O diâmetro médio dos poros do suporte de nióbia e dos catalisadores permanece relativamente constante entre as amostras modificadas, sugerindo que a impregnação de cobalto, mesmo em diferentes teores, não exerce impacto significativo no tamanho dos poros.

No entanto, o diâmetro dos poros pode influenciar a dispersão do cobalto e o acesso dos reagentes às partículas ativas. Poros menores poderiam limitar a difusão dos reagentes, enquanto poros maiores poderiam facilitar esse acesso, mas também favorecer a aglomeração das partículas metálicas.

O parâmetro da célula unitária da nióbia de alta área superficial permanece estável, entre 14 e 15 nm, indicando que a introdução de cobalto não afeta significativamente a estrutura cristalina da nióbia. Isso sugere uma interação limitada entre o cobalto e o suporte em termos de alterações estruturais, caracterizando o suporte como inerte em relação a modificações químicas. A estabilidade do parâmetro da célula unitária é crucial para garantir que o suporte mantenha suas propriedades texturais e estruturais sob condições reacionais.

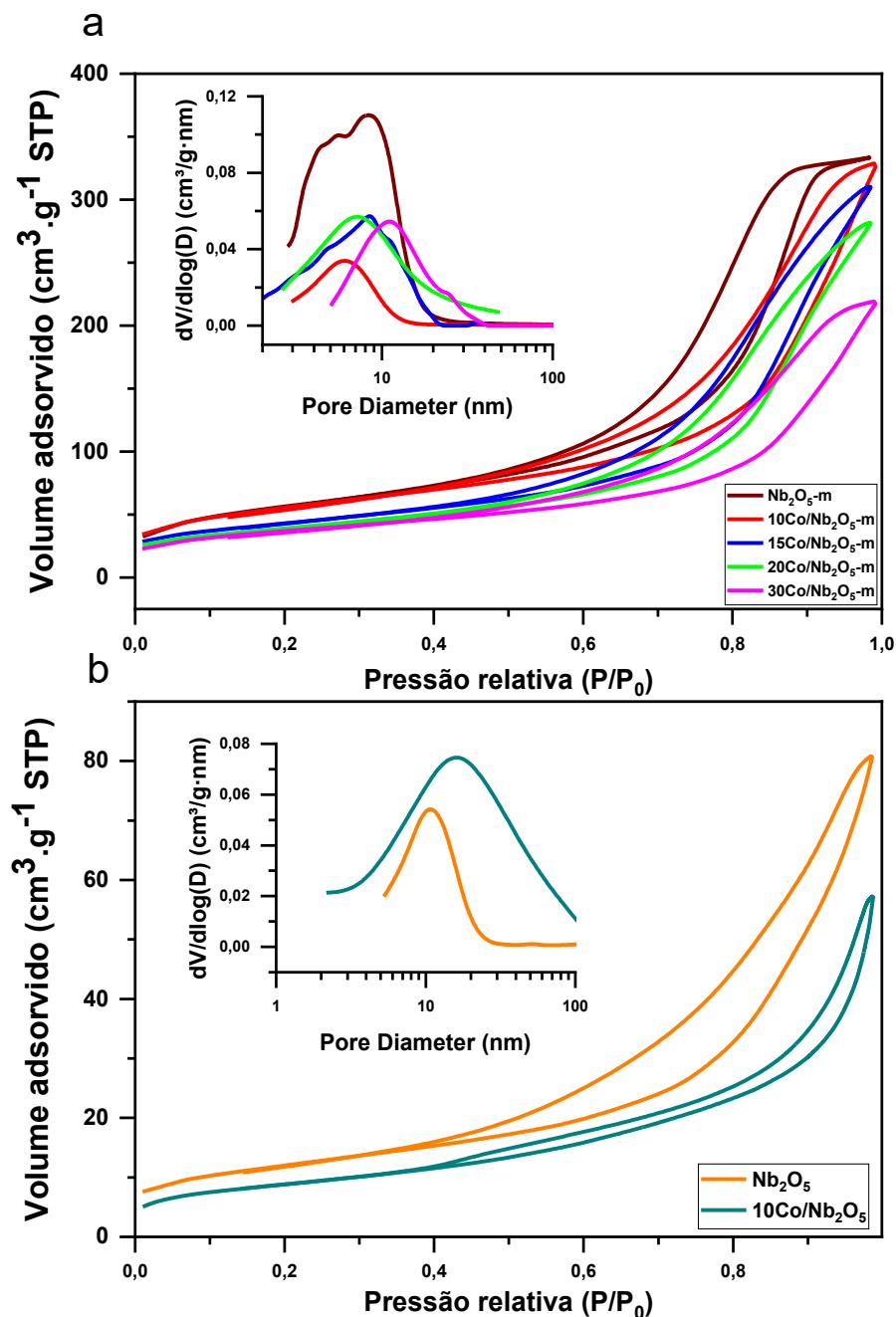
A Figura 26 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio realizadas nas amostras calcinadas.

Para as amostras preparadas utilizando Nb₂O₅-m, observou-se que a curva de adsorção inicia com uma inclinação gradual, tornando-se mais íngreme à medida que a pressão relativa aumenta, até atingir um platô. Esse comportamento é característico de isotermas do Tipo IV, conforme a classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), geralmente observadas em materiais mesoporosos.

A forma da histerese pode fornecer informações importantes sobre a estrutura dos poros. Nesse caso, a histerese apresenta um formato de loop H3, típico de materiais com poros em forma de fenda, onde os poros são abertos e possuem formas não uniformes (Gregg & Sing, 1982; Sing, 1985; Thommes et al., 2015). Esse tipo de histerese sugere que o material possui

uma distribuição ampla de tamanhos de poros e, possivelmente, uma estrutura em camadas ordenadas.

FIGURA 26. Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ e distribuição do tamanho dos poros BJH das amostras calcinadas de alta área (a) e das amostras de baixa área (b)



Já para as amostras preparadas com nióbia de baixa área superficial, é possível observar isotermas do tipo II comum em materiais não porosos.

A Tabela 9 apresenta os valores de área superficial (BET), área mesoporosa, volume de poros e diâmetro médio dos poros dos suportes puros e dos catalisadores impregnados com diferentes teores de cobalto.

A nióbia de baixa área (Nb_2O_5) apresentou área superficial de $33 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, área mesoporosa de $30 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,1 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 10 nm. Após a impregnação com 15% (m/m) de cobalto, observou-se uma redução acentuada da área superficial para $19 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e da área mesoporosa para $15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto o volume de poros permaneceu constante. Curiosamente, o diâmetro médio dos poros aumentou de 10 para 16 nm. Esse comportamento pode ser atribuído à obstrução seletiva de poros menores e à redistribuição da porosidade, resultando em um valor médio maior. Tais alterações indicam possível aglomeração de partículas de Co no interior dos poros e menor dispersão metálica, coerente com os dados de DRX, que não evidenciaram picos cristalinos típicos de Co_3O_4 nessa amostra.

No caso do suporte mesoporoso de alta área ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$), a área superficial inicial foi de $195 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, com área mesoporosa de $193 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 8 nm. Após a impregnação com diferentes teores de cobalto (10 a 30%), observou-se uma redução progressiva da área superficial, que variou de 143 a $127 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, e do volume de poros, que diminuiu de 0,5 para $0,3 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$. O diâmetro médio dos poros manteve-se estável até 20% de Co, reduzindo-se para 6 nm na amostra com 30% de metal. A menor intensidade de redução da área e a relativa estabilidade do diâmetro médio indicam que a nióbia de alta área possui maior capacidade de dispersar o cobalto, mesmo em teores mais elevados, sem colapsar a estrutura porosa.

De modo geral, os dados mostram que o suporte mesoporoso de alta área apresenta maior resistência à perda de área e volume de poros após a impregnação, sendo mais adequado à incorporação de cobalto. Por outro lado, o suporte de baixa área é mais suscetível à aglomeração metálica, o que pode explicar a ausência de picos de Co_3O_4 em DRX e reforça a necessidade de análises complementares, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e TPR-H₂, para confirmação do estado e distribuição do metal.

TABELA 9. Propriedades texturais dos catalisadores frescos calcinados

Amostra	^a S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	^b S _{meso} (m ² ·g ⁻¹)	^c V (cm ³ ·g ⁻¹)	^d D (nm)
Nb ₂ O ₅	33	30	0,1	10
15Co/Nb ₂ O ₅	19	15	0,1	16
Nb ₂ O ₅ -m	195	193	0,5	8
10Co/Nb ₂ O ₅ -m	143	140	0,2	8
15Co/Nb ₂ O ₅ -m	139	135	0,3	8
20Co/Nb ₂ O ₅ -m	129	121	0,3	7
30Co/Nb ₂ O ₅ -m	127	118	0,3	6

a Área de superfície específica determinada pelo método BET, b Área mesoporosa, c Volume total de poros, d Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH.

A Figura 29 apresenta os perfis de redução das amostras obtidos nas análises de TPR-H₂. Observou-se que todos os catalisadores exibiram bandas de redução alargadas em temperaturas mais altas, o que pode ser atribuído à presença de diversas espécies sendo reduzidas em faixas de temperatura semelhantes

A redução dos óxidos de cobalto ocorre tipicamente em duas etapas consecutivas: a primeira, entre ~300–400 °C (Região I), corresponde à transição de Co₃O₄ para CoO; a segunda, entre ~500–700 °C (Região II), refere-se à redução de CoO a Co⁰ metálico.

A amostra preparada com o suporte de baixa área apresentou perfis de redução com picos bem definidos com bandas mais alargadas em temperaturas mais elevadas. Para o catalisador 15Co/Nb₂O₅, observou-se dois picos principais em 346 °C e 643 °C na Região I e II respectivamente. A presença de picos mais alargados sugere a presença de partículas de Co³⁺ maiores e/ou aglomeradas, sugerindo um menor grau de dispersão (podendo ser confirmado em uma análise de TPD). Esse resultado corrobora os resultados encontrados na análise de DRX e BET em que foi verificado maiores tamanhos de cristalitos e diâmetros de poros. Além disso, esses resultados também sugerem uma interação metal-suporte mais forte ocasionada uma dificuldade na difusão do H₂ até as espécies impregnadas nos poros do suporte menos texturizado.

Os catalisadores suportados em nióbia mesoporosa, apresentaram perfis de redução deslocados para temperaturas mais baixas, também foi possível observar picos mais largos e menos definidos. Os catalisadores 10Co e 15Co/Nb₂O₅-m exibiram um perfil de redução na

segunda etapa ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$), em temperaturas mais altas, em torno de 550–700 °C, e os eventos da primeira etapa em temperaturas entre 330–400 °C. Isso sugere que apesar da natureza mesoporosa do suporte, o aumento da carga metálica pode ter promovido o crescimento de partículas maiores de Co^{3+} , como observado na análise de DRX, o que dificulta o acesso do H_2 aos sítios metálicos. Além disso, sugere-se uma maior interação metal–suporte com o aumento da carga metálica, o que pode levar à redução menos eficiente a temperaturas mais baixas.

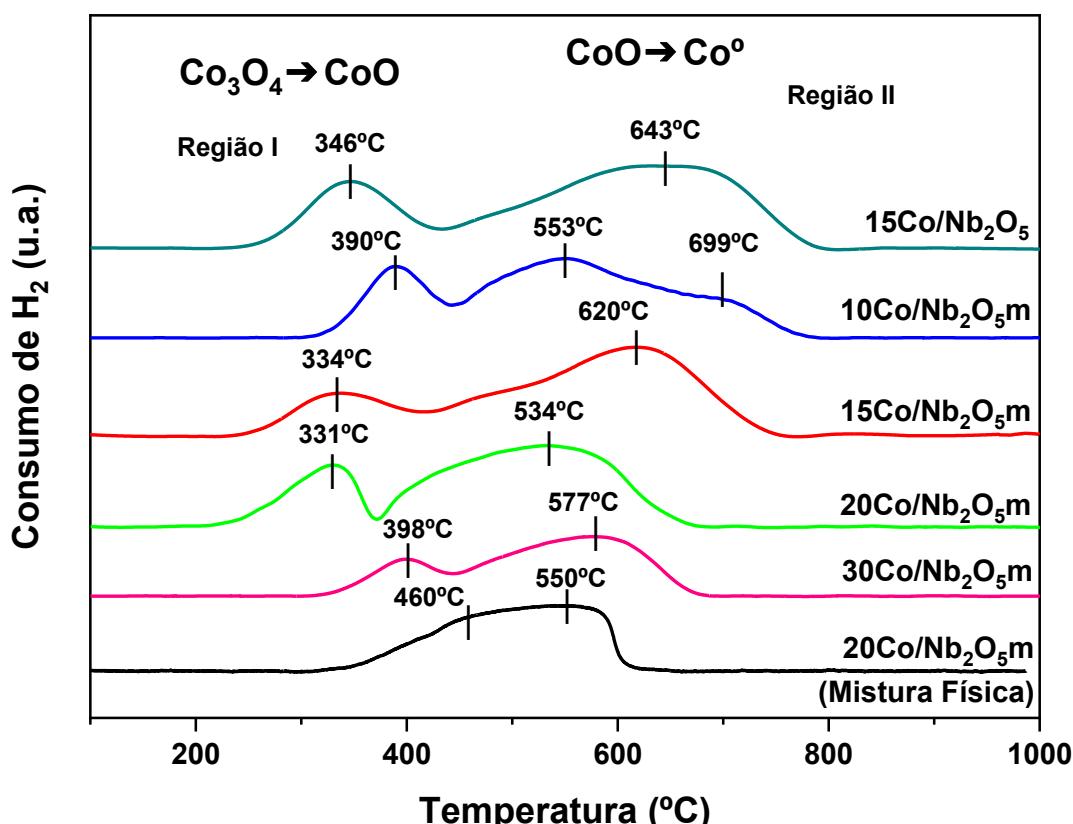
Notavelmente, as amostras 20Co e 30Co/ Nb_2O_5 -m, apresentaram um perfil de redução similar ao da mistura física (20Co/ Nb_2O_5 -m-MF), na qual os componentes foram apenas misturados, sem etapa de impregnação controlada. Esse comportamento sugere que, com o aumento do teor de cobalto, houve formação de partículas metálicas maiores e/ou aglomeradas, confirmadas no DRX e análise de Dessorção de N_2 , porém, apresentando uma interação metal–suporte controlada.

Embora seja observado essa interação metal–suporte controlada nesses catalisadores, é possível verificar o deslocamento na temperatura de redução à medida que o teor de cobalto aumentou isso sugere que embora a nióbia mesoporosa apresente uma maior área superficial, o excesso de metal tende a formar aglomerados maiores, diminuindo a dispersão e dificultando o acesso do hidrogênio às partículas metálicas. Esse conjunto de dados sugere que, há um limite ótimo de impregnação metálica, acima do qual a reducibilidade do sistema começa a ser comprometida e podendo prejudicar o desempenho catalítico.

Observou-se ainda que todos os catalisadores exibiram bandas de redução alargadas em temperaturas mais elevadas, o que pode ser atribuído à presença de múltiplas espécies de cobalto interagindo de forma diferenciada com a superfície da nióbia (Sun et al., 2000).

De forma geral, os resultados obtidos por TPR- H_2 confirmam que a nióbia de alta área, pode ser eficaz para a dispersão do cobalto, mesmo em teores elevados. Enquanto a nióbia de baixa área apresenta comportamento típico de suportes com limitada capacidade de ancoragem metálica, o que favorece a formação de aglomerados e dificulta a redução. Essas observações estão em plena concordância com os dados obtidos por DRX e pelas análises texturais, reforçando a importância da escolha do suporte na formulação de catalisadores mais ativos e estáveis.

FIGURA 27. Perfis TPR-H₂ de catalisadores de à base de cobalto suportados em nióbia de alta área



A Tabela 10 apresenta o consumo de hidrogênio e o grau de redução total das amostras calcinadas. Observa-se que o catalisador 15Co/Nb₂O₅, suportado em nióbia de baixa área, apresentou o maior consumo absoluto de hidrogênio (3,0 mmol·g⁻¹) entre os catalisadores com teor similar de cobalto. No entanto, exibiu o menor grau de redução (51%), indicando que uma fração significativa das espécies de cobalto não foi reduzida sob as condições avaliadas. Este comportamento está em concordância com os perfis de TPR, que mostraram picos alargados e deslocados para temperaturas mais elevadas, sugerindo forte interação metal–suporte, formação de partículas maiores e/ou aglomeração metálica, além da possível limitação da difusão de H₂ em uma matriz pouco porosa.

Por outro lado, os catalisadores suportados em nióbia mesoporosa apresentaram graus de redução mais elevados, mesmo com menores consumos absolutos de H₂ nos casos de menor teor de cobalto. O catalisador 10Co/Nb₂O₅-m, por exemplo, apresentou o menor consumo de hidrogênio (1,6 mmol·g⁻¹) e um grau de redução também limitado (50%), sugerindo que, em baixos teores de cobalto, embora a estrutura do suporte favoreça a dispersão, parte do metal pode estar fortemente interagido com o suporte ou inserido em sítios menos acessíveis. Por

outro lado, o 15Co/Nb₂O₅-m apresentou um grau de redução superior (59%), sugerindo que uma quantidade moderada de cobalto favorece a formação de espécies redutíveis mais acessíveis, sem atingir ainda a saturação da superfície.

Com o aumento do teor de cobalto, os catalisadores 20Co/Nb₂O₅-m e 30Co/Nb₂O₅-m apresentaram tanto aumento no consumo de H₂ (2,5 e 3,1 mmol·g⁻¹, respectivamente) quanto elevação no grau de redução (78% e 80%), sugerindo que, apesar do maior teor metálico, as espécies de cobalto ainda se mantêm em estados redutíveis acessíveis ao hidrogênio. Esses resultados reforçam a ideia de que a estrutura mesoporosa da nióbia favorece tanto a dispersão quanto a redutibilidade das espécies metálicas, especialmente em níveis moderados de impregnação.

TABELA 10. Grau de redução medido por TPR-H₂ e consumo de H₂ das amostras calcinadas

Amostras	Consumo de H ₂ (mmol · g ⁻¹)	Grau de Redução (DOR) _{total}
15Co/Nb ₂ O ₅	3,0	51%
10Co/Nb ₂ O ₅ -m	1,6	50%
15Co/Nb ₂ O ₅ -m	2,0	59%
20Co/Nb ₂ O ₅ -m	2,5	78%
30Co/Nb ₂ O ₅ -m	3,1	80%

A Tabela 11 apresenta a razão molar entre H₂ consumido e o número de mols de Co (H₂/Co) nas Regiões I e II dos perfis de redução, correspondentes às transformações Co₃O₄ → CoO (Região I) e CoO → Co⁰ (Região II), respectivamente.

Os padrões estequiométricos indicam que a redução completa de Co₃O₄ até Co⁰ ocorre em duas etapas, com razões teóricas de aproximadamente 0,3 para a Região I e 1,0 para a Região II, totalizando 1,3 mol de H₂ por mol de Co. Esses valores também são observados na mistura física do catalisador 20Co/Nb₂O₅-m, na qual os componentes foram apenas misturados, sem etapa de impregnação controlada.

O catalisador 15Co/Nb₂O₅ apresentou os menores valores nas duas regiões (0,1 e 0,5), o que corrobora os dados de TPR e grau de redução, sugerindo baixa redutibilidade geral e forte interação metal-suporte. Já os catalisadores 20Co/Nb₂O₅-m e 30Co/Nb₂O₅-m se aproximam

dos valores da mistura física na Região II, com 0,8 e 0,9, sugerindo que parte significativa do Co^{3+} foi convertido em Co^0 .

TABELA 11. Comparativo da razão de consumo Hidrogênio e Cobalto obtidos na análise de TPR

Amostras	Razão (H ₂ /Co)	
	Região I	Região II
^a Co_3O_4	0,3	1,0
^b Co_3O_4	0,3	0,9
^b CoO	-	0,9
15Co/Nb ₂ O ₅	0,1	0,5
10Co/Nb ₂ O _{5-m}	0,2	0,7
15Co/Nb ₂ O _{5-m}	0,1	0,6
20Co/Nb ₂ O _{5-m}	0,1	0,8
30Co/Nb ₂ O _{5-m}	0,2	0,9

^a Estequiométrico; ^b Mistura Física do catalisador 20Co/Nb₂O_{5-m}

3.2. Performance dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch

As reações da Síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores de cobalto, suportados em nióbia de alta área e de baixa área, foram realizadas em um reator de leito fixo, conforme o fluxograma e as condições descritas no item 3.2.5 desta tese.

As reações foram realizadas em uma faixa de temperatura de 250, 280 e 300 °C e 20 bar, sendo que a temperatura de 250 °C foi utilizada para os cálculos da taxa de reação. Para isso, as vazões de gás de síntese ($\text{H}_2/\text{Co} = 2$) foram ajustadas de modo a permitir a aproximação de um reator diferencial, atingindo isoconversões de CO na faixa de 10-15%. Essas isoconversões foram obtidas com um GHSV aproximado de 1500 h^{-1} (± 200) até o atingimento do estado estacionário (aproximadamente 8 horas de reação – overnight). A conversão máxima obtida foi utilizada para os cálculos da taxa de reação $-\text{rCO}$ ($\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{gCo}^{-1}$).

3.2.1. Taxa da reação

A Figura 28 apresenta os resultados da taxa de reação de monóxido de carbono ($-\text{rCO}$) e conversão de CO após 8 horas de reação (gráfico a), bem como a evolução da conversão ao longo do tempo (gráfico b), para os catalisadores Co suportados em Nb₂O₅ e Nb₂O_{5-m}.

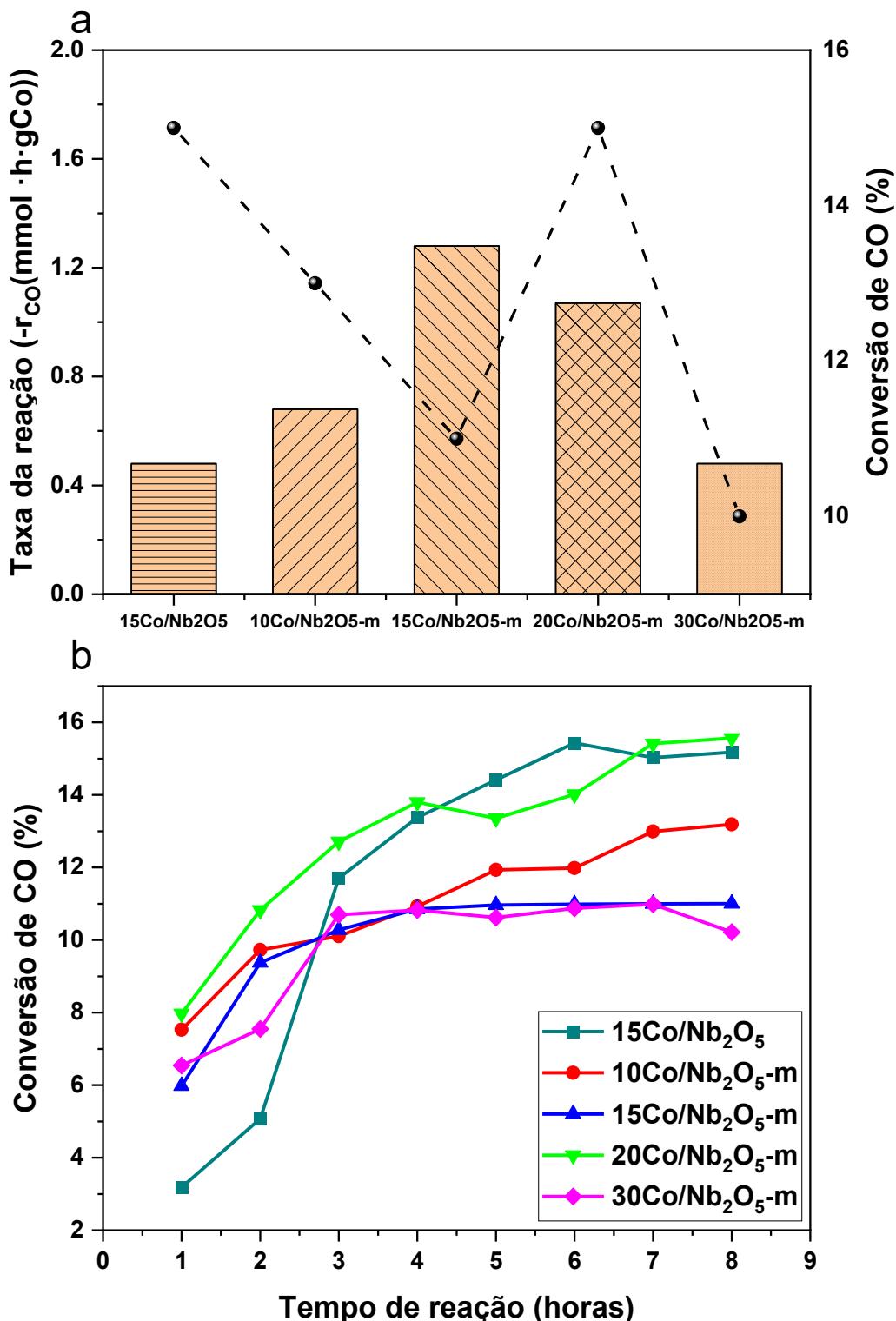
No gráfico (a), observa-se que o catalisador 20Co/Nb₂O₅-m apresentou o melhor desempenho catalítico, com taxa de reação superior a 1,1 mmol_{CO}·gCo⁻¹·h⁻¹ e conversão de CO próxima a 16% após 8 horas de reação. Esse comportamento é atribuído à combinação entre elevada área superficial do suporte mesoporoso e uma carga metálica intermediária, que favorece uma boa dispersão dos sítios ativos sem ocasionar aglomeração excessiva.

Por outro lado, o catalisador 15Co/Nb₂O₅, suportado em Nb₂O₅ de baixa área específica, apresentou desempenho significativamente inferior, tanto em termos de taxa de reação quanto de conversão, o que corrobora a limitação textural do suporte compacto na exposição dos sítios metálicos e difusão de reagentes. De forma semelhante, a amostra 30Co/Nb₂O₅-m também apresentou baixos valores de taxa de reação e conversão, indicando que a elevada carga metálica levou à formação de aglomerados de cobalto, reduzindo a área ativa disponível e dificultando o acesso do H₂ e CO aos sítios catalíticos.

O gráfico (b) confirma esse comportamento, evidenciando que os catalisadores 15Co/Nb₂O₅-m e 20Co/Nb₂O₅-m alcançaram conversões mais elevadas e estáveis ao longo do tempo, especialmente após as primeiras 4 horas de reação. Esses resultados indicam um equilíbrio favorável entre a dispersão metálica e a acessibilidade dos poros. Em contraste, os catalisadores 10Co/Nb₂O₅-m e 30Co/Nb₂O₅-m apresentaram menores conversões, sugerindo que, tanto a subimpregnação quanto o excesso de metal, podem comprometer a eficiência catalítica. A estabilidade observada a partir da quarta hora também indica que os catalisadores atingem rapidamente um regime estacionário sob as condições da reação de Fischer-Tropsch.

Em conjunto, os resultados destacam a influência crítica da estrutura do suporte e da carga metálica sobre o desempenho catalítico, sendo o catalisador 20Co/Nb₂O₅-m o sistema mais promissor dentre os avaliados.

FIGURA 28. Dados da Taxa de Reação de CO dos catalisadores na SFT (a) e conversão de CO em baixas conversões em 8 horas de reação (b)



3.2.2. Distribuição ASF

As Figuras 30, 31 e 32 ilustram a distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Essa distribuição foi utilizada para descrever a distribuição de produtos nas reações de polimerização na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Observou-se que os catalisadores apresentaram uma tendência decrescente, ou seja, à medida que o número de carbonos aumentou (de 6 para 30), os valores para todos os catalisadores tenderam a diminuir. Esse efeito é esperado na distribuição ASF, onde a probabilidade de formar cadeias mais longas é menor.

Os catalisadores 15Co/Nb₂O₅-m e 20Co/Nb₂O₅-m, operando na SFT em todas as temperaturas analisadas (250 °C, 280 °C e 300 °C), apresentaram os maiores valores de α (0,80 e 0,83, respectivamente), confirmando uma maior atividade catalítica e uma maior eficiência na formação de produtos com números de carbonos na faixa de C₅₋₁₂ e C₁₃₋₁₉. O catalisador 30Co/Nb₂O₅-m apresentou uma diminuição mais acentuada nos valores com o aumento do número de carbonos, o que pode indicar uma maior seletividade para cadeias mais longas. O catalisador 10Co/Nb₂O₅-m apresentou os menores valores de α entre os catalisadores analisados, indicando uma menor atividade para formar cadeias mais longas.

A variação entre 15Co/Nb₂O₅ e 15Co/Nb₂O₅-m indicou que a modificação do suporte pode impactar significativamente a distribuição de produtos.

FIGURA 29. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 250 °C

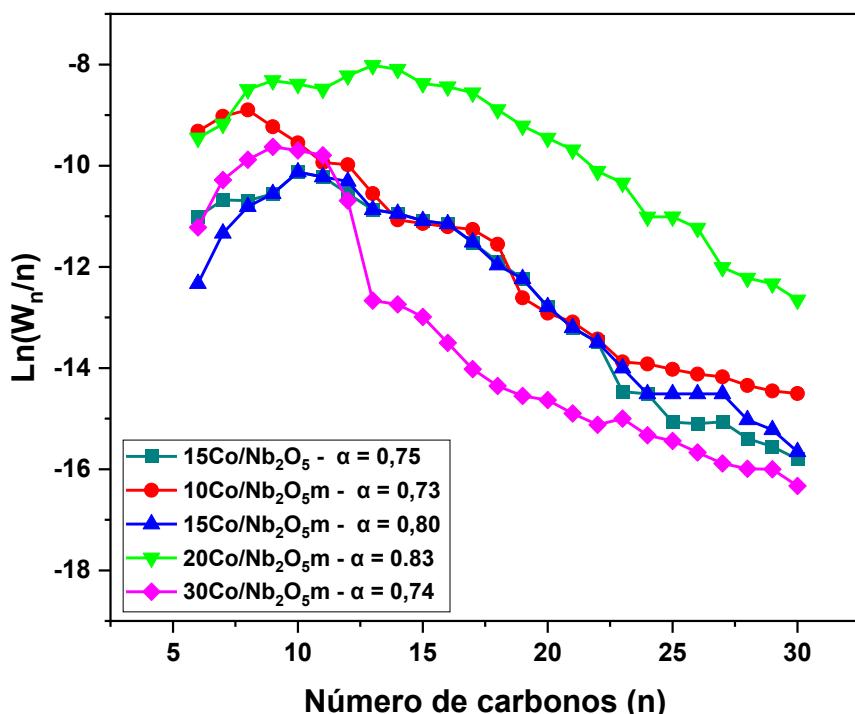


FIGURA 30. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 280 °C

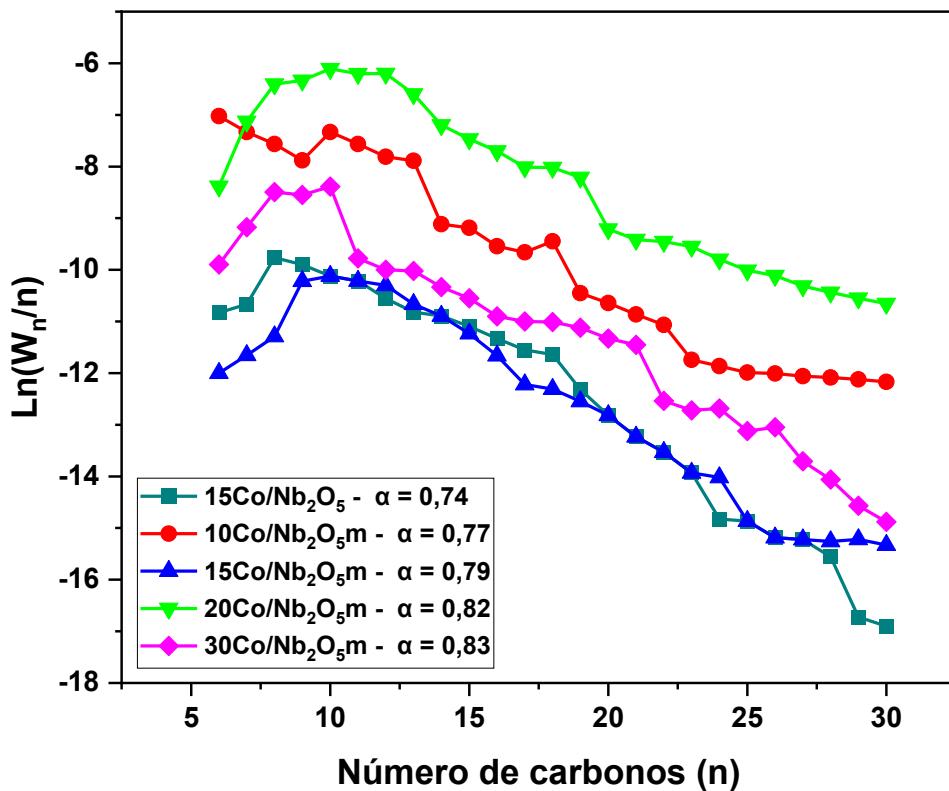
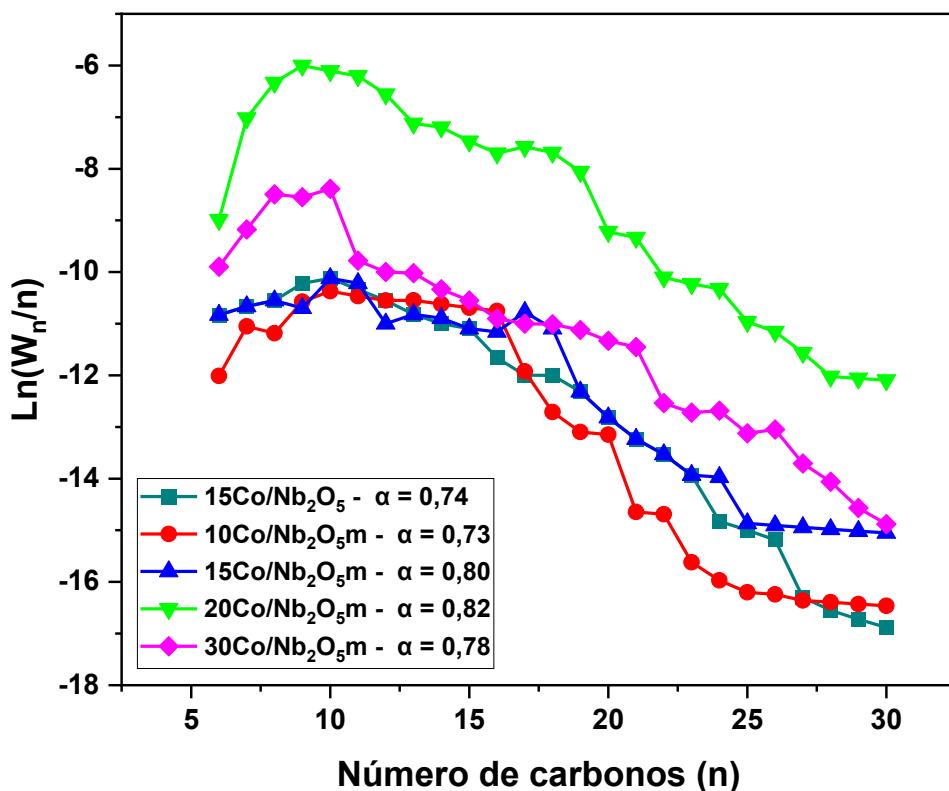


FIGURA 31. Distribuição ASF dos hidrocarbonetos na SFT à 300 °C



3.2.3. SFT à 250 °C

Observou-se que para a temperatura de 250°C, (Figura 32 e Tabela 12), a conversão de CO aumenta com a carga de cobalto e com a modificação do suporte ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$). O catalisador 15Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 600 h^{-1} demonstrou uma conversão de 26%, enquanto o 20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 900 h^{-1} atingiu 29%, e o 30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 700 h^{-1} alcançou 33%. Esses resultados indicam que a modificação do suporte parece aumentar a área ativa para a reação, o que pode explicar a maior conversão observada para $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$. Contudo uma análise de TPD, poderia explicar melhor a dispersão da fase ativa no suporte.

A formação de CO_2 é baixa em todos os catalisadores, sugerindo que esses catalisadores são muito eficientes na utilização de CO para produzir hidrocarbonetos. O valor mais alto foi de 0,9% para 15Co/ Nb_2O_5 com um GHSV de 700 h^{-1} , e o mais baixo foi de 0,1% para 10Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ com GHSV de 800 h^{-1} .

A seletividade para metano (CH_4) variou significativamente, com o catalisador 10Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 800 h^{-1} apresentando a maior seletividade para CH_4 (16,4%), o que indica uma reação menos controlada e menor formação de hidrocarbonetos de cadeia longa. A formação de hidrocarbonetos leves (C_{2-4}) foi maior em 30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 700 h^{-1} (19,2%), indicando que esse catalisador apresentou uma tendência para reações secundárias que favorecem a produção de frações mais leves.

O catalisador 10Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 800 h^{-1} mostrou a maior seletividade (38,1%) para hidrocarbonetos de C_5 a C_{12} (faixa de combustíveis líquidos como gasolina). Esse catalisador é ideal para aplicações que visam a produção de gasolina. A seletividade mais alta para C_{13-19} foi observada em 20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ utilizando um GHSV de 900 h^{-1} (41,6%), com hidrocarbonetos desta faixa adequados para diesel. O catalisador 30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ a 700 h^{-1} apresentou a maior seletividade (22,7%) para produtos de alto valor agregado, como hidrocarbonetos de cadeia longa (C_{20+}), como lubrificantes e ceras.

Na temperatura de 250 °C, os catalisadores 15 e 20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ apresentaram os melhores resultados para a distribuição dos produtos na faixa de C_{13-19} .

FIGURA 32. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 250 °C e 20 bar

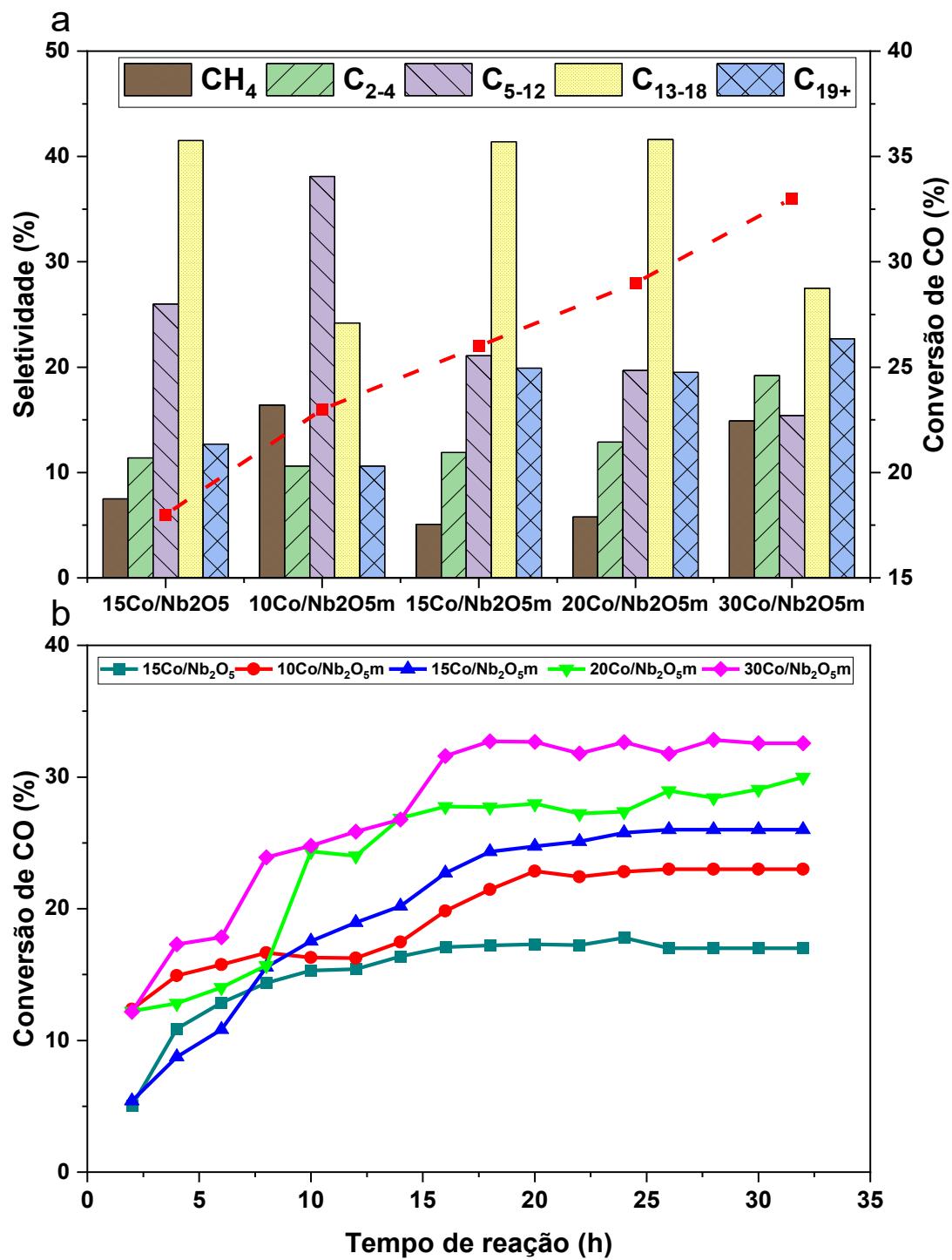


TABELA 12. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 250 °C

Catalisador	GHSV (h ⁻¹)	Conversão de CO (%)	*Seletividade (%)					
			CO ₂	CH ₄	C ₂ -C ₄	C ₅₋₁₂	C ₁₃₋₁₉	C ₂₀₊
15Co/Nb ₂ O ₅	600	18	0,9	7,5	11,4	26,0	41,5	12,7
10Co/Nb ₂ O ₅ -m	800	23	0,1	16,4	10,6	38,1	24,2	10,6
15Co/Nb ₂ O ₅ -m	600	26	0,7	5,1	11,9	21,1	41,4	19,9
20Co/Nb ₂ O ₅ -m	900	29	0,4	5,8	12,9	19,7	41,6	19,5
30Co/Nb ₂ O ₅ -m	700	33	0,3	14,9	19,2	15,4	27,5	22,7

*A seletividade apresenta margem de erro estimada de $\pm 5\%$ em valor absoluto para cada fração de produto

3.2.4. SFT à 280 °C

Para os testes realizados a 280 °C (Tabela 13 e Figura 33), observou-se que o catalisador 30Co/Nb₂O₅-m a 700 h⁻¹ apresentou uma conversão de 43%. No entanto, também foi observada a maior seletividade para metano, cerca de 22%, o que é consideravelmente elevado em comparação com os outros catalisadores e condições operacionais. Isso sugere que, com 30Co/Nb₂O₅-m a 700 h⁻¹, há uma tendência significativa para a formação de metano. Essa alta seletividade para CH₄ pode ser atribuída a fatores como a maior carga de Co, devido à presença de mais sítios ativos de cobalto, favorecendo a reação de hidrogenação de CO para formar CH₄.

A seletividade para C₅₋₁₂ foi de 17%, moderada em comparação com outros catalisadores. Embora não seja a mais alta seletividade para essa faixa, ainda representa uma parte significativa do produto, sugerindo que a presença de Co em alta carga pode estar promovendo a formação de produtos intermediários, mas a eficiência não é maximizada para a faixa de gasolina devido à alta formação de CH₄ e C₂₋₄.

Para o catalisador 20Co/Nb₂O₅-m a 900 h⁻¹, a conversão de CO foi de 40%, o que é bastante elevada, indicando uma alta atividade catalítica. O valor elevado de conversão é favorável para aplicações industriais, onde a eficiência da utilização de CO é crucial. A seletividade para CH₄ foi de 13,5%, moderada em comparação com os outros catalisadores. A seletividade para C₂₋₄ foi de 12,7% e para C₅₋₁₂ foi de 27,9%, que é bastante alta. Esta faixa de hidrocarbonetos é ideal para a produção de gasolina, tornando este catalisador eficaz para esse propósito.

A elevada seletividade nesta faixa indica uma eficiente quebra de cadeias carbônicas e um controle adequado das condições reacionais para favorecer a formação de gasolina. A seletividade para C₁₃₋₁₉ foi de 32,7%, a mais alta entre todas as faixas de hidrocarbonetos para este catalisador, sendo particularmente relevante para a produção de diesel, o que indica que o catalisador é altamente eficiente para esse fim. Em relação à seletividade para hidrocarbonetos na faixa C₂₀₊, o catalisador apresentou os menores valores (12%), o que é benéfico, visto que o objetivo é minimizar a formação de produtos muito pesados e focar na produção de gasolina e diesel.

Em comparação com 30Co/Nb₂O_{5-m}, o catalisador 20Co/Nb₂O_{5-m} apresentou uma melhor distribuição de produtos para a produção de gasolina e diesel, com menor seletividade para metano. Em comparação com o catalisador suportado em nióbia de baixa área (15Co/Nb₂O₅) a 500 h⁻¹, que apresentou alta seletividade para diesel (39,1%), o catalisador 20Co/Nb₂O_{5-m} também se mostrou eficiente para diesel (32,7%), oferecendo uma melhor combinação de produção de gasolina e diesel.

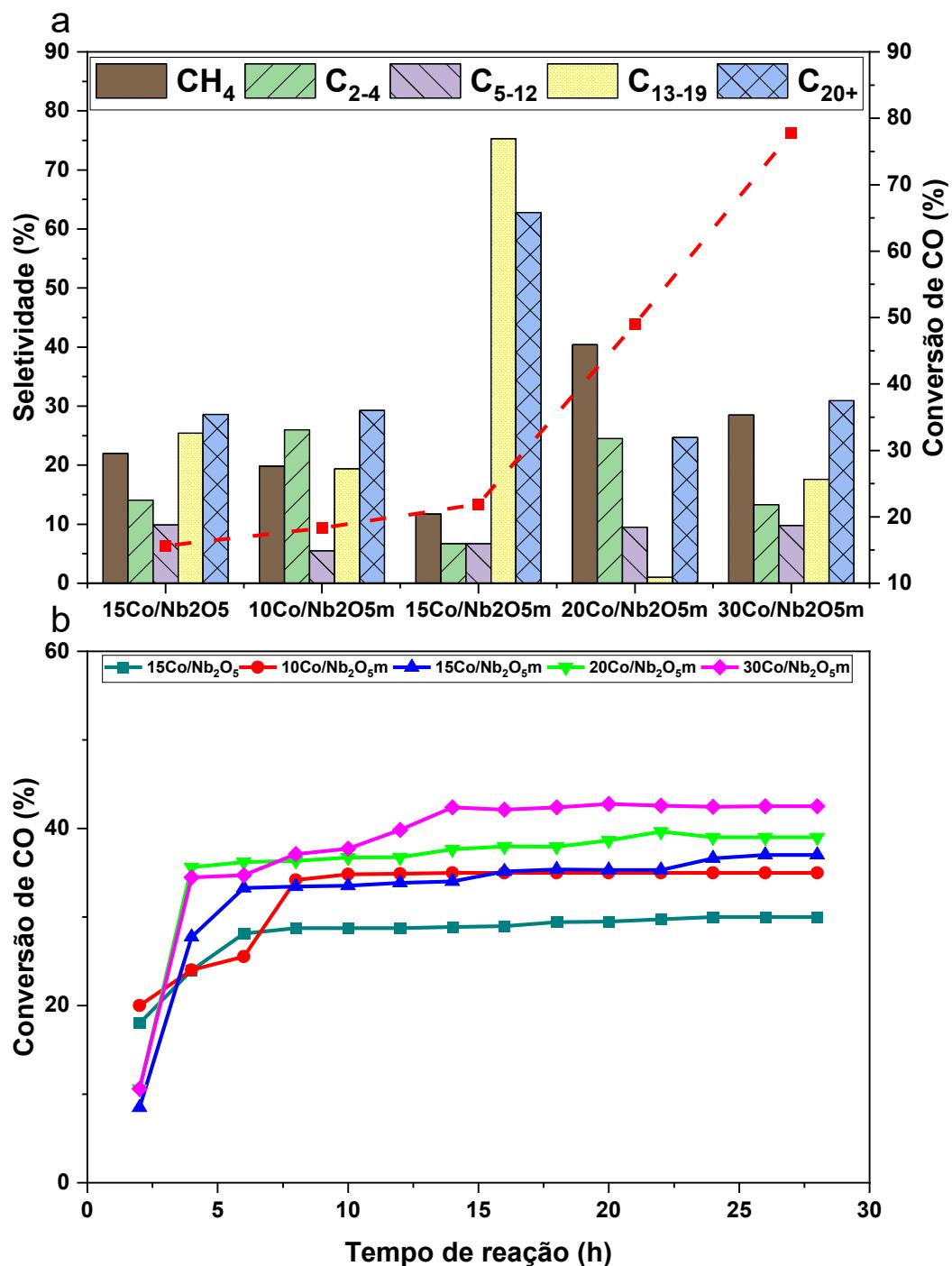
Assim, esse catalisador demonstrou ser uma excelente escolha para aplicações que demandam uma produção equilibrada e eficiente de gasolina e diesel, com uma aceitável formação de metano. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a promoção desse catalisador com metais capazes de minimizar a produção de metano. A modificação do suporte (Nb₂O_{5-m}) e a carga de Co ajustada a 20%, juntamente com um GHSV de 900 h⁻¹, proporcionam um desempenho otimizado para a Síntese de Fischer-Tropsch.

TABELA 13. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 280 °C

Catalisador	GHSV (h⁻¹)	Conversão de CO (%)	*Seletividade (%)					
			CO₂	CH₄	C₂-C₄	C₅₋₁₂	C₁₃₋₁₉	C₂₀₊
15Co/Nb ₂ O ₅	500	30	0,5	11,8	12,5	24,0	39,1	12,1
10Co/Nb ₂ O _{5-m}	800	35	0,1	18,7	12,4	30,2	21,6	17,0
15Co/Nb ₂ O _{5-m}	600	37	1,0	18,5	13,2	25,9	30,3	11,1
20Co/Nb ₂ O _{5-m}	900	40	1,2	13,5	12,7	27,9	32,7	12,0
30Co/Nb ₂ O _{5-m}	700	43	0,7	22,5	20,2	17,0	16,9	22,7

*A seletividade apresenta margem de erro estimada de ±5% em valor absoluto para cada fração de produto

FIGURA 33. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 280 °C e 20 bar



3.2.5. SFT à 300 °C

A 300 °C (Tabela 14 e Figura 34), os resultados indicaram uma alta conversão de CO (63%), sendo a maior conversão de CO entre todos os catalisadores analisados. Isso sugere uma alta atividade catalítica, indicando que o catalisador 20Co/Nb₂O₅-m é altamente eficiente na

conversão de CO sob as condições operacionais especificadas (20 bar e 300 °C). Os valores para a seletividade de metano foram aproximadamente 22%, moderados.

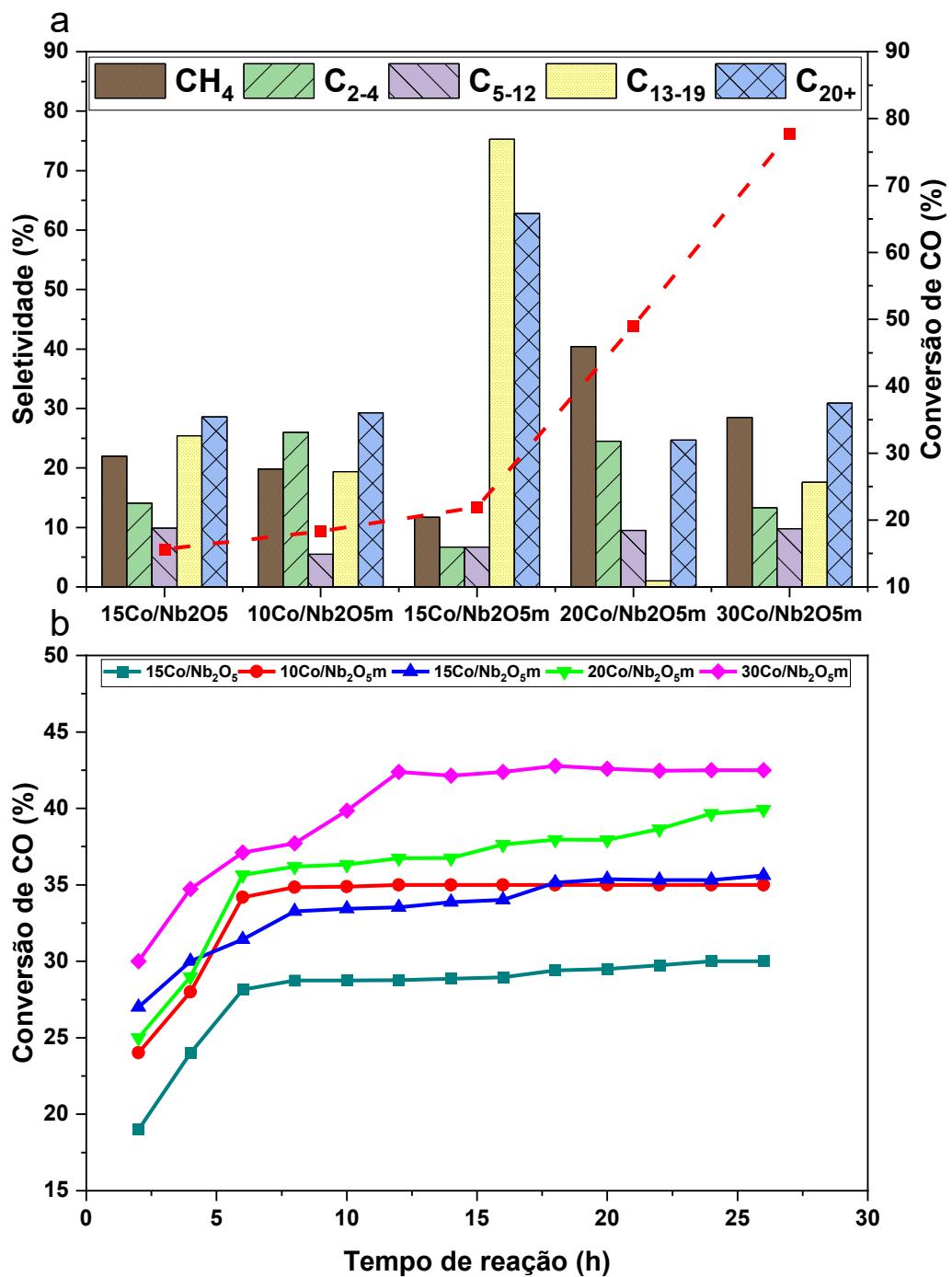
Embora seja menor do que a do catalisador 30Co/Nb₂O₅-m a 700 h⁻¹ (39,8%), ainda representa uma fração significativa da produção. O catalisador 20Co/Nb₂O₅-m apresentou a menor seletividade para C₂₋₄ entre todos os catalisadores analisados nessas condições e a menor formação de metano, indicando que este catalisador favorece mais a formação de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, apresentando valores de 28,1% para hidrocarbonetos na faixa de C₅₋₁₂ e 32,1% para hidrocarbonetos na faixa de C₁₃₋₁₉.

TABELA 14. Dados da performance dos catalisadores na SFT em 300 °C

Catalisador	GHSV (h⁻¹)	Conversão de CO (%)	CO₂	*Seletividade (%)				
				CH₄	C_{2-C₄}	C₅₋₁₂	C₁₃₋₁₉	C₂₀₊
15Co/Nb ₂ O ₅	400	40	0,8	30,7	20,2	13,0	20,1	15,2
10Co/Nb ₂ O ₅ -m	800	61	0,1	25,4	15,6	26,7	20,9	11,3
15Co/Nb ₂ O ₅ -m	600	58	1,1	22,0	7,1	26,6	31,8	11,4
20Co/Nb ₂ O ₅ -m	900	63	1,0	22,1	4,7	28,1	32,1	12,1
30Co/Nb ₂ O ₅ -m	700	58	0,7	39,8	10,8	11,0	22,6	15,1

*A seletividade apresenta margem de erro estimada de ±5% em valor absoluto para cada fração de produto

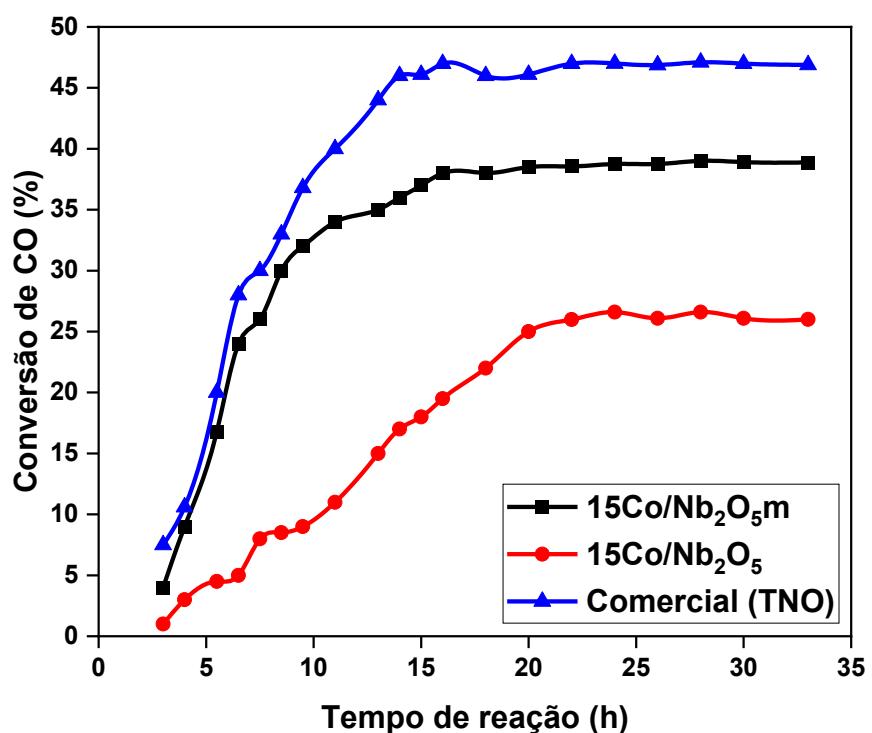
FIGURA 34. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 300 °C e 20 bar



3.2.6. Avaliação da SFT com catalisador comercial

A Figura 35 faz uma comparação da conversão de CO entre os catalisadores sintetizados de baixa ($15\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$) e alta área ($15\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$) com um catalisador comercial ($\text{CoRu}/\text{Al}_2\text{O}_3$) que foi cedido pela TNO.

FIGURA 35. Comparação da conversão de CO na SFT para os diferentes catalisadores com o sistema operando à $250\text{ }^\circ\text{C}$ e 20 bar



Como o esperado, o catalisador comercial cedido pela empresa TNO, apresentou o melhor desempenho alcançando a maior conversão de CO, próxima a 45% após cerca de 10 horas de reação. A conversão estabiliza nesse valor, indicando alta eficiência catalítica e boa estabilidade ao longo do tempo. Esse resultado é reflexo da sua composição, que possui rutênio como promotor.

O catalisador $15\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$, apesar de não possuir promotores metálicos, apresentou um desempenho intermediário, atingindo conversão de CO de cerca de 35% após 10 horas e estabilizando nesse patamar. Esse resultado indica que a nióbia sintetizada, parece ter sido

eficaz na disposição dos sítios ativos do cobalto, reduzindo assim a interação metal-suporte excessiva do catalisador.

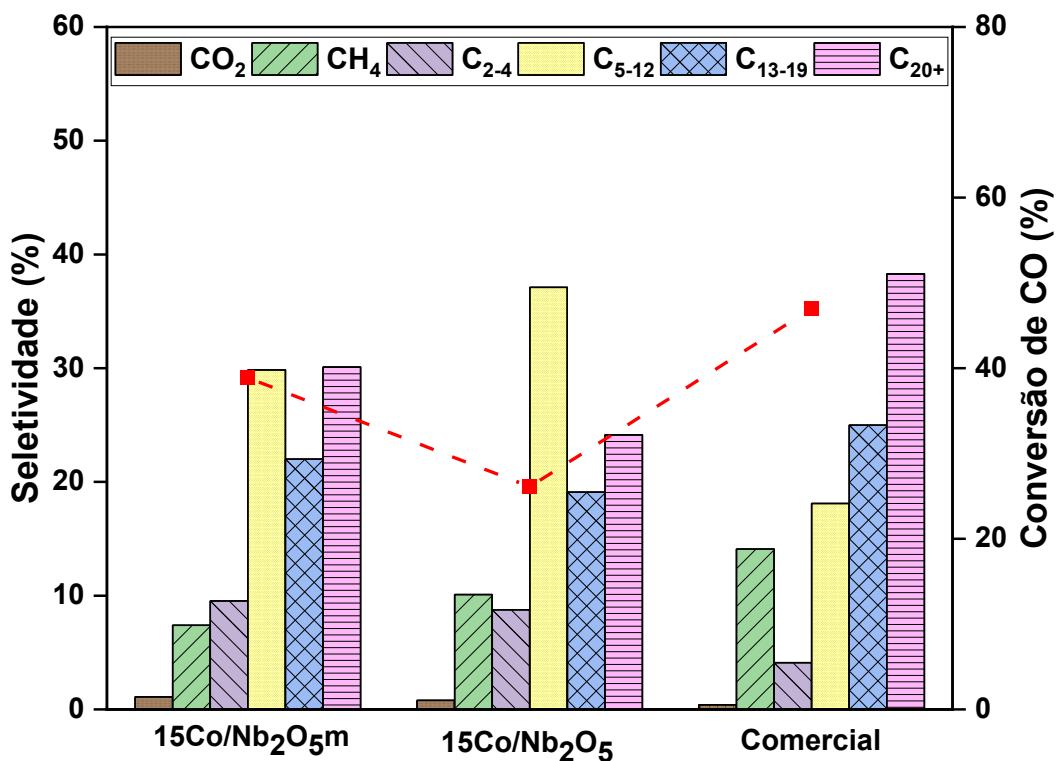
Embora o catalisador suportado em nióbia de alta área, apresentar resultados inferiores ao catalisador comercial, este catalisador demonstrou um grande potencial competitivo em relação ao catalisador comercial, visto que não foi adicionado promotores.

Já o catalisador $15\text{CoNb}_2\text{O}_5$ apresentou o menor desempenho, com uma conversão de CO limitada a cerca de 20%, atingida somente após 25-30 horas de reação. Com isso, sugere-se que a baixa área superficial da nióbia parece resultar em uma maior interação metal-suporte, dificultando a redução e a atividade do cobalto e uma menor acessibilidade aos sítios ativos.

Esses resultados, demonstram o impacto positivo da alta área superficial da nióbia, mesmo com a ausência de promotores e sugere que ajustes adicionais podem ser feitos para torná-lo uma opção mais competitiva, como a inclusão de promotores mais baratos (K, Mn, Cu).

A Figura 36 faz uma comparação da distribuição dos produtos na SFT utilizando os catalisadores sintetizados nessa tese com um catalisador comercial cedido pela TNO.

FIGURA 36. Comparação da distribuição dos produtos da SFT utilizando os catalisadores á base de nióbia e um catalisador comercial



O catalisador 15Co/Nb₂O₅-m exibe uma alta seletividade para metano (CH₄) e produtos de cadeia curta (C₂₋₄), com uma seletividade menor para hidrocarbonetos de cadeias mais longas (C₅₋₁₂ e C₁₃₋₁₉).

O catalisador 15Co/Nb₂O₅ mostra uma maior seletividade para produtos de cadeia média (C₅₋₁₂), o que pode indicar uma eficiência superior em catalisar reações para hidrocarbonetos mais complexos.

O catalisador comercial tem uma seletividade considerável para produtos de cadeia longa (C₂₀₊), o que sugere uma preferência por reações que formam hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Um ponto forte do 15Co/Nb₂O₅-m é o uso de cobalto e nióbia, que são geralmente mais acessíveis e menos custosos do que o rutênio (contido no catalisador comercial). Isso torna o 15Co/Nb₂O₅-m uma opção competitiva com catalisadores comerciais e industriais, já que apresentou um desempenho promissor em termos de distribuição de produtos, além disso, o

catalisador sintetizado nesta tese, apresenta custo relativamente baixo, síntese simples, gerando mais vantagens quanto ao custo-benefício e viabilidade para aplicação em larga escala.

O 15Co/Nb₂O₅-m ainda pode ser otimizado para melhorar a seletividade para produtos de cadeia média e longa e aumentar a conversão de CO. Por meio de modificações no processo de síntese, como uma avaliação do tempo de cristalização além da inclusão de outros metais como o efeito promotor. Assim, o desempenho catalítico pode ser ajustado para competir mais diretamente com os catalisadores promovidos por metais nobres.

4. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste capítulo demonstram que a síntese e caracterização de catalisadores de cobalto suportados em nióbia de alta área superficial ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$) e baixa área superficial (Nb_2O_5) foram bem-sucedidas, permitindo uma análise detalhada das propriedades estruturais, texturais e catalíticas desses materiais. A utilização de técnicas como difração de raios X, adsorção-dessorção de nitrogênio e redução a temperatura programada forneceram informações valiosas sobre a influência da área superficial do suporte, da carga de cobalto e da interação metal-suporte no desempenho catalítico.

A análise de DRX em baixo ângulo confirmou a formação de estruturas mesoporosas desordenadas nos catalisadores de alta área, com picos bem definidos correspondentes ao plano (100). A incorporação de cobalto não comprometeu a integridade dessas estruturas, embora tenha sido observado um leve aumento na cristalinidade com o incremento da carga de cobalto. Em altos ângulos, a presença das fases Co_3O_4 e TT- Nb_2O_5 foi confirmada, com diferenças significativas na cristalinidade entre os catalisadores de alta e baixa área. A redução in situ dos catalisadores revelou a formação de cobalto metálico, com evidências de interação forte entre o metal e o suporte (efeito SMSI), que influenciou a redutibilidade do cobalto.

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 confirmaram a natureza mesoporosa dos catalisadores de alta área, com histerese do tipo H3, característica de materiais com poros em forma de fenda. A impregnação de cobalto resultou em uma redução das propriedades texturais, como área superficial e volume de poros, devido ao preenchimento dos mesoporos pelas partículas de cobalto. No entanto, o diâmetro médio dos poros permaneceu relativamente constante, indicando que a estrutura do suporte não foi significativamente alterada.

Os perfis de TPR- H_2 mostraram que a temperatura de redução do cobalto aumentou com a carga de metal, corroborando a presença do efeito SMSI. O grau de redução total diminuiu com o aumento da carga de cobalto, especialmente nos catalisadores de alta área, reforçando a hipótese de que a interação metal-suporte limita a redutibilidade do cobalto.

Nos testes catalíticos da SFT, os catalisadores de alta área ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$) apresentaram maior atividade e seletividade para hidrocarbonetos de cadeia média (C_{5-12}) e longa (C_{13-19}), em comparação com os catalisadores de baixa área. O catalisador 20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ destacou-se pela alta conversão de CO e seletividade para diesel (C_{13-19}), enquanto o catalisador 30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$

mostrou tendência para a formação de hidrocarbonetos de cadeia muito longa (C_{20+}). A comparação com um catalisador comercial ($CoRu/Al_2O_3$) revelou que, embora o catalisador comercial apresentasse maior conversão de CO, o catalisador $15Co/Nb_2O_5-m$ demonstrou potencial competitivo, especialmente considerando a ausência de promotores metálicos nobres.

Em resumo, este estudo evidenciou que a modificação do suporte de nióbia para alta área superficial e a otimização da carga de cobalto são estratégias eficazes para melhorar o desempenho catalítico na SFT. A interação metal-suporte, a dispersão do cobalto e a estrutura mesoporosa do suporte desempenham papéis cruciais na atividade e seletividade dos catalisadores. Trabalhos futuros podem explorar a adição de promotores metálicos mais acessíveis (como K, Mn ou Cu) e ajustes no processo de síntese para otimizar ainda mais o desempenho desses catalisadores, visando aplicações industriais em larga escala.

CAPÍTULO 5 ESTUDO DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

1. INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) desempenha um papel central no processo de gás para líquido (GTL), convertendo gás de síntese derivado do gás natural em diesel limpo e ecologicamente correto, com baixo teor de enxofre e compostos aromáticos. Este processo é altamente complexo e envolve a polimerização catalisada na superfície, utilizando monômeros CHx formados pela hidrogenação de CO adsorvido, resultando na produção de hidrocarbonetos com ampla variação de tamanho de cadeia e funcionalidade (Buthelezi et al., 2024; Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Mitchenko et al., 2024; Wentrup et al., 2022).

Metais de transição, como Co, Fe e Ru, destacam-se como catalisadores devido à sua alta atividade. O cobalto, em particular, é considerado o mais eficiente para a síntese de hidrocarbonetos de cadeia longa a partir do gás de síntese, devido à sua alta atividade por peso de metal, elevada seletividade para parafinas lineares, estabilidade frente à desativação pela água (subproduto do processo), baixa atividade de deslocamento água-gás e custo inferior em relação a metais nobres como Ru, Re e Pt (Khodakov et al., 2007; Mahmoudi et al., 2017; Rogachuk & Okolie, 2024; Wentrup et al., 2022).

A distribuição de produtos na SFT é influenciada por diversos fatores, incluindo condições operacionais, como temperatura e pressão, tipo de suporte, configuração do reator e características do catalisador (Dry, 2002, 2008). Dentre esses, o método de preparação dos catalisadores é um fator determinante, pois afeta as propriedades físicas e químicas do material final, influenciando diretamente o tamanho das partículas, a área superficial e, consequentemente, a atividade e seletividade dos produtos obtidos na SFT (Arsalanfar et al., 2013; Buthelezi et al., 2024).

Estudos prévios exploraram diferentes métodos de síntese de catalisadores. Arsalanfar et al., 2013, Arsalanfar et al. (2013) avaliaram três métodos – coprecipitação, sol-gel e impregnação (úmida e a seco) – para preparar catalisadores Fe-Co-Mn suportados em MgO, testados na SFT a 300 °C, 1 bar e H₂/CO = 2:1. Os resultados indicaram que o método de coprecipitação proporcionou o melhor desempenho catalítico, seguido por sol-gel, impregnação a seco e impregnação úmida. Além disso, foi observado que o método de preparação influencia

significativamente as taxas de reação de superfície, com maior taxa de formação de hidrocarbonetos para catalisadores coprecipitados (Arsalanfar et al., 2013).

De forma similar, Mai et al. (2015) investigaram o efeito de dois métodos de preparação (coprecipitação e impregnação úmida) em catalisadores 100Fe/4Cu/4K/6Zn aplicados na SFT. Os resultados mostraram que o catalisador coprecipitado promovido por Zn apresentou maior grau de redução e carburação, resultando em maior conversão de CO e seletividade para hidrocarbonetos C₅₊ em comparação com o catalisador impregnado (Mai et al., 2015).

Embora esses estudos tenham comparado diferentes métodos de preparação, a presente tese busca avaliar o impacto dessas técnicas em catalisadores suportados em nióbia de alta área, um óxido redutível suscetível aos efeitos de interação metal-suporte forte (SMSI). A nióbia, devido às suas propriedades únicas, é explorada como suporte para otimizar a produção de hidrocarbonetos na SFT.

Neste trabalho, dois métodos foram escolhidos: a impregnação via úmida, amplamente utilizada na síntese de catalisadores (Khodakov et al., 2007) e a precipitação homogênea, destacada como eficiente na preparação de catalisadores para SFT (Arsalanfar et al., 2013; Buthelezi et al., 2024; Dry, 1991).

Na síntese por impregnação via úmida, uma solução de nitrato de cobalto foi colocada em contato com o suporte, preenchendo completamente os poros sem excesso de líquido. Para a precipitação homogênea, foi utilizada uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) como agente precipitante, seguindo um método adaptado da literatura.

Ambos os catalisadores foram caracterizados sob as mesmas condições e testados na SFT, permitindo uma análise comparativa do impacto dos métodos de preparação na atividade catalítica e na distribuição de produtos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos catalisadores: Via úmida

Materiais utilizados (químicos):

- Água deionizada;
- Nitrato de cobalto (II) hexahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) e
- Nb_2O_5 -m sinterizado pelo método hidrotérmico nesta tese

Foi preparado um catalisador contendo 20% (em peso) de cobalto. Para isso, uma quantidade apropriada de nitrato de cobalto (II) hexahidratado foi diluída em água deionizada, na proporção 3:1 (Solução A), e agitada com o auxílio de um agitador magnético por 10 minutos. Em paralelo, uma quantidade adequada de nióbia de alta área, sintetizada nesta tese, foi diluída em água deionizada na proporção 5:1 (Solução B) e aquecida a 30 °C sob agitação por 10 minutos.

Posteriormente, a Solução A foi adicionada gota a gota na Solução B, sob agitação vigorosa, durante 10 minutos. A mistura resultante, de coloração lilás, foi aquecida até 80 °C sob agitação contínua, até a completa evaporação da água. O material obtido foi seco em uma estufa a 100 °C por 12 horas (overnight) e, em seguida, calcinado em um forno mufla, com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, por 4 horas, sob fluxo de ar. O pó resultante, de coloração preta acinzentada, foi peneirado em uma malha de 200 mesh e denominado $20\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5\text{m-VU}$.

2.2. Preparação dos catalisadores: Precipitação Homogênea

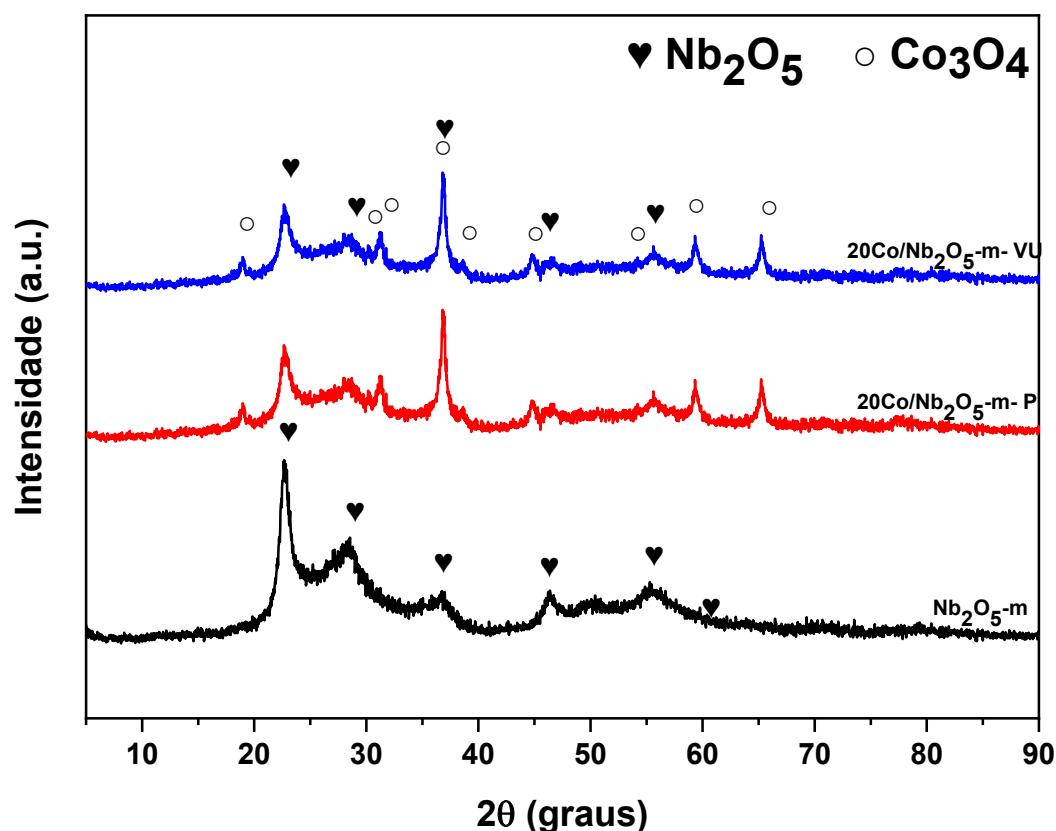
O procedimento para preparação deste catalisador seguiu o procedimento descrito no item 2.1.1. Síntese dos catalisadores de cobalto contida no Capítulo 4. Estudo de catalisadores de Cobalto suportados em nióbia de alta área na síntese de Fischer-Tropsch.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Propriedades físico-químicas dos catalisadores

A Figura 37 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) dos catalisadores de cobalto suportados em nióbia de alta área preparados por diferentes métodos: via úmida (VU) e precipitação (P).

FIGURA 37. Padrões de DRX para os catalisadores frescos de alta área preparados por 2 métodos diferentes



Os picos associados à fase Nb₂O₅-m são evidentes nos três difratogramas, indicando que a estrutura cristalina da nióbia foi preservada após a impregnação do cobalto, independentemente do método de síntese.

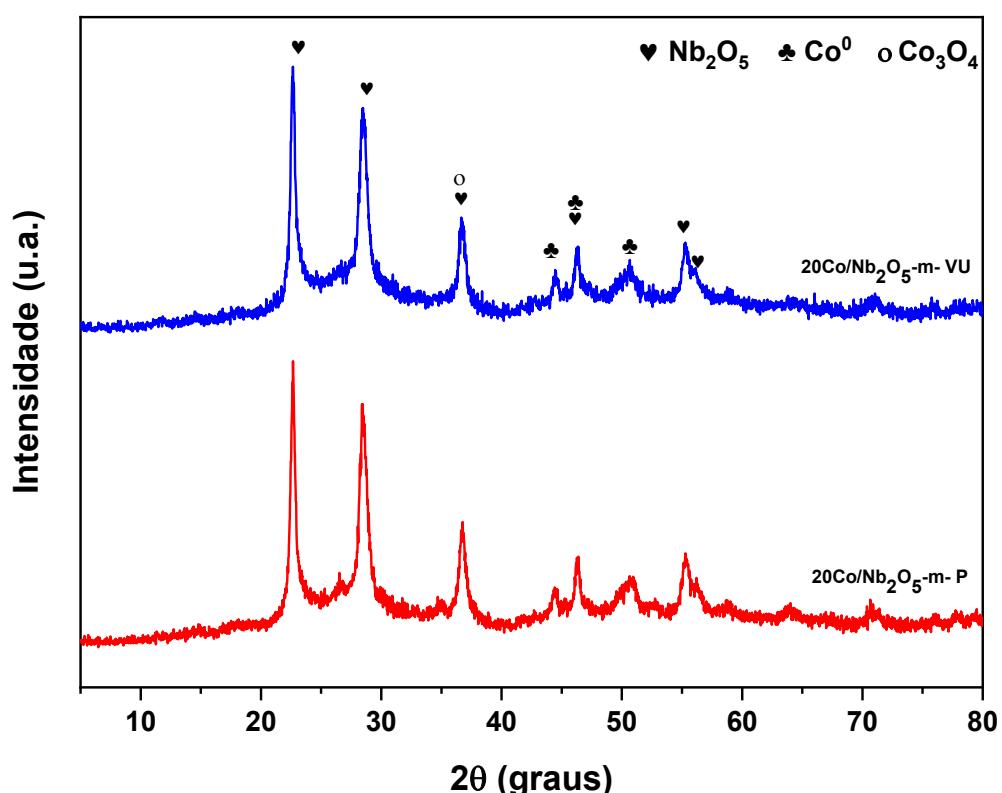
Os picos característicos da fase Co₃O₄ são visíveis nos difratogramas dos ambos os catalisadores em 2θ iguais a 18°, 30°, 31°, 36°, 38°, 44°, 52°, 59° e 65° (ICSD nº 069366). A intensidade dos picos pode estar relacionada à dispersão do cobalto sobre o suporte, que pode variar com o método de preparo.

No difratograma do catalisador preparado pela via úmida (VU), os picos de Co_3O_4 parecem mais definidos e intensos, sugerindo maior cristalização ou menor dispersão do óxido de cobalto sobre a superfície do suporte. Já no catalisador preparado por precipitação (P), os picos de Co_3O_4 são mais suaves, possivelmente indicando melhor dispersão do cobalto no suporte ou a formação de partículas menores. Contudo, para avaliar afundo a dispersão de cobalto no suporte uma técnica de TPD seria adequada para fornecer informações sobre a quantidade de cobalto exposto na superfície e a força de interação entre o cobalto e o suporte.

É importante destacar que a presença de fases cristalinas distintas pode impactar a atividade catalítica na SFT. Em geral, uma melhor dispersão do cobalto no suporte (como parece ser o caso do catalisador por precipitação) favorece maior área ativa, o que pode melhorar a eficiência catalítica.

A Figura 38, apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de cobalto suportados em Nb_2O_5 -m após a etapa de redução em H_2 ultrapuro.

FIGURA 38. Padrões de DRX para os catalisadores reduzidos e passivados de alta área preparados por 2 métodos diferentes



São observados picos característicos de Co^0 nos ângulos de 44° , 46° e 50° (ICSD nº 41093 e 36675) evidenciando que o cobalto foi reduzido da fase oxidada (Co_3O_4) para a fase metálica.

É possível observar picos característicos da fase Co_3O_4 (2θ igual a 36°), sugerindo que a redução não foi completa, possivelmente devido ao efeito SMSI, e consequentemente o difícil acesso do H_2 a algumas partículas de Co^{2+} no suporte.

O pico em 2θ igual a 44° , corresponde ao plano principal do cobalto metálico, que foi utilizado para o cálculo do tamanho das partículas de Co^0 presentes na Tabela 15.

O catalisador preparado via úmida (VU), apresentou os picos de Co^0 com maior intensidade, sugerindo uma maior quantidade de cobalto reduzido para a fase metálica. Também foi possível observar que as fases de Co_3O_4 é levemente mais evidente no catalisador preparado pela via úmida em comparação ao catalisador preparado por precipitação.

No catalisador preparado por precipitação, os picos de Co^0 são menos intensos, mas mais largos com formação de partículas metálicas menores, confirmados pelo cálculo de tamanho de partículas pela Equação de Scherrer (Tabela 15).

A redução parece ser mais eficiente, no catalisador preparado pela precipitação, pois é possível observar picos relacionados a Co_3O_4 com menor intensidade, indicando que a acessibilidade do gás redutor foi favorecida nesse método.

A Tabela 15 apresenta as propriedades estruturais dos catalisadores de cobalto suportados em nióbia, preparados por diferentes métodos. As amostras foram caracterizadas em estado fresco e após redução *in situ* com H_2 .

TABELA 15. Propriedades estruturais dos catalisadores preparados por diferentes métodos frescos e reduzidos *in situ* com H_2

Amostra	^a d Co_3O_4 (nm)	^b d Co^0 (nm)	^c Metal (% m/m)	^d W (nm)	^e a ₀ (nm)
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-P	24	26	21	10	14
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-VU	25	28	19	10	14

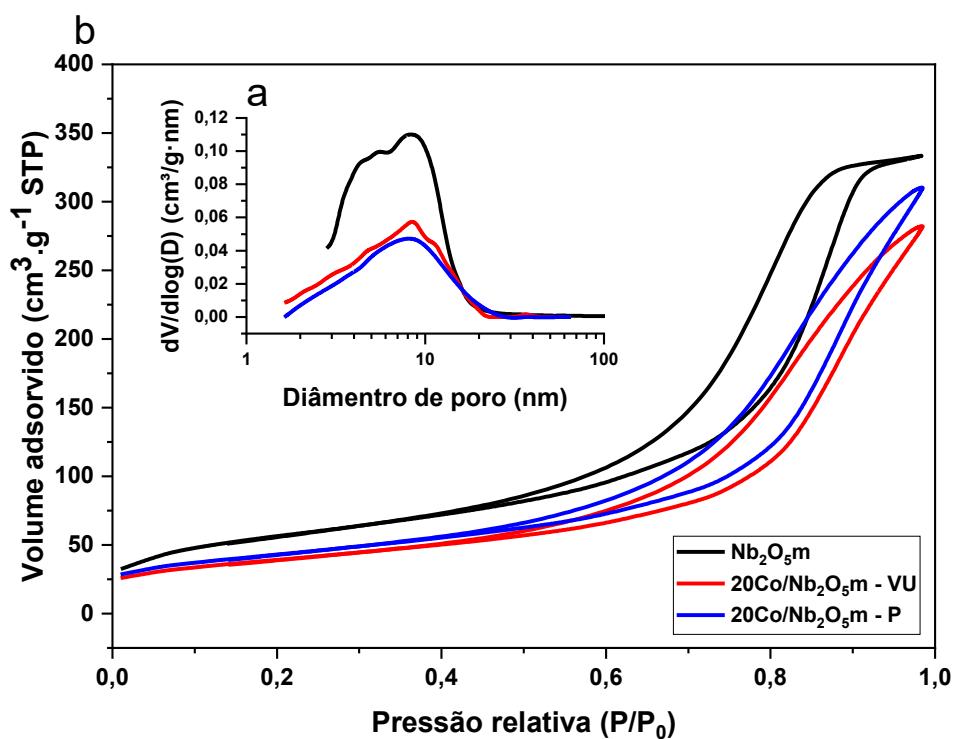
a Tamanho do cristalito de $\alpha\text{-Co}_3\text{O}_4$, b Tamanho do cristalito de $\alpha\text{-Co}^0$, c Percentagem em massa/massa de Co nos catalisadores obtidos na análise de Fluorescência de Raios-X, d diâmetro de poros, e parâmetro de célula unitária

O tamanho dos cristalitos de óxido de cobalto (Co_3O_4) é semelhante entre as duas amostras, com valores de 24 nm (método precipitação) e 25 nm (método via úmida). Após a redução, os cristalitos de cobalto metálico (Co^0) apresentam um pequeno aumento de tamanho em ambas as amostras, com 26 nm para o método P e 28 nm para o método VU.

Essa diferença pode ser atribuída à sinterização dos cristalitos durante o processo de redução, sendo ligeiramente mais forte no método VU. Isso sugere que o método VU pode promover uma menor estabilidade térmica dos cristalitos de cobalto durante a redução.

A Figura 39 ilustra as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de tamanho de poros para o suporte e os dois catalisadores de cobalto. As isotermas exibem características típicas de materiais mesoporosos (tipo IV segundo a IUPAC), com um aumento significativo no volume adsorvido em pressões relativas altas ($P/P_0 > 0,8$), indicando a presença de mesoporos. Esse comportamento é típico de materiais porosos com estruturas organizadas e mesoporosas.

FIGURA 39. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros BJH dos catalisadores calcinados



Após a impregnação de cobalto, o catalisador 20Co/Nb₂O₅m-P apresentou uma redução moderada no volume adsorvido. Isso sugere um preenchimento parcial dos poros do suporte pelo cobalto, sem comprometer significativamente a acessibilidade da superfície porosa.

Já para o catalisador 20Co/Nb₂O₅m-VU, foi observado o menor volume adsorvido, indicando que, após a impregnação de cobalto, esse catalisador apresentou um maior bloqueio dos poros em comparação com o catalisador preparado por precipitação. Contudo, essa redução no volume adsorvido em altas pressões é mínima e, considerando que essa técnica fornece uma análise semi-qualitativa, uma análise de temperatura programada de dessorção (TPD) poderia explicar melhor a dispersão do metal ativo e, consequentemente, a interação entre o cobalto e o suporte, além de fornecer informações adicionais sobre a acessibilidade dos sítios catalíticos.

TABELA 16. Propriedades texturais dos catalisadores frescos calcinados

Amostra	^a S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	^b S _{meso} (m ² ·g ⁻¹)	^c V (cm ³ ·g ⁻¹)	^d D (nm)
Nb ₂ O ₅ -m	195	193	0,5	8
20Co/Nb ₂ O ₅ -m P	129	121	0,3	7
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-VU	135	120	0,3	7

a Área de superfície específica determinada pelo método BET, b Área mesoporosa, c Volume total de poros, d Diâmetro médio dos poros calculado pelo método BJH.

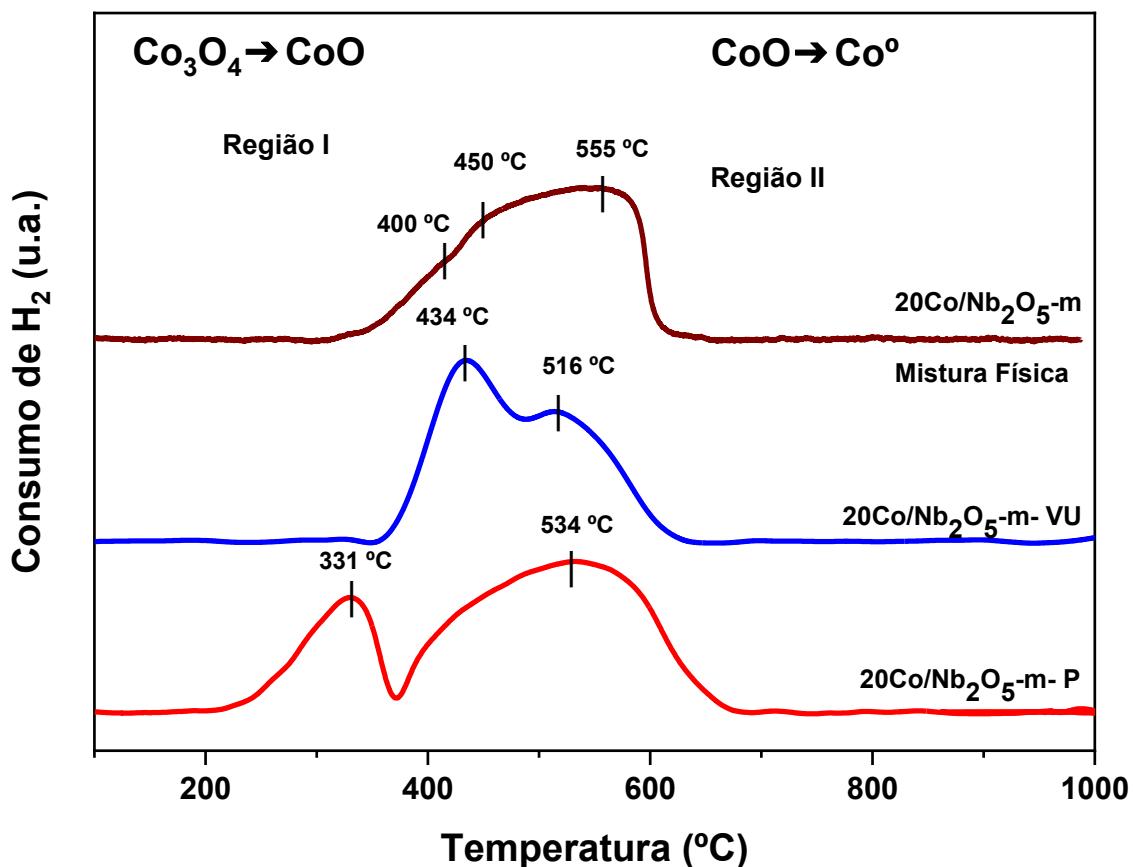
Os resultados apresentados na Figura 40, ilustra o gráfico de TPR-H₂ no qual é demonstrado o perfil de consumo de hidrogênio em função da temperatura para catalisadores preparados por diferentes métodos e mistura física.

O catalisador preparado por via úmida (VU), apresentou picos de redução em temperaturas intermediárias (516 °C e 534 °C).

Já o catalisador preparado por precipitação homogênea (P), apresentou dois picos de redução bem definidos em 331 °C (Co₃O₄ → CoO) e 534 °C (CoO → Co⁰). A redução em temperaturas mais baixas na primeira etapa (331 °C) sugere que o método de precipitação homogênea promoveu uma maior interação entre o cobalto e o suporte de nióbia, tornando o óxido de cobalto mais facilmente redutível.

É sugerido que o método de precipitação homogênea promoveu uma interação satisfatória entre o cobalto e o suporte, que pode ser refletida na redução em temperaturas mais baixas. Isso é vantajoso para uma maior eficiência catalítica. O método de via úmida apresenta resultados intermediários, sugerindo uma dispersão moderada.

FIGURA 40. Perfis TPR-H₂ de catalisadores preparados por diferentes métodos



A Tabela 17 apresenta os resultados referentes ao grau de redução medido por TPR-H₂ das amostras calcinadas preparadas por diferentes métodos.

O consumo de H₂ encontrado no método de precipitação homogênea (P) foi de 3,5 mmol · g⁻¹. Esse valor é ligeiramente superior ao da amostra preparada por via úmida. Isso sugere a boa interação cobalto-suporte, que pode ter levado a uma maior facilidade de redução do cobalto. Já para o catalisador preparado pela via úmida, O consumo de H₂ foi de 3,0 mmol · g⁻¹, indicando uma redução mais eficiente, mas ligeiramente menor em comparação com o catalisador preparado por precipitação homogênea, já que foi obtido um grau de redução menor.

TABELA 17. Grau de redução medido por TPR-H₂ e consumo de H₂ das amostras calcinadas

Amostras	Consumo de H ₂ (mmol · g ⁻¹)	Grau de Redução (DOR) _{total}
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-P	3,5	78%
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-VU	3,0	57%

A Tabela 18, apresenta a razão H₂/Co para as diferentes amostras e regiões de redução. A razão de H₂/Co referência estequiométrica na Região I é 0,3, enquanto na Região II é próxima de 1,0.

TABELA 18. Razão de consumo Hidrogênio e Cobalto obtidos na análise de TPR-H₂

Amostras	Razão (H ₂ /Co)	
	Região I	Região II
^a Co ₃ O ₄	0,3	1,0
^b Co ₃ O ₄	0,3	0,9
^b CoO	-	0,9
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-P	0,2	0,8
20Co/Nb ₂ O ₅ -m-VU	0,2	0,6

^a Estequiométrico; ^b Mistura Física do catalisador 20Co/Nb₂O₅-m

Para ambos os catalisadores, a razão H₂/Co na Região I apresentou valores semelhantes (H₂/Co igual a 0,2), indicando que a redução de Co₃O₄ para CoO ocorreu como esperado. Esses valores são ligeiramente menores do que os apresentados pela relação estequiométrica e pela mistura física dos catalisadores. Contudo, na Região II, o catalisador preparado por precipitação apresentou uma razão H₂/Co próxima de 0,8, enquanto o catalisador preparado por via úmida apresentou valores próximos de 0,6.

Esses resultados sugerem que o catalisador preparado por precipitação teve uma redução mais eficiente, corroborando os valores obtidos para o grau de redução, uma vez que a razão H₂/Co está mais próxima dos valores de referência (estequiométricos e da mistura física). Por outro lado, o catalisador preparado por via úmida apresentou uma razão H₂/Co inferior aos valores de referência, indicando que a interação metal-suporte foi tão intensa que dificultou o

acesso aos sítios ativos do cobalto. Esse comportamento é característico do efeito SMSI (Strong Metal-Support Interaction).

3.2. Performance dos catalisadores na SFT

Os catalisadores sintetizados foram testados na SFT conforme procedimento relatado no item 2.2.7. Teste catalítico unidade de FT, desta tese. Os testes foram realizados em 250 °C, P=20 bar, H₂/Co = 2/1 e GHSV = 900 h⁻¹.

Os resultados apresentados na Figura 41 apresentam a distribuição de hidrocarbonetos e a conversão de CO durante a Síntese de Fischer-Tropsch utilizando os catalisadores preparados pelos métodos de via úmida (VU) e precipitação homogênea (P).

O catalisador 20Co/Nb₂O₅-m-P, preparado por precipitação, apresentou a maior seletividade para hidrocarbonetos na faixa de C₅₋₁₂ (aproximadamente 40%) e C₁₃₋₁₉ (cerca de 20%) e uma baixa produção de CH₄. Esses resultados indicam uma boa eficiência catalítica e alta seletividade para produtos na faixa de combustível.

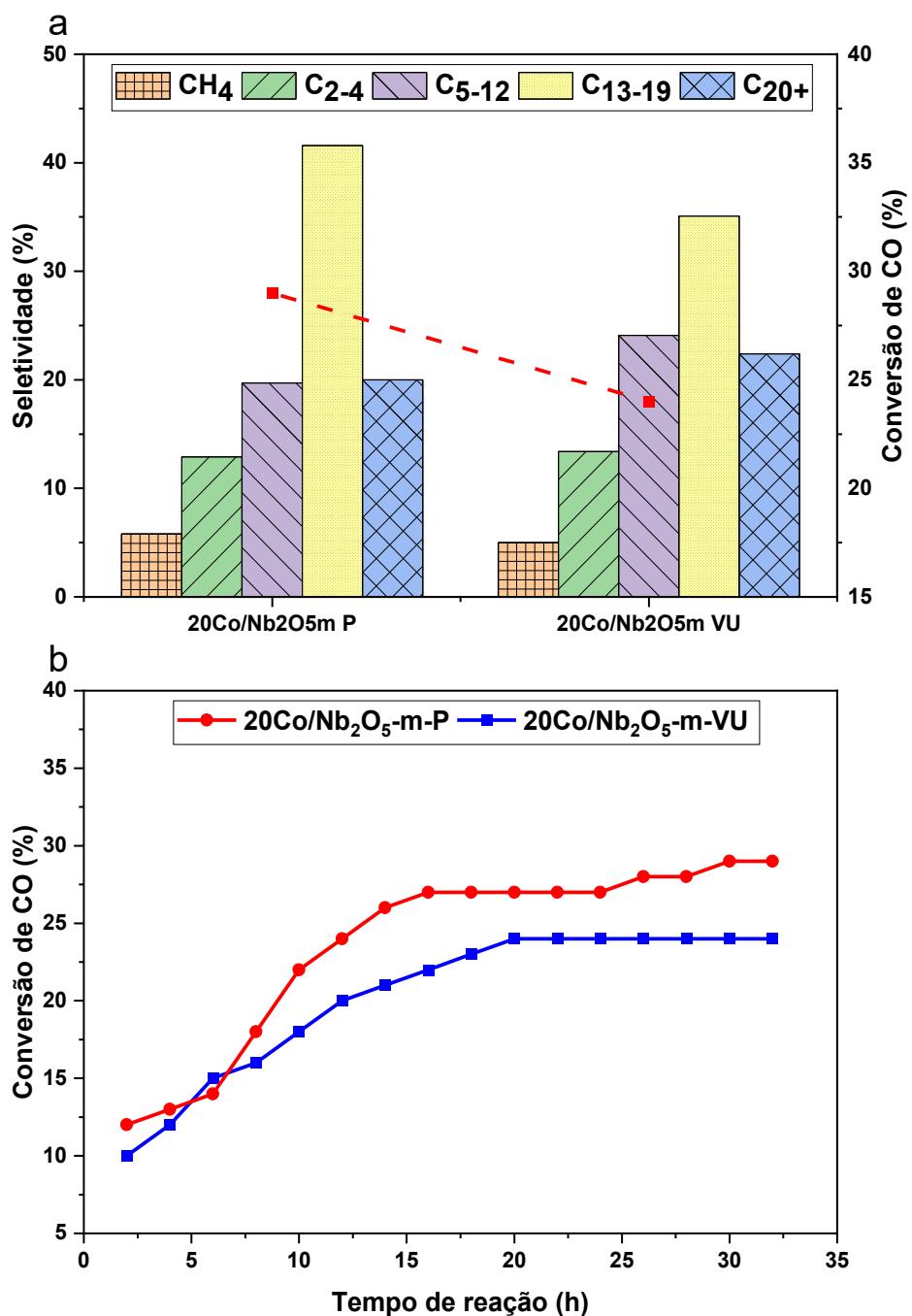
Já o catalisador 20Co/Nb₂O₅-m- VU preparado pela via úmida, apresentou uma menor seletividade par hidrocarbonetos na faixa de C₅₋₁₂ e C₁₃₋₁₉ e uma ligeira maior produção de metano. A redução na produção de hidrocarbonetos de cadeia longa sugere que o efeito da menor quantidades de sítios ativos de cobalto metálico afetou a reação, corroborando os resultados de TPR-H₂ e DRX. A menor quantidades de sítios ativos metálicos disponíveis no catalisador, limita o crescimento das cadeias e aumenta a formação de produtos leves.

Já a Figura 41 (b), apresenta os resultados de conversão de CO em função do tempo de reação. É possível observar que ambos os catalisadores apresentaram um aumento gradual nas primeiras horas de reação, que é atribuído ao período de ativação dos sítios catalíticos e à estabilização das condições da reação.

O catalisador 20Co/Nb₂O₅-m-P, alcançou uma taxa de conversão significativamente maior logo no início da reação, indicando uma ativação mais eficiente e rápida dos sítios ativos de Co⁰, apresentando um comportamento estável ao longo do tempo, alcançando aproximadamente 35% de conversão de CO após cerca de 20 horas e mantendo esse nível. Essa estabilidade indica alta eficiência catalítica.

Por outro lado, o catalisador preparado pela via úmida estabiliza a conversão em torno de 25%, valor consideravelmente inferior ao obtido pelo catalisador preparado por precipitação. Esse comportamento reflete as limitações observadas nos resultados anteriores, como o menor grau de redução e a maior interação metal-suporte (SMSI), que reduzem a acessibilidade aos sítios ativos.

FIGURA 41. Distribuição dos hidrocarbonetos na SFT (a) e conversão de CO (b) do sistema operando à 250 °C e 20 bar



4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste capítulo relatam o desempenho de dois catalisadores preparados por diferentes métodos e aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch (SFT): precipitação homogênea e via úmida.

Foi observado que o catalisador preparado por precipitação homogênea, aparentemente, apresentou a melhor disposição das partículas de metal ativo. Essa combinação favoreceu a redução do Co_3O_4 para Co^0 , permitindo maior acessibilidade aos sítios ativos e, consequentemente, maior eficiência catalítica. Contudo, uma análise adicional, como TPD (Temperature-Programmed Desorption), seria útil para confirmar e aprofundar a análise sobre o efeito de dispersão das partículas de cobalto.

Por outro lado, o catalisador preparado pela via úmida, embora tenha apresentado resultados ligeiramente inferiores em termos de conversão de CO e seletividade para hidrocarbonetos líquidos, demonstrou estabilidade ao longo do tempo. Este método de preparação pode ser mais adequado para processos que demandam menor custo e maior praticidade na preparação. Observou-se que o método via úmida resultou em uma maior interação metal-suporte (fenômeno associado ao efeito SMSI), o que dificultou o processo de redução e limitou o número de sítios ativos disponíveis, impactando a taxa de conversão de CO e a eficiência global.

Nesse sentido, verifica-se que o método de preparação dos catalisadores é um parâmetro crítico que influencia diretamente a dispersão do cobalto, a interação metal-suporte, o grau de redução e, consequentemente, o desempenho catalítico na SFT. A escolha do método mais adequado depende das condições operacionais e dos objetivos específicos do processo. Enquanto o método de precipitação homogênea mostrou-se mais eficiente para aplicações que requerem alta conversão de CO e seletividade para frações líquidas na faixa de combustíveis, o método via úmida pode ser mais vantajoso em contextos que priorizam simplicidade e custo-benefício.

Assim, a otimização dos métodos de preparo é essencial para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e ajustados às necessidades das aplicações industriais.

CONSIDERAÇÕES FINAIS DA TESE

A partir dos resultados obtidos nesta tese e das implicações discutidas, é possível perceber que, para desenvolver tecnologias mais eficientes e sustentáveis na produção de combustíveis e produtos químicos, o foco deve estar em:

Otimização dos catalisadores: A utilização de catalisadores que favoreçam a difusão eficiente e a preservação da estrutura ativa, é essencial para aumentar a eficiência catalítica e minimizar subprodutos indesejáveis.

Controle preciso da temperatura: O controle da temperatura em reações tanto da SFT e hidroisomerização deve ser cuidadosamente ajustado para equilibrar a conversão com a seletividade para os produtos desejados, garantindo alta eficiência sem a formação excessiva de produtos secundários que possam comprometer a sustentabilidade do processo.

Tecnologias de recuperação de produtos: O desenvolvimento de tecnologias para separação e recuperação de produtos, como a separação de compostos aromáticos ou a remoção eficiente de produtos de cadeia curta, pode aumentar a eficiência global do processo e melhorar a qualidade dos produtos finais.

Sustentabilidade: O uso de temperaturas moderadas, catalisadores mais eficientes e recuperação de energia nos processos industriais pode reduzir os impactos ambientais, tornando a SFT e o hidroprocessamento uma opção mais sustentável para a produção de combustíveis e produtos químicos, alinhando-se às exigências da indústria verde e à transição para uma economia de baixo carbono.

Em suma, a otimização do processo da SFT e a inovação no uso de catalisadores eficientes são cruciais para desenvolver tecnologias sustentáveis e garantir a produção de combustíveis e produtos químicos com maior eficiência energética, seletividade e menor impacto ambiental, alinhando-se às necessidades da indústria moderna e aos desafios de sustentabilidade.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos e nas tendências observadas, diversas direções podem ser seguidas para a evolução da pesquisa na área de síntese de catalisadores mesoporosos, particularmente os baseados em nióbia, e no aprimoramento das reações de síntese de Fischer-Tropsch (SFT). As sugestões a seguir visam explorar novas abordagens e otimizar os processos estudados, com foco no aumento da eficiência catalítica e na sustentabilidade dos processos.

- a) Avaliação de diferentes temperaturas de cristalização para a Síntese de Nióbia Mesoporosa: A temperatura de cristalização é um parâmetro fundamental na formação da estrutura mesoporosa da nióbia. Sugerimos investigar temperaturas de cristalização alternativas, como 190 °C e 200 °C, para verificar como essas condições influenciam a formação da fase ativa e a área superficial do material. Essas variações podem afetar a tamanho de poros, a distribuição do volume de poros e a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos, permitindo a otimização do material para diferentes aplicações catalíticas, como a conversão de gases sintéticos.
- b) Uso de diferenciadores de estrutura como o CTMABr: A introdução de diferenciadores de estrutura como o CTMABr (brometo de cetiltrimetilâmônio) pode ser explorada em estudos futuros para avaliar como ele afeta a formação de estruturas mesoporosas mais ordenadas e com maior estabilidade térmica. O controle preciso da morfologia do catalisador pode melhorar a difusão dos reagentes e aumentar a atividade catalítica. A comparação do desempenho de nióbia mesoporosa com diferentes direcionadores de estrutura também pode revelar qual composto oferece a melhor eficiência e seletividade nas reações de conversão de hidrocarbonetos ou em processos de síntese de Fischer-Tropsch.
- c) Adição de promotores nos catalisadores de nióbia mesoporosa: O uso de promotores é uma abordagem interessante para aumentar a atividade catalítica e a estabilidade dos catalisadores. A adição de metais como Ru, K, Cu e Mn pode ser investigada para entender como esses elementos influenciam a distribuição de produtos na reação de FT, além de melhorar a resistência a desativação do catalisador. Cada metal pode agir de forma diferente, promovendo reações específicas, como a hidrogenação, a desoxigenação ou o aumento da seletividade para produtos desejados. Testar esses promotores pode fornecer uma compreensão mais detalhada de como otimizar o catalisador de nióbia mesoporosa para diferentes reações.

d) Testar o Ferro como Fase Ativa: O ferro é um metal tradicionalmente usado em catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch e pode ser uma alternativa promissora para substituir metais preciosos em processos catalíticos. A adição de ferro como fase ativa em catalisadores de nióbia mesoporosa poderia ser explorada para avaliar sua eficácia em comparação com metais mais caros, como o platina ou o rênio. O ferro, com seu custo relativamente baixo, pode oferecer uma alternativa mais sustentável e acessível para a produção de combustíveis sintéticos e produtos químicos a partir de fontes de gás de síntese.

e) Reação de FT com gás de síntese contendo CO₂: O uso de gás de síntese contendo CO₂ na reação de síntese de Fischer-Tropsch representa uma fronteira promissora para a captura e utilização de carbono. A presença de CO₂ pode alterar o equilíbrio da reação, influenciar a seletividade de produtos e promover a fixação de carbono de forma mais eficiente. Testar os catalisadores de nióbia mesoporosa, com ou sem promotores, em um ambiente de gás de síntese com CO₂ pode revelar novos insights sobre o impacto do CO₂ na eficiência da reação de FT e na sustentabilidade do processo, além de contribuir para a redução das emissões de CO₂ na indústria de transformação de hidrocarbonetos.

Em resumo, os trabalhos futuros podem se concentrar na otimização dos catalisadores de nióbia mesoporosa por meio de ajustes na síntese, modificação com promotores, e testes com gás de síntese contendo CO₂, proporcionando avanços tanto na eficiência catalítica quanto na sustentabilidade do processo de Fischer-Tropsch. Essas abordagens oferecem oportunidades para melhorar a seletividade, atividade e estabilidade dos catalisadores, alinhando-se com os objetivos de tecnologias mais eficientes e ecológicas para a produção de combustíveis e produtos químicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ail, S. S., & Dasappa, S. (2016). Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 267–286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>
- Albuquerque, J. S., Costa, F. O., & Barbosa, B. V. S. (2019). Fischer–Tropsch Synthesis: Analysis of Products by Anderson–Schulz–Flory Distribution Using Promoted Cobalt Catalyst. *Catalysis Letters*, 149(3), 831–839. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02655-4>
- Anderson, R. B. (1984). R.B. Anderson, The Fischer-Tropsch synthesis, New York Acad. Press. . *New York Acad. Press*.
- Arsalanfar, M., Mirzaei, A. A., & Bozorgzadeh, H. R. (2013). Effect of preparation method on catalytic performance, structure and surface reaction rates of MgO supported Fe–Co–Mn catalyst for CO hydrogenation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 478–487. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.08.030>
- Athariboroujeny, M., Raub, A., Iablokov, V., Chenakin, S., Kovarik, L., & Kruse, N. (2019). Competing Mechanisms in CO Hydrogenation over Co-MnO_x Catalysts. *ACS Catalysis*, 9(6), 5603–5612. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00967>
- Aurud, P., Srifa, A., Koo-Amornpattana, W., Assabumrungrat, S., Wongsakulphasatch, S., Fukuhara, C., & Ratchahat, S. (2024). The improvement of heat transfer using Co/SiO₂ spiral structured catalyst for green diesel production by Fischer–Tropsch synthesis. *Scientific Reports*, 14(1), 19782. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-70503-6>
- Awani, K., Hanak, D., Kumar, V., & Nabavi, S. A. (2024). Techno-economic assessment of decarbonization pathways for a gas to liquid facility: A review. *Journal of CO₂ Utilization*, 90, 102994. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2024.102994>
- B. M. Gatehouse and A. D. Wadsley. (1964). The crystal structure of the high temperature form of niobium pentoxide. *Acta Crystallographica*, 17, 1545–1554.
- Baade, G., Friedland, J., Ray, K., & Güttel, R. (2024). CO₂ hydrogenation on ruthenium: comparative study of catalyst supports. *RSC Sustainability*, 2(12), 3826–3834. <https://doi.org/10.1039/D4SU00469H>
- Balonek, C. M., Lillebø, A. H., Rane, S., Rytter, E., Schmidt, L. D., & Holmen, A. (2010). Effect of Alkali Metal Impurities on Co–Re Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis from Biomass-Derived Syngas. *Catalysis Letters*, 138(1–2), 8–13. <https://doi.org/10.1007/s10562-010-0366-4>
- Barrios, A. J., Gu, B., Luo, Y., Peron, D. V., Chernavskii, Petr. A., Virginie, M., Wojcieszak, R., Thybaut, J. W., Ordomsky, V. V., & Khodakov, A. Y. (2020). Identification of efficient promoters and selectivity trends in high temperature Fischer-Tropsch synthesis over

supported iron catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 273, 119028. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119028>

Bartholomew, C. H., & Reuel, R. C. (1985). Cobalt-support interactions: their effects on adsorption and carbon monoxide hydrogenation activity and selectivity properties. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 24(1), 56–61. <https://doi.org/10.1021/i300017a011>

Basha, O. M., Sehabiague, L., Abdel-Wahab, A., & Morsi, B. I. (2015). Fischer–Tropsch Synthesis in Slurry Bubble Column Reactors: Experimental Investigations and Modeling – A Review. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 13(3), 201–288. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0146>

Becker, H., Güttel, R., & Turek, T. (2019). Performance of diffusion-optimised Fischer–Tropsch catalyst layers in microchannel reactors at integral operation. *Catalysis Science & Technology*, 9(9), 2180–2195. <https://doi.org/10.1039/C9CY00457B>

Bobadilla, L. F., Egaña, A., Castillo, R., Romero-Sarria, F., Centeno, M. A., Sanz, O., Montes, M., & Odriozola, J. A. (2022). Understanding the promotional effect of Pt/CeO₂ in cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis using operando infrared spectroscopy at moderated pressures. *Fuel*, 312, 122964. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122964>

Borg, O., Dietzel, P., Spjelkavik, A., Tveten, E., Walmsley, J., Diplas, S., Eri, S., Hollmen, A., & Rytter, E. (2008). Fischer–Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution. *Journal of Catalysis*, 259(2), 161–164. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.08.017>

Brayner, R., & Bozon-Verduraz, F. (2003). Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(7), 1457–1466. <https://doi.org/10.1039/b210055j>

Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>

Bukur, D. B., Todic, B., & Elbashir, N. (2016). Role of water-gas-shift reaction in Fischer–Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. *Catalysis Today*, 275, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.005>

Busca, G., Spennati, E., Riani, P., & Garbarino, G. (2024). Mechanistic and Compositional Aspects of Industrial Catalysts for Selective CO₂ Hydrogenation Processes. *Catalysts*, 14(2), 95. <https://doi.org/10.3390/catal14020095>

Buthelezi, A. S., Tucker, Chelsea. L., Heeres, H. J., Shozi, M. L., van de Bovenkamp, H. H., & Ntola, P. (2024). Fischer-tropsch synthesis using promoted, unsupported, supported, bimetallic and spray-dried iron catalysts: A review. *Results in Chemistry*, 9, 101623. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2024.101623>

- Cai, J., Jiang, F., & Liu, X. (2017). Exploring pretreatment effects in Co/SiO₂ Fischer-Tropsch catalysts: Different oxidizing gases applied to oxidation-reduction process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 210, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.036>
- Campbell, C. T. (2013). The Energetics of Supported Metal Nanoparticles: Relationships to Sintering Rates and Catalytic Activity. *Accounts of Chemical Research*, 46(8), 1712–1719. <https://doi.org/10.1021/ar3003514>
- Campbell, C. T., Parker, S. C., & Starr, D. E. (2002). The Effect of Size-Dependent Nanoparticle Energetics on Catalyst Sintering. *Science*, 298(5594), 811–814. <https://doi.org/10.1126/science.1075094>
- Chebanenko, M. I., Popkov, V. I., Schröettner, H., Sushnikova, A. A., Rempel, A. A., & Valeeva, A. A. (2022). Sorption-photocatalytic performance of NbO_x nanocrystals synthesized via heat-stimulated oxidation of niobium carbide. *Applied Surface Science*, 582, 152422. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152422>
- Chen, X., Yu, T., Fan, X., Zhang, H., Li, Z., Ye, J., & Zou, Z. (2007). Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. *Applied Surface Science*, 253(20), 8500–8506. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.04.035>
- Chen, Y., Wei, J., Duyar, M. S., Ordomsky, V. V., Khodakov, A. Y., & Liu, J. (2021). Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Chemical Society Reviews*, 50(4), 2337–2366. <https://doi.org/10.1039/D0CS00905A>
- Cheng, Y., Lin, J., Wu, T., Wang, H., Xie, S., Pei, Y., Yan, S., Qiao, M., & Zong, B. (2017). Mg and K dual-decorated Fe-on-reduced graphene oxide for selective catalyzing CO hydrogenation to light olefins with mitigated CO₂ emission and enhanced activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 204, 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.058>
- Cheng, Y., Qiao, M., & Zong, B. (2017). Fischer–Tropsch Synthesis. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies* (pp. 403–410). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10107-1>
- Ciobăcă, I. M., Kramer, G. J., Ge, Q., Neurock, M., & van Santen, R. A. (2002). Mechanisms for Chain Growth in Fischer–Tropsch Synthesis over Ru(0001). *Journal of Catalysis*, 212(2), 136–144. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3742>
- Cui, X., Gao, P., Li, S., Yang, C., Liu, Z., Wang, H., Zhong, L., & Sun, Y. (2019). Selective Production of Aromatics Directly from Carbon Dioxide Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 9(5), 3866–3876. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00640>
- Dai, H., & Dai, H. (2022). Green hydrogen production based on the co-combustion of wood biomass and porous media. *Applied Energy*, 324, 119779. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2022.119779>

- Davis, B. H. (2001). Fischer–Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Processing Technology*, 71(1–3), 157–166. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(01\)00144-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00144-8)
- Davis, B. H. (2007). Fischer–Tropsch Synthesis: Comparison of Performances of Iron and Cobalt Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(26), 8938–8945. <https://doi.org/10.1021/ie0712434>
- Davis, B. H. (2009). Fischer–Tropsch Synthesis: Reaction mechanisms for iron catalysts. *Catalysis Today*, 141(1–2), 25–33. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.005>
- Davis, S. J., Lewis, N. S., Shaner, M., Aggarwal, S., Arent, D., Azevedo, I. L., Benson, S. M., Bradley, T., Brouwer, J., Chiang, Y.-M., Clack, C. T. M., Cohen, A., Doig, S., Edmonds, J., Fennell, P., Field, C. B., Hannegan, B., Hodge, B.-M., Hoffert, M. I., ... Caldeira, K. (2018). Net-zero emissions energy systems. *Science*, 360(6396). <https://doi.org/10.1126/science.aas9793>
- de Oliveira, D. C., Lora, E. E. S., Venturini, O. J., Maya, D. M. Y., & Garcia-Pérez, M. (2023). Gas cleaning systems for integrating biomass gasification with Fischer–Tropsch synthesis - A review of impurity removal processes and their sequences. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 172, 113047. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113047>
- de Sá da Silva, D. P., de Melo Silva, D. C., Ribeiro, T. R. S., Solano, J. R. S., Barros da Silva, B. J., Altino, S. A., & da Silva, A. O. S. (2022). Mesoporous aluminas synthesis using carboxylic acids to enhance performance in CO₂ adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(6), 108928. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108928>
- den Otter, J. H., & de Jong, K. P. (2014). Highly Selective and Active Niobia-Supported Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. *Topics in Catalysis*, 57(6–9), 445–450. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0200-5>
- den Otter, J. H., Nijveld, S. R., & de Jong, K. P. (2016). Synergistic Promotion of Co/SiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts by Niobia and Platinum. *ACS Catalysis*, 6(3), 1616–1623. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02418>
- den Otter, J. H., Yoshida, H., Ledesma, C., Chen, D., & de Jong, K. P. (2016). On the superior activity and selectivity of PtCo/Nb₂O₅ Fischer Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, 340, 270–275. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.05.025>
- Dietrich, S., Nieß, S., Rönsch, S., & Kraume, M. (2022). Synthesis of Light Hydrocarbons from Biogas and Hydrogen: Investigation of a Fe-Mn-K/MgO Catalyst. *Chemical Engineering & Technology*, 45(4), 768–768. <https://doi.org/10.1002/ceat.202270405>
- Ding, S., Wang, R., Zhang, P., Kang, B., Zhang, D., Zhang, Z., & Qiu, S. (2018). Synthesis and Visible-light Photocatalytic Performance of C-doped Nb₂O₅ with High Surface Area. *Chemical Research in Chinese Universities*, 34(2), 274–278. <https://doi.org/10.1007/s40242-018-7260-9>

- Dry, M. E. (1991). Fischer-Tropsch synthesis over iron catalysts. *Catalysis Letters*, 7(1–4), 241–251. <https://doi.org/10.1007/BF00764506>
- Dry, M. E. (2002). The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. *Catalysis Today*, 71(3–4), 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
- Dry, M. E. (2004a). *FT catalysts* (pp. 533–600). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80464-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80464-6)
- Dry, M. E. (2004b). *FT catalysts* (pp. 533–600). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(04\)80464-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(04)80464-6)
- Dry, M. E. (2004c). Present and future applications of the Fischer–Tropsch process. *Applied Catalysis A: General*, 276(1–2), 1–3. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.014>
- Dry, M. E. (2008). The Fischer-Tropsch Synthesis Processes. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9783527610044.hetcat0150>
- Farmer, J. A., & Campbell, C. T. (2010). Ceria Maintains Smaller Metal Catalyst Particles by Strong Metal-Support Bonding. *Science*, 329(5994), 933–936. <https://doi.org/10.1126/science.1191778>
- Flory, P. J. (1936). Molecular size distribution in linear condensation polymers, J. Americ. Chem. Soc. 58 . *J. Americ. Chem. Soc.* 58 , 1877–1885.
- Fogler, H. S. (2014). *Cálculo de Reatores: o Essencial da Engenharia das Reações Químicas* (LTC, Ed.; 1^a Edition). May, 14 2014.
- Frydman, A., Soares, R. R., & Schmal, M. (1993). *High Selectivity of Diesel Fraction in Fischer-Tropsch Synthesis with Co/Nb₂O₅* (pp. 2797–2800). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)64408-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)64408-0)
- Furukawa, S., Ohno, Y., Shishido, T., Teramura, K., & Tanaka, T. (2011). Selective Amine Oxidation Using Nb₂O₅ Photocatalyst and O₂. *ACS Catalysis*, 1(10), 1150–1153. <https://doi.org/10.1021/cs200318n>
- Gahtori, J., Singh, G., Tucker, C. L., van Steen, E., Biradar, A. V., & Bordoloi, A. (2022). Insights into promoter-enhanced aqueous phase CO hydrogenation over Co@TiO₂ mesoporous nanocomposites. *Fuel*, 310, 122402. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122402>
- Gallo, J. M. R., Bisio, C., Marchese, L., & Pastore, H. O. (2011). One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 145(1–3), 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.05.005>

- Gholami, Z., Gholami, F., Tišler, Z., Hubáček, J., Tomas, M., Bačiak, M., & Vakili, M. (2022). Production of Light Olefins via Fischer-Tropsch Process Using Iron-Based Catalysts: A Review. *Catalysts*, 12(2), 174. <https://doi.org/10.3390/catal12020174>
- Gholami, Z., Tišler, Z., & Rubáš, V. (2021). Recent advances in Fischer-Tropsch synthesis using cobalt-based catalysts: a review on supports, promoters, and reactors. *Catalysis Reviews*, 63(3), 512–595. <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1762367>
- Gholami, Z., Tišler, Z., Velvarská, R., & Kocík, J. (2020). CoMn Catalysts Derived from Hydrotalcite-Like Precursors for Direct Conversion of Syngas to Fuel Range Hydrocarbons. *Catalysts*, 10(8), 813. <https://doi.org/10.3390/catal10080813>
- Gnanamani, M. K., Jacobs, G., Shafer, W. D., & Davis, B. H. (2013). Fischer–Tropsch synthesis: Activity of metallic phases of cobalt supported on silica. *Catalysis Today*, 215, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.004>
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area, and porosity*-Academic Press.
- Griboval-Constant, A., Butel, A., Ordomsky, V. V., Chernavskii, Petr. A., & Khodakov, A. Y. (2014). Cobalt and iron species in alumina supported bimetallic catalysts for Fischer–Tropsch reaction. *Applied Catalysis A: General*, 481, 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.047>
- Guettel, R., Kunz, U., & Turek, T. (2008). Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology*, 31(5), 746–754. <https://doi.org/10.1002/ceat.200800023>
- Guo, L., Sun, J., Ge, Q., & Tsubaki, N. (2018). Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C2+ hydrocarbons. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(46), 23244–23262. <https://doi.org/10.1039/C8TA05377D>
- Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F. I., de Lira-Flores, J. A., & Hernández, S. (2017). A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 709–729. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>
- Heikkinen, N., Dhamo, D., Uotila, I., Reinikainen, M., & Dittmeyer, R. (2024). Production of C2 – C4 Olefins with Fischer-Tropsch-Synthesis: The Effect of Cu Promoter Loading on an Fe–Cu–K/SiO₂ Catalyst. *ChemCatChem*. <https://doi.org/10.1002/cctc.202400560>
- Hernández Mejía, C., den Otter, J. H., Weber, J. L., & de Jong, K. P. (2017). Crystalline niobia with tailored porosity as support for cobalt catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 548, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.07.016>
- Hong, J., Wang, B., Xiao, G., Wang, N., Zhang, Y., Khodakov, A. Y., & Li, J. (2020). Tuning the Metal–Support Interaction and Enhancing the Stability of Titania-Supported Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts via Carbon Nitride Coating. *ACS Catalysis*, 10(10), 5554–5566. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c01121>

- Hu, S., & Li, W.-X. (2021). Sabatier principle of metal-support interaction for design of ultrastable metal nanocatalysts. *Science*, 374(6573), 1360–1365. <https://doi.org/10.1126/science.abi9828>
- Huang, H., Zhou, J., Zhou, J., & Zhu, M. (2019). Structure-retentive synthesis of a highly ordered mesoporous Nb₂O₅ /N-doped graphene nanocomposite with superior interfacial contacts and improved visible-light photocatalysis. *Catalysis Science & Technology*, 9(13), 3373–3379. <https://doi.org/10.1039/C9CY00555B>
- Iglesia, E. (1997). Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 161(1–2), 59–78. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00186-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00186-5)
- International Energy Agency. (2024a). *Clean Energy Market Monitor*. <Https://Www.Iea.Org/Reports/Clean-Energy-Market-Monitor-March-2024>.
- International Energy Agency. (2024b). *CO₂ Emissions in 2023*. <Https://Www.Iea.Org/Reports/Co2-Emissions-in-2023#overview>.
- IPCC. (2022). *Global Warming of 1.5°C*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157940>
- Jacobs, G., Das, T. K., Zhang, Y., Li, J., Racoillet, G., & Davis, B. H. (2002). Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 233(1–2), 263–281. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00195-3)
- Jahangiri, H., Bennett, J., Mahjoubi, P., Wilson, K., & Gu, S. (2014). A review of advanced catalyst development for Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. *Catal. Sci. Technol.*, 4(8), 2210–2229. <https://doi.org/10.1039/C4CY00327F>
- Jehng, J. M., & Wachs, I. E. (1991). Structural chemistry and Raman spectra of niobium oxides. *Chemistry of Materials*, 3(1), 100–107. <https://doi.org/10.1021/cm00013a025>
- Jiao, F., Bai, B., Li, G., Pan, X., Ye, Y., Qu, S., Xu, C., Xiao, J., Jia, Z., Liu, W., Peng, T., Ding, Y., Liu, C., Li, J., & Bao, X. (2023). Disentangling the activity-selectivity trade-off in catalytic conversion of syngas to light olefins. *Science*, 380(6646), 727–730. <https://doi.org/10.1126/science.adg2491>
- Jiao, J., Liu, C., Zhang, G., Chen, G., Yan, B., Cheng, Z., Liu, J., Ding, J., Wang, R., & Yao, J. (2025). Advances in catalysts for the one-step preparation of aromatics by bifunctional catalytic route from syngas. *Fuel*, 385, 134118. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.134118>
- Jin, Y., Sun, G., Wang, Z., Pan, H., Xu, L., Xu, H., & Huang, W. (2017). Elementary Surface Reactions on Co(0001) under Fischer–Tropsch Synthesis Conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(39), 21535–21540. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07531>

- Júnior, E. B. S., de Sousa, L. A., Almeida, L. C., de Almeida, J. M. A. R., Sousa-Aguiar, E. F., & Romano, P. N. (2025). Enhanced Fischer-Tropsch synthesis through structured bed configurations and zeolite integration. *Catalysis Today*, 443, 114985. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2024.114985>
- Kang, X., Liu, J., Wang, D., Tian, C., & Fu, H. (2025). Tandem Pt/TiO₂ and Fe₃C catalysts for direct transformation of CO₂ to light hydrocarbons under high space velocity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 678, 1165–1175. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.09.053>
- Karthik, M. V., Subash, S., & Bharathi, K. K. (2025). High-rate performance of ultra-thin Li Nb O thin films as an anode for Li-ion micro-battery applications. *Electrochimica Acta*, 514, 145618. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2024.145618>
- Kazuo Nakamoto. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*. John Wiley & SonsInc.
- Khatoon, R., Guo, Y., Attique, S., Khan, K., Treen, A. K., Haq, M. U., Tang, H., Chen, H., Tian, Y., Nisar, M., Din, S. U., & Lu, J. (2020). Facile synthesis of α -Fe₂O₃/Nb₂O₅ heterostructure for advanced Li-Ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 837, 155294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155294>
- Khodakov, A. Y. (2009). Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catalysis Today*, 144(3–4), 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.10.036>
- Khodakov, A. Y., Chu, W., & Fongarland, P. (2007). Advances in the Development of Novel Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts for Synthesis of Long-Chain Hydrocarbons and Clean Fuels. *Chemical Reviews*, 107(5), 1692–1744. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>
- Kozlovskiy, A., Egizbek, K., Zdorovets, M. V., Ibragimova, M., Shumskaya, A., Rogachev, A. A., Ignatovich, Z. V., & Kadyrzhanov, K. (2020). Evaluation of the Efficiency of Detection and Capture of Manganese in Aqueous Solutions of FeCeO_x Nanocomposites Doped with Nb₂O₅. *Sensors*, 20(17), 4851. <https://doi.org/10.3390/s20174851>
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>
- Kumabe, Y., Taga, H., Kan, K., Ohtani, M., & Kobiro, K. (2020). Porous niobia spheres with large surface area: alcothermal synthesis and controlling of their composition and phase transition behaviour. *RSC Advances*, 10(25), 14630–14636. <https://doi.org/10.1039/D0RA01704C>
- Kumar, R., Shah, S., Bahadur, J., Melnichenko, Y. B., Sen, D., Mazumder, S., Vinod, C. P., & Chowdhury, B. (2016). Highly stable In-SBA-15 catalyst for vapor phase Beckmann rearrangement reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 293–302. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.024>

- Kummer, J. T., & Emmett, P. H. (1953). Fischer—Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas. *Journal of the American Chemical Society*, 75(21), 5177–5183. <https://doi.org/10.1021/ja01117a008>
- Kummer, J. T., Podgurski, H. H., Spencer, W. B., & Emmett, P. H. (1951). Mechanism Studies of the Fischer—Tropsch Synthesis. The Addition of Radioactive Alcohol. *Journal of the American Chemical Society*, 73(2), 564–569. <https://doi.org/10.1021/ja01146a018>
- Leckel, D. (2009). Diesel Production from Fischer—Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts. *Energy & Fuels*, 23(5), 2342–2358. <https://doi.org/10.1021/ef900064c>
- Lei, G., Wang, Z., Xia, S., Fan, Y., Zhao, K., Zhao, Z., & Zheng, A. (2025). Recent progress in thermal catalytic conversion of CO₂: Insights into synergies with alkane or biomass transformations. *Fuel*, 381, 133366. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133366>
- Leite dos Santos, A., Almeida Dias, J., Tiago dos Santos Tavares, G., Romito de Mendonça, V., & Giraldi, T. R. (2023). Niobium pentoxide as an adsorbent for methylene blue removal: Synthesis, characterization and thermal stability. *Materials Chemistry and Physics*, 301, 127659. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127659>
- Li, J., He, Y., Tan, L., Zhang, P., Peng, X., Oruganti, A., Yang, G., Abe, H., Wang, Y., & Tsubaki, N. (2018). Integrated tuneable synthesis of liquid fuels via Fischer—Tropsch technology. *Nature Catalysis*, 1(10), 787–793. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0144-z>
- Lian, C., Yu, Y., Zhang, K., Gao, A., & Wang, Y. (2018). Highly efficient Fischer—Tropsch synthesis over an alumina-supported ruthenium catalyst. *Catalysis Science & Technology*, 8(6), 1528–1534. <https://doi.org/10.1039/C7CY02361H>
- Liang, J., Liu, J., Guo, L., Wang, W., Wang, C., Gao, W., Guo, X., He, Y., Yang, G., Yasuda, S., Liang, B., & Tsubaki, N. (2024). CO₂ hydrogenation over Fe-Co bimetallic catalysts with tunable selectivity through a graphene fencing approach. *Nature Communications*, 15(1), 512. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44763-9>
- Lillebø, A., Rytter, E., Blekkan, E. A., & Holmen, A. (2017). Fischer—Tropsch Synthesis at High Conversions on Al₂O₃ -Supported Co Catalysts with Different H₂/CO Levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(45), 13281–13286. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01801>
- Liu, H., Gao, N., Liao, M., & Fang, X. (2015). Hexagonal-like Nb₂O₅ Nanoplates-Based Photodetectors and Photocatalyst with High Performances. *Scientific Reports*, 5(1), 7716. <https://doi.org/10.1038/srep07716>
- Liu, J.-X., Wang, P., Xu, W., & Hensen, E. J. M. (2017). Particle Size and Crystal Phase Effects in Fischer-Tropsch Catalysts. *Engineering*, 3(4), 467–476. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.04.012>

- Liu, L., & Corma, A. (2018). Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, 118(10), 4981–5079. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>
- Liu, Y., Li, L., Zhang, J., & Hou, B. (2024). Fabrication of highly active and durable Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch catalysts via coordination-assisted impregnation strategy. *Fuel*, 375, 132569. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132569>
- Liu, Y., Pan, C., Zou, Y., Wu, F., You, Z., & Li, J. (2023). Nano-Fe/SiO₂ catalysts prepared by facile colloidal deposition: Enhanced durability in Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*, 333, 126514. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126514>
- Lömker, P., Degerman, D., Goodwin, C. M., Shipilin, M., Amann, P., Rodrigues, G. L. S., Garcia-Martinez, F., Rameshan, R., Gladh, J., Wang, H.-Y., Soldemo, M., Holm, A., Tober, S., Schober, J.-C., Jacobse, L., Vonk, V., Gleißner, R., Noei, H., Hegedues, Z., ... Nilsson, A. (2025). In-situ probing of the Fischer-Tropsch reaction on Co single crystal surfaces up to 1 bar. *Nature Communications*, 16(1), 1005. <https://doi.org/10.1038/s41467-025-56082-8>
- Lopes, A. M. S., Júnior, M. A. do N., Valentini, A., Pergher, S. B. C., & Braga, T. P. (2025). Conversion of blonde glycerin to acrolein using Nb₂O₅/SiO₂ catalysts synthesized by the Pechini method. *Catalysis Today*, 451, 115228. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2025.115228>
- Lopes, O. F., Paris, E. C., & Ribeiro, C. (2014). Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, 800–808. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.08.031>
- Luo, H., Wei, M., & Wei, K. (2009). Synthesis of Nb₂O₅ Nanorods by a Soft Chemical Process. *Journal of Nanomaterials*, 2009, 1–4. <https://doi.org/10.1155/2009/758353>
- Lyu, S., Wang, L., Li, Z., Yin, S., Chen, J., Zhang, Y., Li, J., & Wang, Y. (2020). Stabilization of ϵ -iron carbide as high-temperature catalyst under realistic Fischer–Tropsch synthesis conditions. *Nature Communications*, 11(1), 6219. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20068-5>
- Lyu, S., Wang, S., He, Z., Yang, J., Xu, X., Carabineiro, S. A. C., & Zhu, J. (2024). Lattice Matching Strategy to Construct Highly Active hcp-Co Phase for Fischer–Tropsch Synthesis. *ACS Materials Letters*, 6(3), 856–864. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c01516>
- Ma, X., Zhang, F., Li, X., Wang, Y., & Lang, X. (2022). Hydroxynaphthalene–Nb₂O₅ complex photocatalysis for selective aerobic oxidation of amines induced by blue light. *Sustainable Energy & Fuels*. <https://doi.org/10.1039/D2SE00899H>

- Mahmoudi, H., Mahmoudi, M., Doustdar, O., Jahangiri, H., Tsolakis, A., Gu, S., & LechWyszynski, M. (2017). A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering*, 2(1), 11–31. <https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002>
- Mai, K., Elder, T., Groom, L. H., & Spivey, J. J. (2015). Fe-based Fischer Tropsch synthesis of biomass-derived syngas: Effect of synthesis method. *Catalysis Communications*, 65, 76–80. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.027>
- Maitlis, P. M. (2004). Fischer–Tropsch, organometallics, and other friends. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689(24), 4366–4374. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2004.05.037>
- Mansouri, M., Atashi, H., Mirzaei, A. A., & Jangi, R. (2013). Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on silica-supported cobalt-cerium catalyst. *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(1), 1. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-1>
- Matamba, T., Iglauer, S., & Keshavarz, A. (2022). A progress insight of the formation of hydrogen rich syngas from coal gasification. *Journal of the Energy Institute*, 105, 81–102. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.08.001>
- Mendes, F. M. T., Perez, C. A. C., Noronha, F. B., & Schmal, M. (2005). TPSR of CO hydrogenation on Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 101(1), 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.12.009>
- Mendes, F. M. T., Perez, C. A. C., Noronha, F. B., Souza, C. D. D., Cesar, D. V., Freund, H. J., & Schmal, M. (2006). Fischer–Tropsch Synthesis on Anchored Co/Nb₂O₅/Al₂O₃ Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(18), 9155–9163. <https://doi.org/10.1021/jp060175g>
- Mendes, F. M. T., Perez, C. A., Soares, R. R., Noronha, F. B., & Schmal, M. (2003). Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 78(1–4), 449–458. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00327-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00327-9)
- Mendes, F. M. T., Uhl, A., Starr, D. E., Guimond, S., Schmal, M., Kuhlenbeck, H., Shaikhutdinov, S. K., & Freund, H.-J. (2006). Strong metal support interaction on Co/nobia model catalysts. *Catalysis Letters*, 111(1–2), 35–41. <https://doi.org/10.1007/s10562-006-0127-6>
- Menezes, J. P. da S. Q., Dias, A. P. dos S., da Silva, M. A. P., & Souza, M. M. V. M. (2020). Stability of Ni catalysts promoted with niobia for butanol steam reforming. *Biomass and Bioenergy*, 143, 105882. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105882>
- Meng, L., Ma, W., Zhang, S., Fan, X., Qin, F., & Hu, C. (2023). Isolated CuO and medium strong acid on CuO/Nb₂O₅-H catalyst for efficient enhancement of triethylamine selective

catalytic oxidation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(4), 110258. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110258>

Mirzaei, A. A., Vahid, S., & Feyzi, M. (2009). Fischer-Tropsch Synthesis over Iron Manganese Catalysts: Effect of Preparation and Operating Conditions on Catalyst Performance. *Advances in Physical Chemistry*, 2009(1). <https://doi.org/10.1155/2009/151489>

Mitchenko, S., Yakovenko, R., Soromotin, V., Krasnyakova, T., Svetogorov, R., & Rusalev, Y. (2024). Tuning selectivity in low-temperature Fischer-Tropsch synthesis by applying gas recycle mode. *Applied Catalysis A: General*, 675, 119641. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119641>

Mousavi, S., Zamaniyan, A., Irani, M., & Rashidzadeh, M. (2015). Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation. *Applied Catalysis A: General*, 506, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.020>

Munnik, P., de Jongh, P. E., & de Jong, K. P. (2015). Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts. *Chemical Reviews*, 115(14), 6687–6718. <https://doi.org/10.1021/cr500486u>

Nakamoto, K. (2008). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470405840>

Nunes, B. N., Faustino, L. A., Muller, A. V., Polo, A. S., & Patrocínio, A. O. T. (2019). Nb₂O₅ dye-sensitized solar cells. In *Nanomaterials for Solar Cell Applications* (pp. 287–322). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813337-8.00008-4>

Odunsi, A. O., O'Donovan, T. S., & Reay, D. A. (2016). Dynamic Modeling of Fixed-Bed Fischer-Tropsch Reactors with Phase Change Material Diluents. *Chemical Engineering & Technology*, 39(11), 2066–2076. <https://doi.org/10.1002/ceat.201600196>

Okonye, L. U., Yao, Y., Hildebrandt, D., & Meijboom, R. (2021). Contributing to energy sustainability: a review of mesoporous material supported catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(1), 79–107. <https://doi.org/10.1039/D0SE01442G>

Oliveira, L. C. A., Portilho, M. F., Silva, A. C., Taroco, H. A., & Souza, P. P. (2012). Modified niobia as a bifunctional catalyst for simultaneous dehydration and oxidation of glycerol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.043>

Opeyemi Otun, K., Yao, Y., Liu, X., & Hildebrandt, D. (2021). Synthesis, structure, and performance of carbide phases in Fischer-Tropsch synthesis: A critical review. *Fuel*, 296, 120689. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120689>

- Oukaci, R., Singleton, A. H., & Goodwin, J. G. (1999). Comparison of patented Co F-T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 129–144. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00169-6)
- Paterson, J., Brown, D., Haigh, S. J., Landon, P., Li, Q., Lindley, M., Peacock, M., van Rensburg, H., & Xu, Z. (2023). Controlling cobalt Fischer–Tropsch stability and selectivity through manganese titanate formation. *Catalysis Science & Technology*, 13(13), 3818–3827. <https://doi.org/10.1039/D3CY00030C>
- Ponec, V. (1978). Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis. *Catalysis Reviews*, 18(1), 151–171. <https://doi.org/10.1080/03602457808067530>
- Prado, A. G. S., Bolzon, L. B., Pedroso, C. P., Moura, A. O., & Costa, L. L. (2008). Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82(3–4), 219–224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.024>
- Pratt, J. W. (2012). *A Fischer-Tropsch Synthesis Reactor Model Framework for Liquid Biofuels Production*.
- Qi, C., Ying, D., Ma, C., Qiao, W., Wang, J., & Ling, L. (2025). Enhanced Electrochemical Performance of Dual-Ion Batteries with T-Nb₂O₅/Nitrogen-Doped Three-Dimensional Porous Carbon Composites. *Molecules*, 30(2), 227. <https://doi.org/10.3390/molecules30020227>
- Qian, F., Bai, J., Cai, Y., Yang, H., Cao, X.-M., Liu, X., Liu, X.-W., Yang, Y., Li, Y.-W., Ma, D., & Wen, X.-D. (2024). Stabilized ϵ -Fe₂C catalyst with Mn tuning to suppress C1 byproduct selectivity for high-temperature olefin synthesis. *Nature Communications*, 15(1), 5128. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-49472-x>
- Raje, N., & Reddy, A. V. R. (2010). Mechanistic aspects of thermal decomposition of thorium oxalate hexahydrate: A review. *Thermochimica Acta*, 505(1–2), 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.025>
- Rathnayake, D., Perera, I., Shirazi-Amin, A., Kerns, P., Dissanayake, S., & Suib, S. L. (2020). Mesoporous Crystalline Niobium Oxide with a High Surface Area: A Solid Acid Catalyst for Alkyne Hydration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(42), 47389–47396. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c10757>
- Ren, H., Yang, H., Xin, J., Wu, C., Wang, H., Zhang, J., Bu, X., Yang, G., Li, J., Sun, Y., & Gao, P. (2024). Direct carbon dioxide hydrogenation to long-chain α -olefins over FeMnK catalysts. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 358, 124440. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124440>
- Rodrigues, L. A., & da Silva, M. L. C. P. (2009). An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method.

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 334(1–3), 191–196.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.10.023>

Rodrigues, L. A., & da Silva, M. L. C. P. (2010). Synthesis of $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{nH}_2\text{O}$ nanoparticles by water-in-oil microemulsion. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(3), 125–128.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.002>

Rogachuk, B. E., & Okolie, J. A. (2024). Comparative assessment of pyrolysis and Gasification-Fischer Tropsch for sustainable aviation fuel production from waste tires. *Energy Conversion and Management*, 302, 118110.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2024.118110>

Santos, R. G. dos, & Alencar, A. C. (2020). Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(36), 18114–18132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.133>

Scarfiello, C., Durupt, A., Tison, Y., Minh, D. P., Soulantica, K., & Serp, P. (2024). Effects of Pd and Co intimacy in Pd-modified Co/TiO₂ catalysts for direct CO₂ hydrogenation to fuels: the closer not the better. *Catalysis Science & Technology*, 14(10), 2896–2907.
<https://doi.org/10.1039/D4CY00324A>

Scarfiello, C., Pham Minh, D., Soulantica, K., & Serp, P. (2023). Oxide Supported Cobalt Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Hydrocarbons: Recent Progress. *Advanced Materials Interfaces*, 10(15). <https://doi.org/10.1002/admi.202202516>

Schmal, M., Aranda, D. A. G., Soares, R. R., Noronha, F. B., & Frydman, A. (2000). A study of the promoting effect of noble metal addition on niobia and niobia alumina catalysts. *Catalysis Today*, 57(3–4), 169–176. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00323-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00323-5)

Schmitt, C. C., Fonseca, F. G., Fraga, M. M. C., Wisniewski, A., Karp, S., Mello José, Á. H., Rodrigues, R. C. L. B., Moreira, R., Hirayama, D. E., Raffelt, K., & Dahmen, N. (2021). Thermochemical and Catalytic Conversion Technologies for the Development of Brazilian Biomass Utilization. *Catalysts*, 11(12), 1549. <https://doi.org/10.3390/catal11121549>

Schulz, H. (1999). Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00160-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00160-X)

Schulz, H., & Claeys, M. (1999). Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor. *Applied Catalysis A: General*, 186(1–2), 71–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00165-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00165-9)

Schweicher, J., Bundhoo, A., & Kruse, N. (2012). Hydrocarbon Chain Lengthening in Catalytic CO Hydrogenation: Evidence for a CO-Insertion Mechanism. *Journal of the American Chemical Society*, 134(39), 16135–16138. <https://doi.org/10.1021/ja3068484>

Shan, Y., Zheng, Z., Liu, J., Yang, Y., Li, Z., Huang, Z., & Jiang, D. (2017). Niobium pentoxide: a promising surface-enhanced Raman scattering active semiconductor substrate. *Npj Computational Materials*, 3(1), 11. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0008-0>

Siddiki, S. M. A. H., Touchy, A. S., Bhosale, A., Toyao, T., Mahara, Y., Ohyama, J., Satsuma, A., & Shimizu, K. (2018). Direct Synthesis of Lactams from Keto Acids, Nitriles, and H₂ by Heterogeneous Pt Catalysts. *ChemCatChem*, 10(4), 789–795. <https://doi.org/10.1002/cctc.201701355>

SigmaAldrich. (2024).

Sigma-Aldrich. (2025). *Sigma-Aldrich*.

Silva, N. K. G., Ferreira, R. A. R., Ribas, R. M., Monteiro, R. S., Barrozo, M. A. S., & Soares, R. R. (2021). Gas-phase hydrodeoxygenation (HDO) of guaiacol over Pt/Al₂O₃ catalyst promoted by Nb₂O₅. *Fuel*, 287, 119509. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119509>

Sing, K. S. W. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>

Sivaramakrishnan, K., Alabedkhalil, A., Ali, L., Shittu, T., Khaleel, A., & Altarawneh, M. (2025). Oxidation of 1,3-Butadiene over Nickel- and Copper-Based Catalysts: Exploring the Effectiveness of Ceria and Niobia Supports. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(1), 221–238. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c03581>

Smarzaro, J. L., Baldanza, M. A. S., de Almeida, A. J., Caytlero, A., Salim, V. M. M., Passos, F. B., & Teixeira da Silva, V. (2021). Effect of Silica Encapsulation on Cobalt-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis under Different Reaction Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 60(32), 11942–11953. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01940>

Smith, B. (2018). *Infrared Spectral Interpretation*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203750841>

Soares, R. R., Frydman, A., & Schmal, M. (1993). Effect of preparation method on 5% Co/Nb₂O₅ in Fischer-Tropsch Synthesis (FTS). *Catalysis Today*, 16(3–4), 361–370. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)80075-C](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)80075-C)

Socrates, George. (2004). *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Table and Charts*. (3^a). John Wiley & Sons.

Steynberg, A., & Mark, D. (2004). *Fischer-Tropsch Technology* (1ST ed., Vol. 152). Elsevier.

Stranges, A. N. (2007). *A History of the Fischer-Tropsch Synthesis in Germany 1926–45* (pp. 1–27). [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80469-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80469-1)

- Stuart, B. H. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/0470011149>
- Su, T. T., Zhai, Y. C., Jiang, H., & Gong, H. (2009). Studies on the thermal decomposition kinetics and mechanism of ammonium niobium oxalate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98(2), 449–455. <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0300-4>
- Sun, S., Tsubaki, N., & Fujimoto, K. (2000). The reaction performances and characterization of Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from mixed cobalt salts. *Applied Catalysis A: General*, 202(1), 121–131. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00455-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00455-5)
- Tang, H., Qiu, T., Wang, X., Zhang, C., & Zhang, Z. (2024). A Brief Review of Recent Theoretical Advances in Fe-Based Catalysts for CO₂ Hydrogenation. *Molecules*, 29(6), 1194. <https://doi.org/10.3390/molecules29061194>
- Teimouri, Z., Abatzoglou, N., & Dalai, A. K. (2021). Kinetics and Selectivity Study of Fischer–Tropsch Synthesis to C₅₊ Hydrocarbons: A Review. *Catalysts*, 11(3), 330. <https://doi.org/10.3390/catal11030330>
- Teles, C. A., Francisco, L. R., Gonçalves, V. O. O., Noronha, F. B., & Richard, F. (2023). Effect of the Support (Silica vs Niobia) and the Pressure (Atmospheric vs High Pressure) on the Catalytic Performance of Pd Based Catalysts for the Hydrodeoxygenation of m-Cresol. *Catalysis Letters*, 153(8), 2416–2428. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04171-4>
- ten Have, I. C., & Weckhuysen, B. M. (2021). The active phase in cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis. *Chem Catalysis*, 1(2), 339–363. <https://doi.org/10.1016/j.chechat.2021.05.011>
- Thangaraj, B., Monama, W., Mohiuddin, E., & Millan Mdleleni, M. (2024). Recent developments in (bio)ethanol conversion to fuels and chemicals over heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 409, 131230. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2024.131230>
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Todic, B., Bhatelia, T., Froment, G. F., Ma, W., Jacobs, G., Davis, B. H., & Bukur, D. B. (2013). Kinetic Model of Fischer–Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor on Co–Re/Al₂O₃ Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(2), 669–679. <https://doi.org/10.1021/ie3028312>
- Todic, B., Nowicki, L., Nikacevic, N., & Bukur, D. B. (2016). Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. *Catalysis Today*, 261, 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.005>

- Tsakoumis, N. E., Rønning, M., Borg, Ø., Rytter, E., & Holmen, A. (2010). Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. *Catalysis Today*, 154(3–4), 162–182. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.077>
- Umeshbabu, E., Velpula, D., Karkera, G., Satyanarayana, M., Pasala, V., & Justin, P. (2023). Facile Synthesis of Ordered Mesoporous Orthorhombic Niobium Oxide (T-Nb₂O₅) for High-Rate Li-Ion Storage with Long Cycling Stability. *Batteries*, 9(7), 357. <https://doi.org/10.3390/batteries9070357>
- United Nation, C. A. (2024). *For a livable climate: Net-zero commitments must be backed by credible action*. <Https://Www.Un.Org/En/Climatechange/Net-Zero-Coalition>.
- van de Loosdrecht, J., Botes, F. G., Ciobica, I. M., Ferreira, A., Gibson, P., Moodley, D. J., Saib, A. M., Visagie, J. L., Weststrate, C. J., & Niemantsverdriet, J. W. (2013). Fischer–Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry. In *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (pp. 525–557). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4>
- van de Loosdrecht, J., & Niemantsverdriet, J. W. (Hans). (2012). Synthesis Gas to Hydrogen, Methanol, and Synthetic Fuels. In *Chemical Energy Storage* (pp. 443–458). DE GRUYTER. <https://doi.org/10.1515/9783110266320.443>
- van Deelen, T. W., Hernández Mejía, C., & de Jong, K. P. (2019). Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nature Catalysis*, 2(11), 955–970. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0364-x>
- van Dyk, J. C., Keyser, M. J., & Coertzen, M. (2006). Syngas production from South African coal sources using Sasol–Lurgi gasifiers. *International Journal of Coal Geology*, 65(3–4), 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2005.05.007>
- van Koppen, L. M., Dugulan, A. I., Hensen, E. J. M., & Bezemer, G. L. (2024). Tuning stability of titania-supported Fischer–Tropsch catalysts: Impact of surface area and noble metal promotion. *Catalysis Today*, 429, 114471. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114471>
- van Santen, R. A., Ciobîcă, I. M., van Steen, E., & Ghouri, M. M. (2011). *Mechanistic Issues in Fischer–Tropsch Catalysis* (pp. 127–187). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-387772-7.00003-4>
- van Santen, R. A., Markvoort, A. J., Filot, I. A. W., Ghouri, M. M., & Hensen, E. J. M. (2013). Mechanism and microkinetics of the Fischer–Tropsch reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(40), 17038. <https://doi.org/10.1039/c3cp52506f>
- VANNICE, M. (1975). The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals I. The specific activities and product distributions of supported metals. *Journal of Catalysis*, 37(3), 449–461. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(75\)90181-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(75)90181-5)

- Vosoughi, V., Badoga, S., Dalai, A. K., & Abatzoglou, N. (2017). Modification of mesoporous alumina as a support for cobalt-based catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, 162, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.03.029>
- Wang, M.-M., Yu, J., Wang, D.-L., & Si, R. (2020). Ultra-fine platinum species supported on niobium pentoxide for CO oxidation. *RSC Advances*, 10(21), 12326–12333. <https://doi.org/10.1039/D0RA01252A>
- Wang, P., Chen, W., Chiang, F.-K., Dugulan, A. I., Song, Y., Pestman, R., Zhang, K., Yao, J., Feng, B., Miao, P., Xu, W., & Hensen, E. J. M. (2018). Synthesis of stable and low-CO₂ selective ϵ -iron carbide Fischer-Tropsch catalysts. *Science Advances*, 4(10). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aau2947>
- Wang, S. (2009). Ordered mesoporous materials for drug delivery. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1–2), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.07.002>
- Wang, S., Wu, T., Lin, J., Tian, J., Ji, Y., Pei, Y., Yan, S., Qiao, M., Xu, H., & Zong, B. (2019). FeK on 3D Graphene–Zeolite Tandem Catalyst with High Efficiency and Versatility in Direct CO₂ Conversion to Aromatics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(21), 17825–17833. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04328>
- Wang, Y., Tian, Y., Pan, S., & Snyder, S. W. (2022). Catalytic Processes to Accelerate Decarbonization in a Net-Zero Carbon World. *ChemSusChem*, 15(24). <https://doi.org/10.1002/cssc.202201290>
- Wen, Y., Wang, S., Shi, Z., Nuran Zaini, I., Niedzwiecki, L., Aragon-Briceno, C., Tang, C., Pawlak-Kruczek, H., Jönsson, P. G., & Yang, W. (2022). H₂-rich syngas production from pyrolysis of agricultural waste digestate coupled with the hydrothermal carbonization process. *Energy Conversion and Management*, 269, 116101. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116101>
- Wentrup, J., Pesch, G. R., & Thöming, J. (2022). Dynamic operation of Fischer-Tropsch reactors for power-to-liquid concepts: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 162, 112454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112454>
- Wolf, M., Fischer, N., & Claeys, M. (2021). Formation of metal-support compounds in cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis: A review. *Chem Catalysis*, 1(5), 1014–1041. <https://doi.org/10.1016/j.chechat.2021.08.002>
- Wu, K., Zhang, Z., Shan, R., Li, L., Wang, J., Hou, B., Xu, Y., & Ding, M. (2024). Encapsulating Fischer-Tropsch synthesis catalyst with porous graphite-carbon enables ultrahigh activity for syngas to α -olefins. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 353, 124067. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124067>
- Wu, W., Luo, J., Zhao, J., Wang, M., Luo, L., Hu, S., He, B., Ma, C., Li, H., & Zeng, J. (2024). Facet sensitivity of iron carbides in Fischer-Tropsch synthesis. *Nature Communications*, 15(1), 6108. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-50544-1>

- Xiao, G., Han, Y., Jing, F., Chen, M., Chen, S., Zhao, F., Xiao, S., Zhang, Y., Li, J., & Hong, J. (2020). Preparation of Highly Dispersed Nb₂O₅ Supported Cobalt-Based Catalysts for the Fischer–Tropsch Synthesis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(39), 17315–17327. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01248>
- Xin, Y., Li, Q., Wang, S., Hu, S., & Wang, L. (2023). Cu/Nb₂O₅ composite aerogel for CO₂ hydrogenation to methanol: Construction of porous structure and abundant active interfaces. *Chemical Engineering Journal*, 470, 144289. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144289>
- Xu, Y., Liu, D., & Liu, X. (2018). Conversion of syngas toward aromatics over hybrid Fe-based Fischer–Tropsch catalysts and HZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 552, 168–183. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.01.012>
- Yan, J., Dai, Y., Xiao, G., Zhang, Y., Li, J., & Hong, J. (2024). Impact of impregnation sequence on the structure of CoPt/Nb₂O₅ Fischer–Tropsch catalysts on the same dispersion basis. *Fuel*, 357, 129894. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129894>
- Yang, J., Frøseth, V., Chen, D., & Holmen, A. (2016). Particle size effect for cobalt Fischer–Tropsch catalysts based on in situ CO chemisorption. *Surface Science*, 648, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2015.10.029>
- Yang, J., Ma, W., Chen, D., Holmen, A., & Davis, B. H. (2014). Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 470, 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.061>
- Yang, J., Qi, Y., Zhu, J., Zhu, Y.-A., Chen, D., & Holmen, A. (2013). Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer–Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling. *Journal of Catalysis*, 308, 37–49. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.05.018>
- Yang, N., & Bent, S. F. (2017). Investigation of inherent differences between oxide supports in heterogeneous catalysis in the absence of structural variations. *Journal of Catalysis*, 351, 49–58. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.003>
- Yu, F., Lin, T., Wang, X., Li, S., Lu, Y., Wang, H., Zhong, L., & Sun, Y. (2018). Highly selective production of olefins from syngas with modified ASF distribution model. *Applied Catalysis A: General*, 563, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.006>
- Zarin Torang, H., Atashi, H., Zohdi-Fasaei, H., & Meshkani, F. (2021). Investigating catalytic performance of Ag/Ce promoted Fe/Al₂O₃ catalyst in the CO hydrogenation process: Selectivity modeling and optimization using response surface methodology. *International Journal of Energy Research*, 45(10), 14518–14529. <https://doi.org/10.1002/er.6667>
- Zhang, B., Yao, J., Wang, Y., Gao, W., Kugue, Y., Guo, X., He, Y., Yang, G., & Tsubaki, N. (2023). Effects of zeolite morphologies on CO conversion to aromatics via modified

Fischer-Tropsch synthesis pathway. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 98(1), 98–105. <https://doi.org/10.1002/jctb.7216>

Zhang, L., Oladejo, J., Dawodu, A., Yang, L., & Xiao, Y. (2024). Sustainable jet fuel from municipal solid waste—Investigation of carbon negativity and affordability claims. *Resources, Conservation and Recycling*, 210, 107819. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2024.107819>

Zhang, P., Wang, M., Wang, J., Teng, X., Zhang, S., Xie, H., & Ding, S. (2018). Facile synthesis and characterization of low crystalline Nb₂O₅ ultrafine nanoparticles as a new efficient photocatalyst. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 500, 371–376. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.08.026>

Zhang, R., Wang, Y., Gaspard, P., & Kruse, N. (2023). The oscillating Fischer-Tropsch reaction. *Science*, 382(6666), 99–103. <https://doi.org/10.1126/science.adh8463>

Zhang, Z., Le, Y., Jing, L., Huang, G., Kang, J., Zhang, Q., & Wang, Y. (2025). Foam-structured Fe catalysts for enhanced heat and mass transfer in synthesis of olefins from syngas. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 361, 124569. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124569>

Zheng, Chong., Apeloig, Yitzhak., & Hoffmann, Roald. (1988). Bonding and coupling of C1 fragments on metal surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 110(3), 749–774. <https://doi.org/10.1021/ja00211a015>

Zhou, Y., Su, B., Ren, S., Chen, Z., Su, Z., Yang, J., Chen, L., & Wang, M. (2021). Nb₂O₅-modified Mn-Ce/AC catalyst with high ZnCl₂ and SO₂ tolerance for low-temperature NH₃-SCR of NO. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106323. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106323>

Zijlstra, B., Broos, R. J. P., Chen, W., Bezemer, G. L., Filot, I. A. W., & Hensen, E. J. M. (2020). The Vital Role of Step-Edge Sites for Both CO Activation and Chain Growth on Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts Revealed through First-Principles-Based Microkinetic Modeling Including Lateral Interactions. *ACS Catalysis*, 10(16), 9376–9400. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02420>

Zowtiak, J. (1983). The kinetics of H₂ adsorption on and desorption from cobalt and the effects of support thereon. *Journal of Catalysis*, 83(1), 107–120. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(83\)90034-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(83)90034-9)

ANEXOS

ANEXO I. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de compostos químicos. Nesse método, uma amostra, líquida ou gasosa, é injetada em uma corrente de gás que flui por meio de uma coluna cromatográfica. Esta coluna é geralmente um tubo longo e estreito, revestido internamente por um material que interage com os componentes da amostra de maneira diferente. À medida que os componentes da amostra passam pela coluna cromatográfica, eles interagem com o revestimento de maneiras específicas, o que os retarda em diferentes graus. Como resultado, os diferentes componentes se separam ao longo do tempo. No final da coluna, esses componentes individuais emergem e são detectados por um detector sensível que pode ser um detector de ionização de chama (FID) ou um detector de condutividade térmica (TCD).

Contudo, as condições operacionais da temperatura do injetor, detector, programação do forno, corrente do detector deve ser previamente ajustadas de forma para que ocorra separação adequada dos compostos injetados para que não haja sobreposição de picos e sobrecarga da coluna. Assim, com a finalidade de determinar as condições ideais de operação dos cromatógrafos a gás GC-17A e GC-2010 foram realizados a calibração dos possíveis compostos da SFT. Para isto, utilizando uma amostra *standart* PIANO – Parafinas, Isoparafinas, Aromáricos, Naftalenos, Olefinas (Sigma Aldrich) específica para calibração de GC seguindo metodologia proposta pelo fabricante da coluna utilizada no GC (Empacotada Hayesep D e Zebron Inferno ZB-5 HT). Os parâmetros utilizados nos detectores TCD, FID e forno do cromatógrafo GC-17A Shimadzu para a análise dos componentes gasosos (Ar, CO, CO₂, CH₄, olefinas e parafinas entre C₂₋₄) estão indicados nas Tabelas Tabela 19, Tabela 20, respectivamente.

TABELA 19. Condições operacionais utilizadas no detector TCD do GC-17A Shimadzu.

Parâmetros	Valores
Temperatura do detector (°C)	250
Faixa [10 [^]]	0
Polaridade	+
Corrente	70

TABELA 20. Condições operacionais utilizadas no detector FID do GC-17A Shimadzu.

Parâmetros	Valores
Temperatura do injetor (°C)	250
Temperatura do detector (°C)	250
Faixa [10 ⁸]	3
Pressão da coluna (kPa)	-
Vazão (mL·min ⁻¹)	20
Razão do Split (1:X)	-1

TABELA 21. Condições operacionais utilizadas no forno GC-17A Shimadzu.

Parâmetro	Taxa de aquecimento (°C·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Início	-	30	12
Rampa	10	220	30

FIGURA 42. Representação esquemática da rampa utilizada no forno no GC-17A Shimadzu

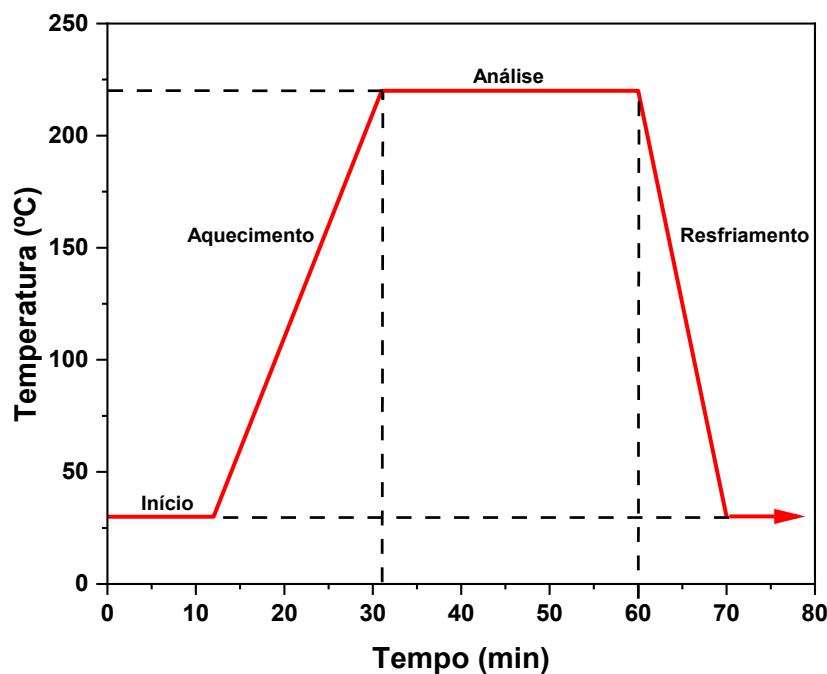
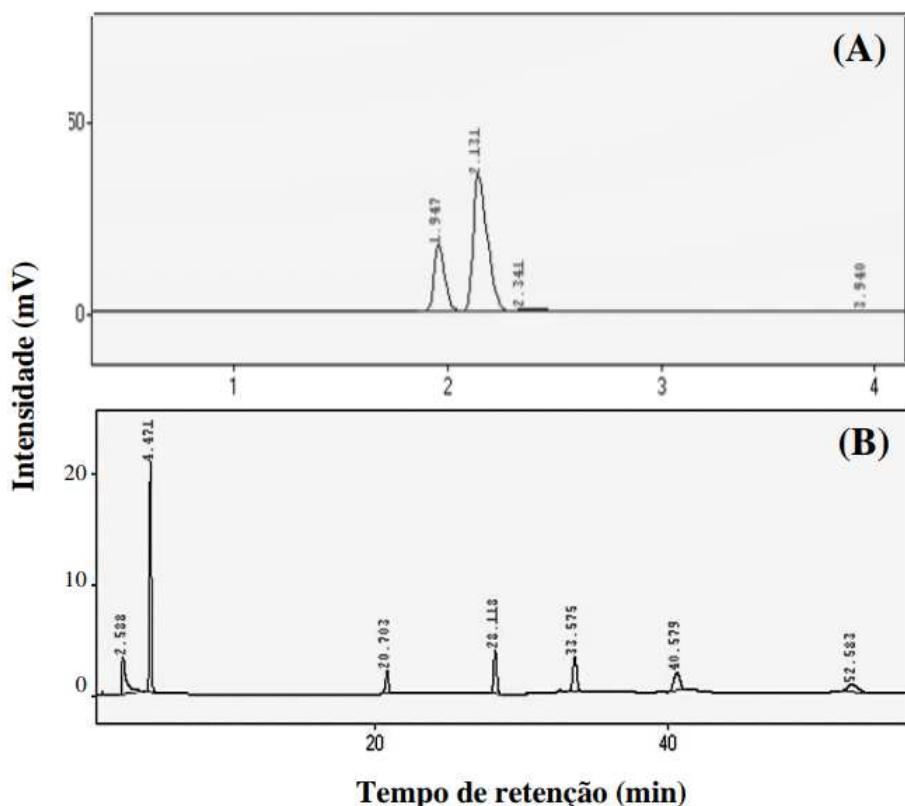


FIGURA 43. Cromatogramas obtidos na análise dos produtos gasoso no GC-17A Shimadzu
(A) TCD e (B) FID



Os parâmetros operacionais utilizados no detector FID e forno do cromatógrafo do GC-2010 Shimadzu para a análise dos produtos líquidos obtidos na SFT são representados nas Tabelas Tabela 22 eTabela 23.

TABELA 22. Condições operacionais utilizadas no detector FID do GC-2010 Shimadzu.

Parâmetros	Valores
Temperatura do injetor (°C)	330
Temperatura do detector (°C)	360
Vazão (mL·min ⁻¹)	1
Razão do Split (1:X)	30

TABELA 23. Condições operacionais utilizadas no forno GC-17A Shimadzu.

Parâmetro	Taxa de aquecimento (°C·min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Início	-	50	1
Rampa	30	360	20

FIGURA 44. Representação esquemática da rampa utilizada no forno no GC-2010 Shimadzu

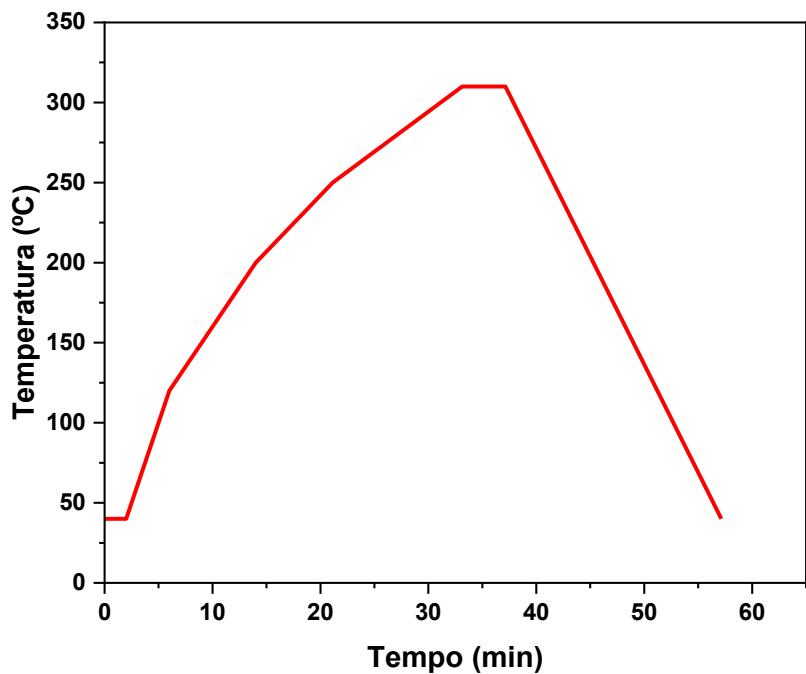
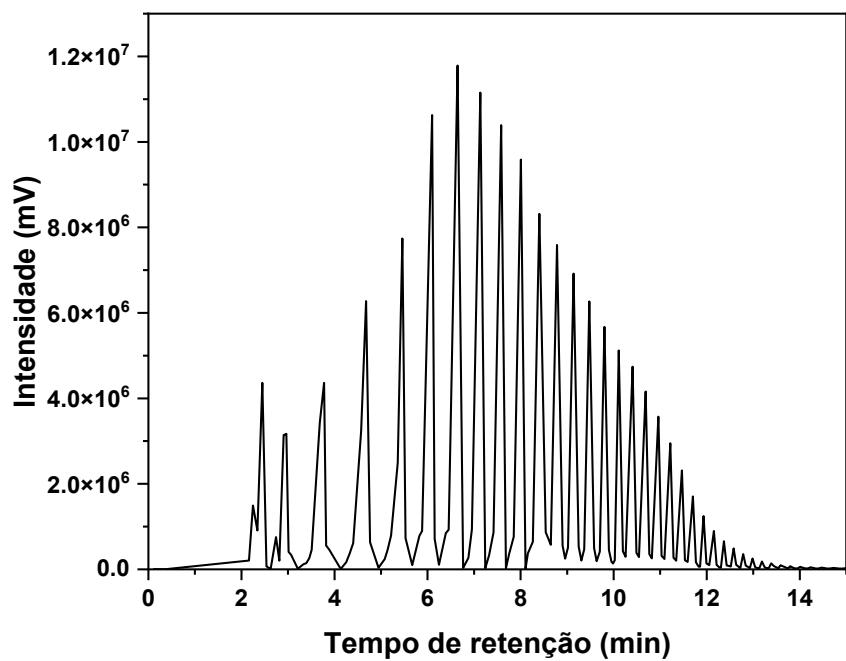


FIGURA 45. Cromatograma dos hidrocarbonetos obtidos no GC-2010 Shimadzu

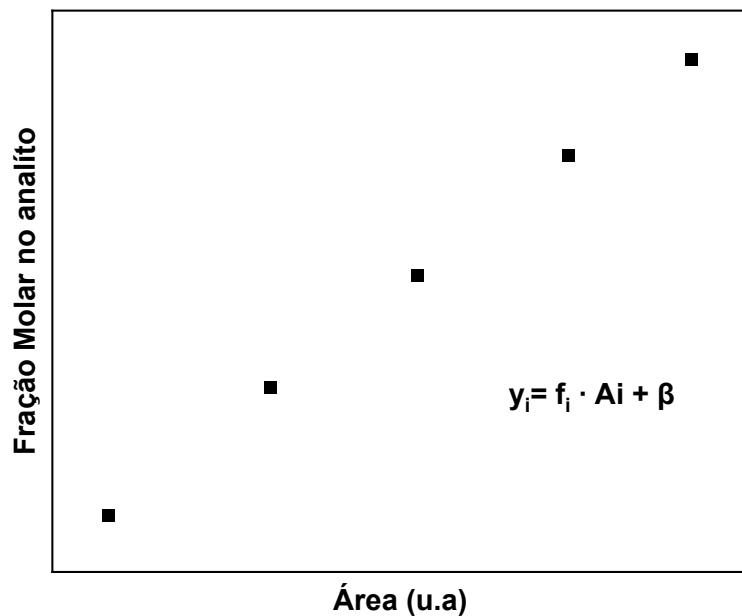


ANEXO II. CALIBRAÇÃO DOS PRODUTOS

A calibração é uma técnica analítica que relaciona uma grandeza de saída (valor medido) com uma grandeza de entrada (padrão analítico conhecido). Para isto, uma série de amostras padrões (*standart*) com concentrações conhecidas e diferentes foram preparadas, para que fosse possível uma relação entre a fração molar do analito (y_i) fosse relacionado com o sinal de saída do cromatógrafo (A_i). Assim a Regressão linear do gráfico y_i em função de A_i pôde ser realizada a fim de se obter um fator de resposta: f_i (coeficiente angular) e o limite de detecção: β (coeficiente linear) conforme Equação (64)

$$y_i = f_i \cdot A_i + \beta \quad (64)$$

FIGURA 46. Curva genérica utilizada para calibração dos produtos obtidos na SFT



Anexo II (a). Materiais e Métodos

Os gases utilizados na calibração dos produtos gasosos foram adquiridos da White Martins conforme Tabela 24.

TABELA 24. Pureza e composição dos gases utilizados nas calibrações.

Gás	Pureza e/ou composição
Hidrogênio	99,99%
Argônio	99,99%
CO ₂	99,99%
Propileno	Propileno 10,02% (mol/mol) e argônio 89,98% (mol/mol)
Gás de Síntese	Mistura Padrão primário de 64% (mol/mol) de H ₂ , 32% (mol/mol) de CO em Argônio de balanço
Mistura de Hidrocarbonetos	Propano 4,96% (mol/mol), 1-buteno 15,18% (mol/mol), butadieno 10,42% (mol/mol), isobutano 4,89% (mol/mol), n-butano 10,16% (mol/mol) e hidrogênio 54,38% (mol/mol)
Mistura P-10	Metano 10% (mol/mol) e argônio 90% (mol/mol)

As misturas gasosas foram preparadas em diferentes concentrações molares (25%, 50%, 75% e 100%) para que as frações molares do analito gasoso obtivessem uma diferença de valor semelhante entre um e outro ponto e que um dos pontos fosse atingido o valor máximo e mínimo de acordo com a composição no rótulo do cilindro para que fosse possível estimativa em baixas concentrações de produtos. Nas soluções utilizadas nesta calibração, o solvente foi o Argônio 99,99 % mol/mol para todas as injeções. Foi estabelecido que o fluxo de gás total seria de 100 mL · min para todos os gases, exceto para a mistura de hidrocarbonetos que foi de 50 mL · min. A base de cálculo da fração molar da espécie *i* na mistura gasosa é apresentada na Equação

$$y_i = \frac{y_i^i \cdot \dot{Q}_i^i}{\dot{Q}_{\text{total}}} \quad (65)$$

Onde y_i é a fração molar da espécie *i* na mistura de gases; y_i^i é fração molar da espécie *i* na corrente total de gás 1; \dot{Q}_i^i é a vazão volumétrica da espécie *i* na corrente gasosa 1 (mL · min⁻¹) e \dot{Q} é a vazão volumétrica total do gás (mL · min⁻¹).

O tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos gasosos calibrados são indicados na Tabela 25, em que as espécies Ar, CO, CO₂ e CH₄ foram lidos no detector TCD e as demais no FID do cromatógrafo GC-17A Shimadzu. Essas análises foram realizadas em triplicata e os valores obtidos de fator de resposta e limite de detecção corresponde a uma média aritmética dos valores encontrados. Vale salientar que os parâmetros cromatográficos adotados na calibração são análogos às condições do Anexo I.

TABELA 25. Tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos gasosos

Analito	Tempo de Retenção (min)	Fator de resposta	Limite de detecção
Argônio	1,64	1,05015	0,01020
Monóxido de Carbono	2,70	1,89052	0,00198
Metano	4,20	2,41054	0,00151
Dióxido de carbono	15,5	1,36012	0,02402
Etileno	18,56	1,10002	0,00432
Etano	20,55	1,10140	0,00243
Propileno	27,55	0,67101	0,00399
Propano	27,97	0,72301	0,00219
Butadieno	33,33	1,19014	0,00711
1-buteno	33,99	0,51105	0,01051
Isobutano	34,62	0,13000	0,00245
Butano	34,95	0,26907	0,00508

Os reagentes utilizados para calibrar os produtos líquidos são demonstrados na Tabela 26.

TABELA 26. Informações dos reagentes utilizados nas calibrações dos produtos líquidos

Reagente	Fabricante	Pureza (%)
Pentano	Sigma-Aldrich	99
Hexano e Heptano	Vetec	99
Octano e Nonano	Synth	99
Deano	Acros Organics	99
Hidrocarbonetos C ₁₂₋₆₀	Sigma-Aldrich	99,99
Dissulfeto de Carbono	Sigma-Aldrich	99,99

Os padrões analíticos foram diluídos em dissulfeto de carbono (CS₂) para obter diferentes concentrações de analito (0,75%, 0,50%, 0,25% e 0,10% m/m). A base de cálculo da fração mássica de cada espécie na solução líquida é apresentada na Equação (66).

$$x_i = \frac{m_i}{m_t} \quad (66)$$

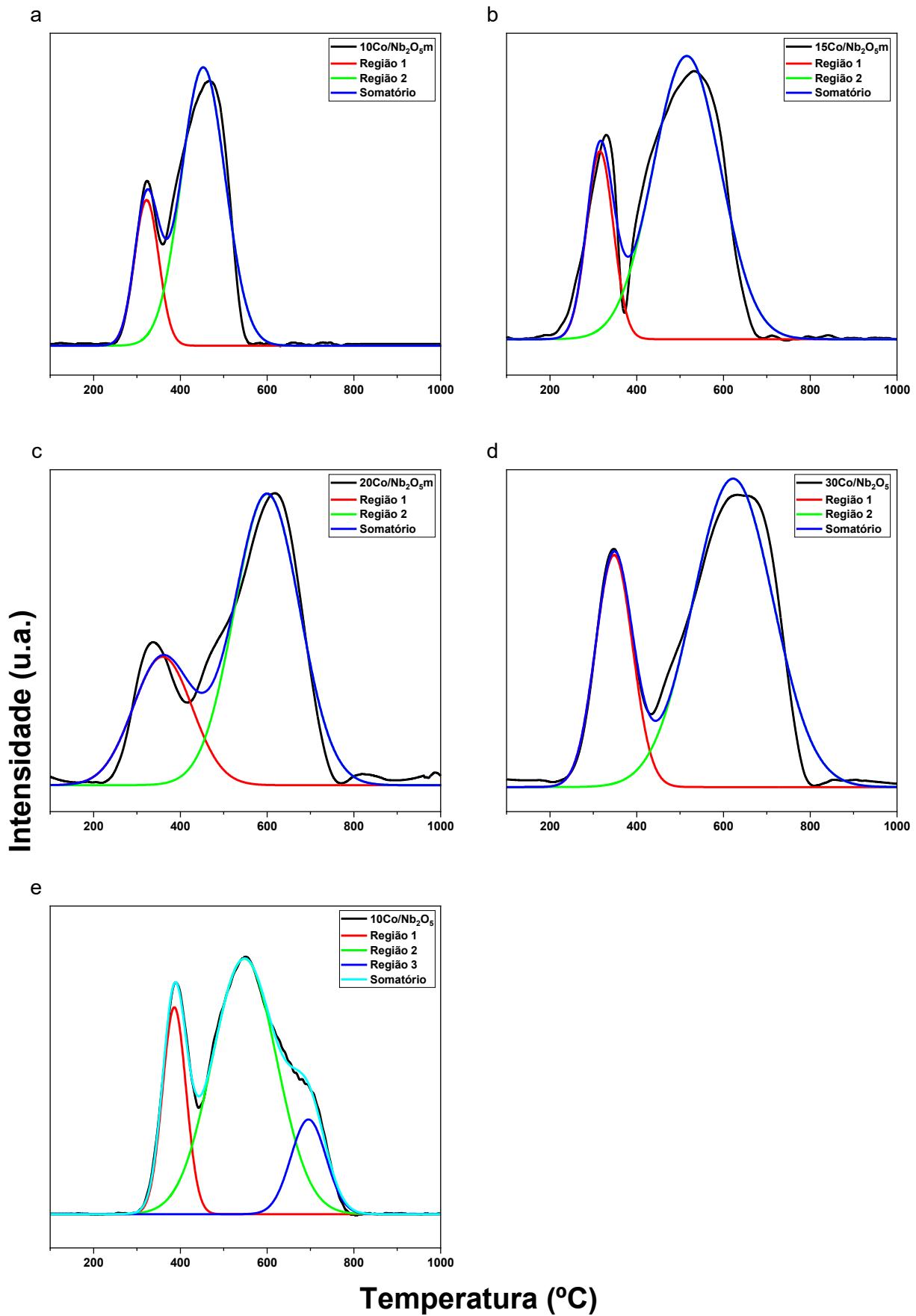
Onde: x_i é a fração mássica da espécie i ; m_i é a massa de i (g) e m_t é a massa total da solução líquida (g)

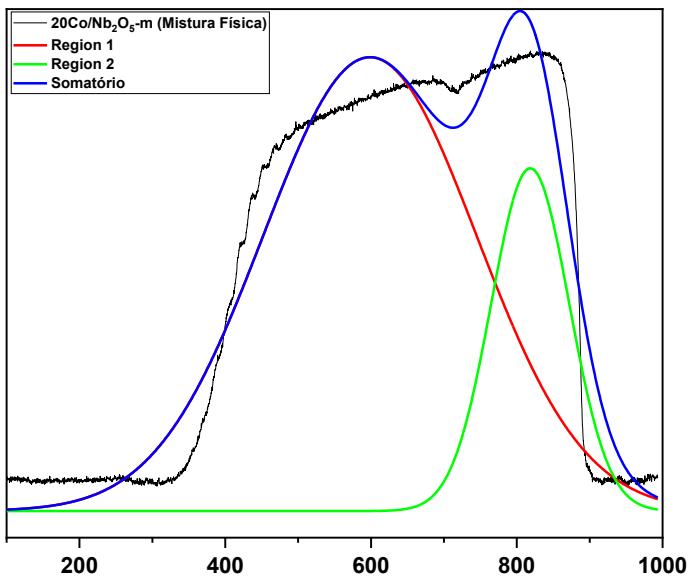
O tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos líquidos calibrados são apresentados na Tabela 27, em que todas as espécies foram lidos no detector FID do cromatógrafo GC-2010 Shimadzu. Vale salientar que os parâmetros cromatográficos adotados na calibração são análogos às condições do Anexo I.

TABELA 27. Tempo de retenção, o fator de resposta e o limite de detecção dos produtos líquidos

Composto	Tempo de Retenção (minutos)	Fator de Resposta (10^{-9})	Limite de detecção
Pentano (C ₅ H ₁₂)	2,28	4,34	0,002310
Hexano (C ₆ H ₁₄)	2,55	2,29	0,000000
Heptano (C ₇ H ₁₆)	3,10	2,46	0,000700
Octano (C ₈ H ₁₈)	4,01	1,68	0,000210
Nonano (C ₉ H ₂₀)	4,82	1,84	0,000330
Decano (C ₁₀ H ₂₂)	5,55	1,39	0,000010
Dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	6,70	1,78	0,000010
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	7,60	1,48	0,000020
Hecadecano (C ₁₆ H ₃₄)	8,50	1,48	0,000200
Heptadeceno (C ₁₇ H ₃₄)	8,92	1,37	0,000380
Heptadecano (C ₁₇ H ₃₆)	8,96	1,54	0,000710
Octadeceno (C ₁₈ H ₃₆)	9,24	1,36	0,000060
Octadecano (C ₁₈ H ₃₈)	9,29	1,58	0,000030
Icosano (C ₂₀ H ₄₂)	9,90	1,48	0,000030
Docosano (C ₂₂ H ₄₆)	10,50	1,49	0,000030
Tetracosano (C ₂₄ H ₅₀)	11,08	1,51	0,000030
Hexacosano (C ₂₆ H ₅₄)	11,60	1,53	0,000020
Octacosano (C ₂₈ H ₅₈)	12,09	1,58	0,000020
Triacontano (C ₃₀ H ₆₂)	11,54	1,61	0,000020
Dotriacontano (C ₃₂ H ₆₆)	12,90	1,63	0,000010
Hexatriacontano (C ₃₆ H ₇₄)	13,40	1,64	0,000000
Tetracontano (C ₄₀ H ₈₂)	13,83	1,65	0,000000
Tetratetracontano (C ₄₄ H ₉₀)	14,80	1,51	0,000000

ANEXO III. DECONVOLUÇÃO RESULTADOS TPR-H₂





ANEXO IV. MATERIAL SUPLEMENTAR DAS ANÁLISES DE FTIR E TG

FIGURA 47. FTIR das amostras (a) comparação dos espectros de PVP+ANO, ANO puro e PVP puro (b) comparação dos espectros de F127+ANO, ANO puro e F127 puro (c) comparação dos espectros de UREIA+ANO, ANO puro e UREIA pura.

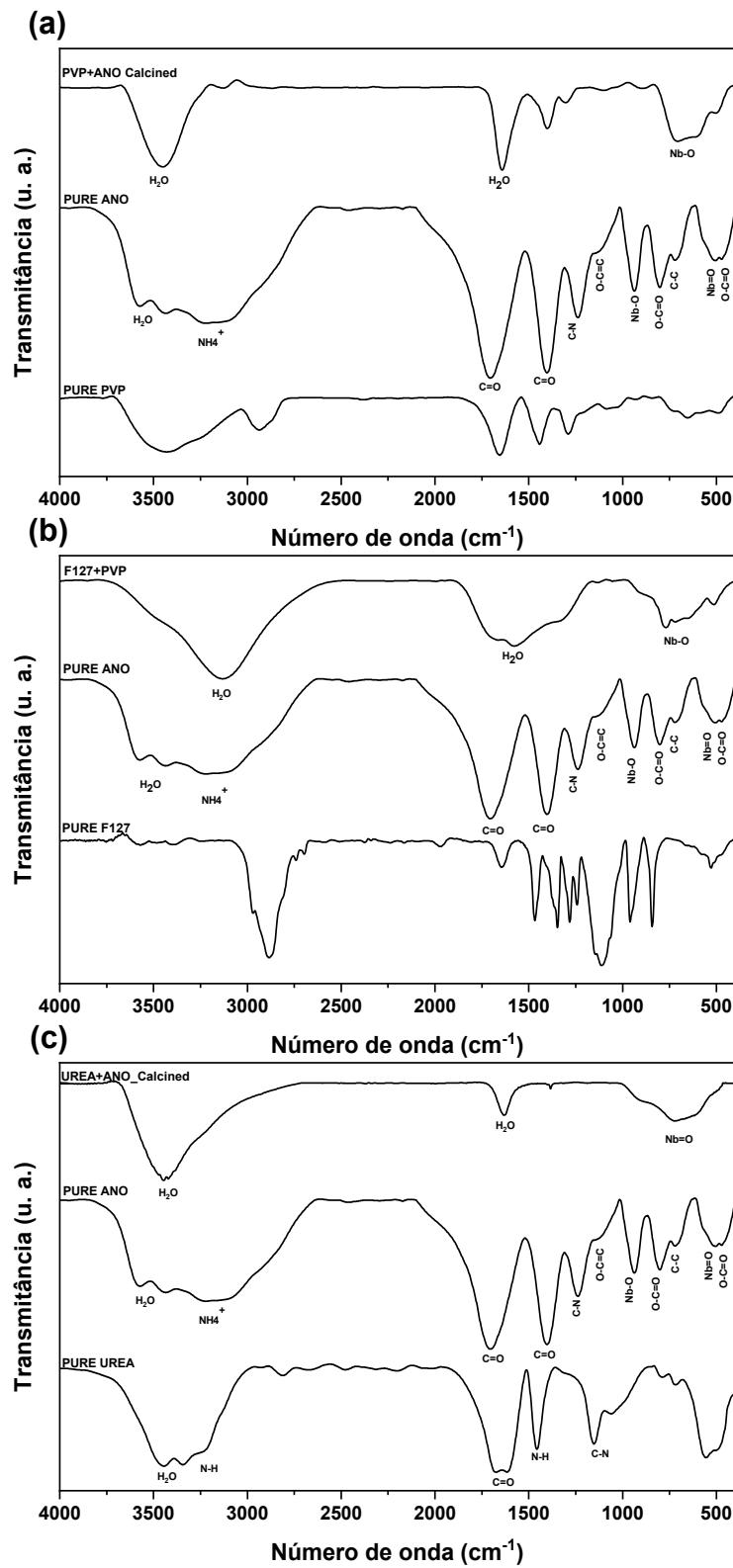
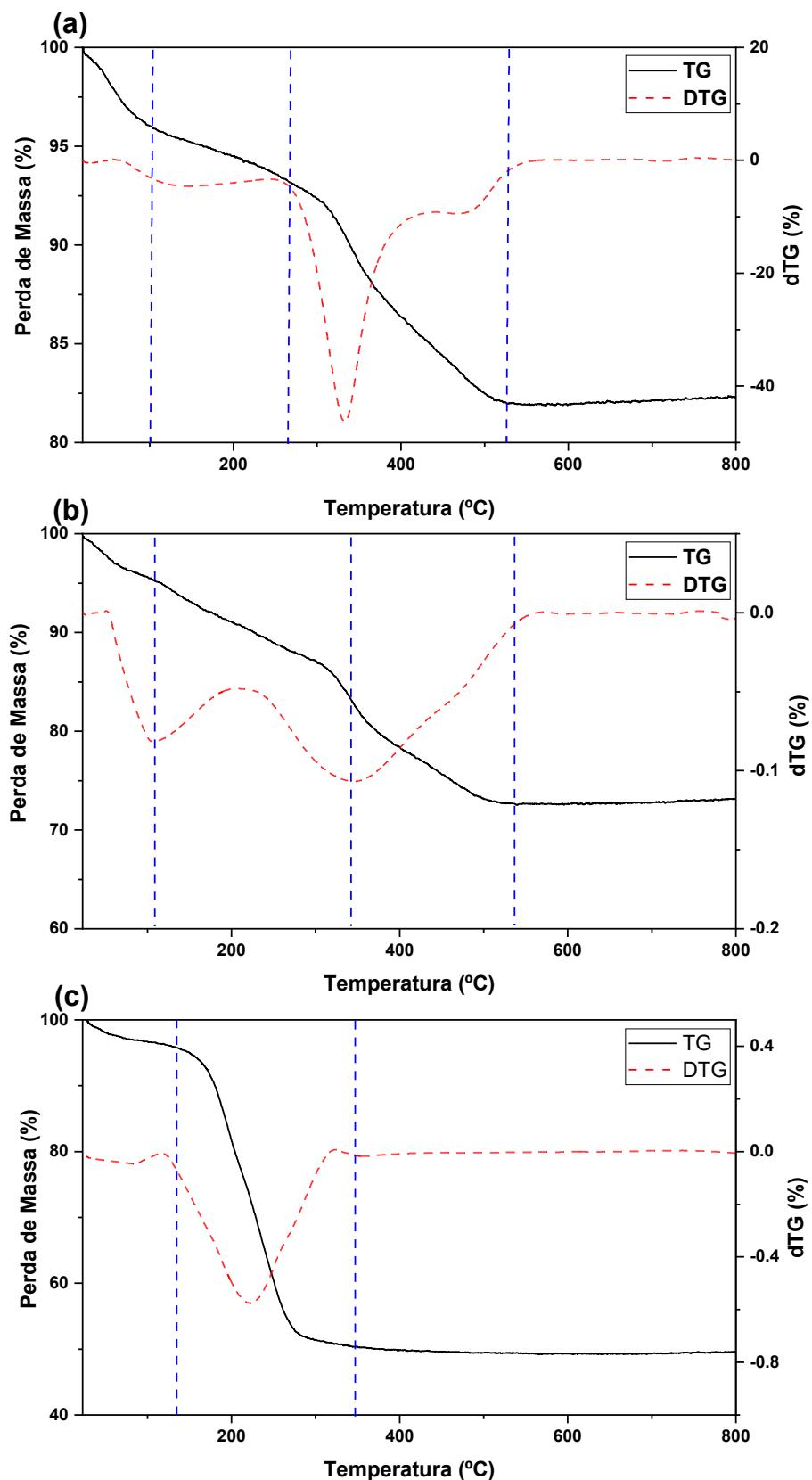


FIGURA 48. TG e dTG das amostras (a) TG e dTG da amostra de F127 (b) TG e dTG da amostra de PVP (c) TG e dTG da amostra de UREIA.



ANEXO V. PARTICIPAÇÕES E CONTRIBUIÇÕES EM OUTROS TABALHOS ENVOLVIDOS NESSA TESE/PROJETO

Durante o desenvolvimento deste doutorado, houve uma participação ativa em diversos trabalhos de pesquisa relacionados à síntese, caracterização e avaliação catalítica de materiais aplicados à Síntese de Fischer-Tropsch (SFT). As colaborações envolveram diferentes níveis acadêmicos, desde alunos de iniciação científica até mestrandos, contribuindo para o desenvolvimento de novos conhecimentos na área de catálise heterogênea.

Um dos principais trabalhos em que houve contribuição foi a pesquisa desenvolvida pelo discente Diogo Pimentel de Sá da Silva durante seu mestrado, entre os anos de 2021 e 2023. Esse estudo focou na síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores de ferro promovidos e suportados em peneiras moleculares do tipo SBA-15 e SBA-16 para aplicação na SFT. A colaboração envolveu a participação ativa nas etapas de preparo dos catalisadores de ferro, realização das reações e caracterização dos materiais obtidos, proporcionando suporte técnico e científico ao desenvolvimento do estudo.

Além disso, houve envolvimento no estudo conduzido pelo aluno de iniciação científica Gabriel Garcia Silva, realizado entre 2021 e 2022, cujo objetivo foi avaliar o efeito promotor do manganês em catalisadores de ferro suportados por óxido de níobio aplicados à SFT. A contribuição nesse projeto incluiu apoio na preparação dos catalisadores, planejamento dos experimentos e interpretação dos resultados obtidos nas caracterizações e testes catalíticos.

Em todas essas atividades, a aluna de iniciação científica Ana Gabriela colaborou ativamente na montagem da unidade de trabalho, calibração dos produtos, preparação dos catalisadores, caracterizações e análise dos resultados, contribuindo significativamente para o avanço dos estudos realizados.

Adicionalmente, foi realizado um intercâmbio acadêmico no Instituto de Tecnologia de Karlsruhe (KIT), na Alemanha, no ano de 2024. Durante essa experiência, foi conduzido um estudo voltado à investigação da hidroisomerização do dodecano utilizando um catalisador de platina suportado em zeólita e níobia mesoporosa. O objetivo desse trabalho foi compreender os mecanismos envolvidos na isomerização de hidrocarbonetos de cadeia longa e avaliar o impacto dos suportes catalíticos na atividade e seletividade do processo.

As colaborações mencionadas foram fundamentais para o desenvolvimento científico ao longo deste doutorado, permitindo a ampliação do conhecimento na área de catálise e

promovendo a integração entre diferentes grupos de pesquisa nacionais e internacionais. Esses trabalhos reforçam a relevância dos estudos voltados à Síntese de Fischer-Tropsch e a outros processos catalíticos de interesse industrial e acadêmico.

ANEXO VI. ARTIGOS PUBLICADOS E A PUBLICAR

1. Optimized synthesis of mesoporous niobium pentoxide: influence of structure-directing agents, crystallization time, and calcination temperature

Abstract: This study systematically investigates the influence of structure-directing agents (urea, PVP, and F127), crystallization time (24, 36, and 48 h), and calcination temperature (400, 500, and 600 °C) on the structural, textural, and acidic properties of mesoporous niobium pentoxide (meso-Nb₂O₅). The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, nitrogen adsorption–desorption, thermogravimetric analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), and zeta potential measurements. Urea was identified as the most effective structure-directing agent, yielding a well-developed meso-Nb₂O₅ with a high surface area (195 m²·g⁻¹) and enhanced total acidity (58 μmol·g⁻¹). The crystallization time significantly affected the structural organization, with 36 h favoring the formation of the pseudo-hexagonal TT-Nb₂O₅ phase and improved textural properties. The calcination temperature played a key role in phase transitions, with 500 °C being the optimal condition to balance crystallinity and mesoporosity. Catalytic performance was evaluated in Fischer–Tropsch synthesis (FTS). The Co catalyst supported on meso-Nb₂O₅ (10Co/Meso-Nb₂O₅) exhibited higher CO conversion (23%) than its conventional Nb₂O₅ counterpart (10Co/Conv-Nb₂O₅), which reached 12%, as well as greater selectivity toward medium-chain hydrocarbons (C₅–C₁₂, 44.1% vs. 28.1%) and lower methane formation (10.4% vs. 17.1%). These results demonstrate that the mesoporous Nb₂O₅ structure enhances cobalt dispersion and metal–support interactions. Overall, tuning the synthesis parameters effectively tailors Nb₂O₅ properties for advanced applications in heterogeneous catalysis.

Status: Publicado em Nov/2025

Revista: Microporous and Mesoporous Materials.

DOI: 10.1016/j.micromeso.2025.113936

2. CO Hydrogenation over Cobalt Catalysts Supported on Mesoporous Niobia: Synthesis, Characterization and Performance

Abstract: The development of efficient cobalt-based catalysts remains essential for improving Fischer–Tropsch synthesis (FTS) performance and expanding the production of clean hydrocarbon fuels. In this study, cobalt catalysts supported on high–surface-area mesoporous niobia ($\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$) were synthesized, characterized, and catalytically evaluated, and their performance was benchmarked against cobalt supported on conventional niobia (Nb_2O_5) and a commercial CoRu/ Al_2O_3 catalyst. Catalysts containing 10–30 wt% Co were prepared via homogeneous precipitation (HP) using NH_4OH at pH 6–7. In addition, two catalysts prepared by wet impregnation (WI) and HP were initially tested under preliminary FTS conditions to assess the influence of the preparation method on cobalt dispersion, reducibility, and catalytic behavior. These initial results provided the basis for the subsequent systematic investigation of HP-prepared catalysts with varying cobalt loadings. Comprehensive characterization by X-ray diffraction, N_2 adsorption–desorption, and H_2 temperature-programmed reduction provided insights into the effects of mesoporosity, cobalt loading, and metal–support interactions on catalyst behavior. The cobalt incorporation partially reduced surface area and pore volume, of mesoporous support, but was preserved the mesostructural framework, improving metal dispersion and the accessibility of active sites. FTS evaluation showed that mesoporous niobia significantly enhanced catalytic performance compared to conventional Nb_2O_5 . Catalysts supported on $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ exhibited higher CO conversion and greater selectivity toward liquid hydrocarbons (C_5^+), particularly in the kerosene/diesel range. The 20Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ catalyst achieved the most balanced performance, with high selectivity toward $\text{C}_{13}\text{--C}_{19}$ hydrocarbons, whereas 30Co/ $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-m}$ favored heavier waxes (C_{20}^+). These findings demonstrate that increasing surface area and improving cobalt dispersion constitute effective strategies for designing efficient FTS catalysts. Mesoporosity, cobalt–support interactions, and optimal Co loading emerged as key variables governing product selectivity, highlighting the potential of niobia-based catalysts as viable, cost-effective alternatives for syngas conversion.

Status: A ser publicado

3. Pt/Nb₂O₅-m Catalysts for Dodecane Hydroisomerization in a Batch Reactor: Performance Benchmarking Against ZSM-5

Abstract: This study evaluates the hydroisomerization of dodecane over bifunctional platinum catalysts supported on ZSM-5 zeolite and mesoporous niobia (Nb₂O₅-m), establishing correlations between structural/textural properties and catalytic performance. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption–desorption analyses. XRD confirmed the crystalline phases of ZSM-5 and Nb₂O₅-m, as well as the formation of metallic platinum nanoparticles after reduction. The absence of PtO_x diffraction signals indicated high Pt dispersion, with an average particle size of ~3 nm. Nitrogen physisorption revealed that Pt incorporation caused a slight decrease in surface area and pore volume without compromising the porous framework. ZSM-5 preserved a high surface area (371 m²·g⁻¹) and microporosity, whereas Nb₂O₅-m exhibited a lower surface area (173 m²·g⁻¹) and larger pore volume, characteristic of mesoporous materials. Catalytic performance tests showed that conversion increased with temperature for both catalysts, reaching 72% for Pt/ZSM-5 and 68% for Pt/Nb₂O₅-m at 300 °C. Isomer selectivity was highest at moderate temperatures (210 °C), but decreased as temperature increased due to secondary reactions, including cracking and the formation of lighter hydrocarbons. Pt/ZSM-5 demonstrated superior selectivity toward C₁₂ branched isomers, whereas Pt/Nb₂O₅-m favored short- and intermediate-chain products. At elevated temperatures (280–300 °C), the product slate shifted toward aromatics and oxygenated compounds, indicating the onset of secondary pathways such as aromatization and oxidation. The detection of butylated hydroxytoluene (BHT) suggests the formation of thermally stable intermediates of potential industrial relevance. Overall, ZSM-5 and Nb₂O₅-m supports led to distinct reaction pathways, with ZSM-5 enhancing hydroisomerization selectivity and Nb₂O₅-m promoting cracking. These findings highlight the critical role of support textural and acidic properties in tuning the balance between isomerization and secondary reactions. The insights provided contribute to the development of tailored bifunctional catalysts for efficient and selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes.

Status: A ser publicado

4. High Selectivity for Sustainable Aviation Fuel with Low CO₂ Emissions Using SBA-16-Supported Iron Catalysts in Fischer–Tropsch Synthesis

Abstract: This study investigates innovative SBA-16-supported iron (Fe) catalysts for the selective production of sustainable aviation fuel (SAF) via Fischer–Tropsch synthesis. Iron loadings of 10, 20, and 30 wt % were evaluated, with potassium (K) and manganese (Mn) as promoters in the CO hydrogenation reaction. The catalyst with 20 wt % Fe exhibited reduced metal–support interaction and prevented pore blockage, enhancing catalytic performance. Notably, the addition of 1 wt % Mn to the 20Fe/SBA-16 catalyst significantly increased selectivity for sustainable aviation fuel (C₈–C₁₈ hydrocarbons) from 45% to 55%, while reducing CO₂ formation from 8% to 4% and CH₄ production from 11% to 8%. This improvement was attributed to the enhanced formation of Hagg carbide, a highly active site for Fischer–Tropsch synthesis. In contrast, 1 wt % K promotion intensified the water–gas shift reaction, increasing CO₂ formation from 8% to 14%. The optimized 1Mn-20Fe/SBA-16 catalyst demonstrated outstanding performance for SAF production with lower carbonaceous byproducts (e.g., CO₂ and CH₄). These findings underscore the potential of SBA-16-supported catalysts in advancing sustainable biofuel technologies.

Status: Publicado em Out/2025

Revista: The Journal of Physical Chemistry C

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c0549

ANEXO VII. PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

1. 2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação, 2022, Natal, RN.

Estudo dos Efeitos do Manganês em Catalisadores de Ferro suportados por Óxido de Nióbio na Reação de Fischer-Tropsch.

2. In: 2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação, 2022, Natal, RN.

High Fischer Tropsch Synthesis performance by iron-based over SBA-16 catalysts.

3. In: 2º Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Sustentáveis para Aviação, 2022, Natal, RN.

Comparative study of iron catalysts supported on Mesoporous Carbon and Silica Alumina applied in the Fischer Tropsch Synthesis.

4. 18th ICC - International Congress on Catalysis

Cobalt supported on mesoporous niobia in the Fischer-Tropsch Synthesis

5. 11th German-Brazilian Symposium

Study of the hydroisomerization of alkanes using metal catalysts

6. 16th European Congress on Catalysis

High Performance and kinetics of CO-Ru supported on mesoporous Nb₂O₅ in the Fischer Tropsch Synthesis

7. BBEST-IEA Bioenergy Conference, Trabalho Completo

Kinetics and high activity and selectivity towards fuel ranges hydrocarbons of Co-Ru supported on mesoporous Nb₂O₅ in the Fischer-Tropsch synthesis,