



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

JILDIMARA DE JESUS SANTANA

**Nanocatalisadores multifuncionais a
base de Ferro e Cobalto para a produção de hidrogênio via
desidrogenação de NaBH_4 e síntese de hidrocarbonetos via reação de
Fischer-Tropsch**

Recife
2024

JILDIMARA DE JESUS SANTANA

**Nanocatalisadores multifuncionais a
base de Ferro e Cobalto para a produção de hidrogênio via
desidrogenação de NaBH_4 e síntese de hidrocarbonetos via reação de
Fischer-Tropsch**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais. Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Prof. Bráulio Silva Barros
Coorientadora: Profa. Joanna Elzbieta Kulesza

Recife
2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S232n Santana, Jildimara de Jesus
Nanocatalisadores multifuncionais a base de Ferro e Cobalto para a produção de hidrogênio via desidrogenação de NaBH₄ e síntese de hidrocarbonetos via reação de Fischer-Tropsch / Jildimara de Jesus Santana. – 2024.
178 f.: il., fig., tab.

Orientador: Bráulio Silva Barros.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2024.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. MOFs. 3. Catálise. 4. Produção de hidrogênio. 5. Hidrogenação de CO. 6. Fischer-Tropsch. I. Barros, Bráulio Silva (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2024 - 84

JILDIMARA DE JESUS SANTANA

**Nanocatalisadores multifuncionais a
base de Ferro e Cobalto para a produção de hidrogênio via
desidrogenação de NaBH₄ e síntese de hidrocarbonetos via reação de
Fischer-Tropsch**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 12/07/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Bráulio Silva Barros (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Leonis Lourenço Da Luz (Examinador Externo)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste - CETENE

Prof^a. Dra. Mariana Paola Cabrera (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais – PGMTR.

Ao Departamento de Química Fundamental – DQF.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais – INTM.

A Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia de Pernambuco- FACEPE.

Unidade de Catálise e Química do Sólido, UMR 8181 CNRS, USTL-ENSCL-EC Lille, Cité Scientifique, 59655 Villeneuve d'Ascq, França.

Aos Laboratórios de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica – LAMMEN e de Terras Raras- BSTR.

Ao Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos – NUPPRAR – UFRN.

Gostaria de expressar minha profunda gratidão aos professores Bráulio Silva Barros e Joanna Elzbieta Kulesza pela orientação neste trabalho. Meu caro orientador, toda sua paciência, comprometimento e exigência constante foram fundamentais para meu desenvolvimento acadêmico e profissional. Agradeço por me desafiar a dar o meu melhor e por todo o apoio ao longo deste trabalho.

A todos os membros do meu grupo de pesquisa SupraMMat, pelo apoio incondicional, carinho e amizade. Bruno, Arthur, Fabi, Lyara, Welly, Lucas, Davi, a meu querido Daniel por tanto amor e incentivo, em especial, Lia e Elibe, por serem mais que colegas de pesquisa; por serem minhas parceiras nos artigos, confidentes nas melhores conversas, e por vibrarem comigo em cada conquista. Vocês são minhas irmãs acadêmicas e fizeram essa jornada ainda mais significativa e inesquecível.

Aos meus pais, José e Genúzia, expresso minha profunda gratidão e reverência. Eles são meus eternos mentores da vida, as fontes da minha existência e das minhas inspirações mais profundas. Tudo o que sou e tudo o que busco ser, devo a eles. Suas lições, amor incondicional e sabedoria guiaram meu caminho e moldaram minha jornada. Que a luz que eles irradiam continue a iluminar meu caminho, e que eu possa honrá-los através das minhas escolhas e do meu ser. Que o universo os abençoe com paz, saúde e felicidade, pois são verdadeiros exemplos de amor e dedicação.

Aos meus amados irmãos, Edenio e Emerson, que são meu combustível diário de amor e alegria. A presença de vocês em minha vida é uma bênção que me inspira e

me fortalece. Que possamos continuar a jornada da vida juntos, compartilhando momentos de crescimento, aprendizado e amor incondicional.

Minha querida prima/ irmã Thaianne, que trouxe luz e amor à nossa família de uma maneira única e especial. Que possamos continuar a crescer e aprender juntos, enriquecendo nossas vidas com amor e compreensão.

Ao meu ex marido e amigo Carlos Tiago, por me incentivar e sabermos o momento certo de respeitar a individualidade e seguirmos caminhos separados.

Aos meus amigos, Viviane, Álvaro e Letícia por serem os melhores que a vida poderia me oferecer. Sou muito abençoada em compartilhar a vida com vocês.

Ao meu antigo grupo de pesquisa, Breno, por todo suporte na leitura das amostras e a amizade. Além do meu antigo orientador da graduação e mestrado, meu saudoso avô acadêmico Djalma Ribeiro e minha amada coorientadora Emily.

Ao meu outro grupo de amizade de infância João Modesto, Maria Luiza, Tainá, Izabel, Ádala. Aos meus amigos que Recife me presenteou Aline, Felipe, Leopoldina, Raiana, Joyce, Karina. Aos meus antigos vizinhos Jéssica, Rafael, André e Taciana.

A todos os meus professores desde a ensino infantil até hoje, mas em especial a Tia Sandra do 5º ano que me incentivou e me escolheu como melhor aluna do ano, a partir daquele dia algo despertou em mim. Aos meus professores do ensino médio Eudes (matemática) e Júnior (química). A Jardel professor de Física do pré-vestibular. A Jailson (analítica) e Eledir (petróleo). A Bruno (inglês), Hamza (Francês e árabe), Clément (francês) cada um desses me marcou e levo comigo em todas as conquistas, valorizando ainda mais o papel fundamental do educador, esses foram ainda mais longe, são minhas fontes de inspiração de profissionais e seres humanos.

Agradeço de coração a todos que fizeram minha jornada durante o intercâmbio mais leve e aconchegante na França: Clément, Romain, ao meu grupo de Pesquisa Sustainable Energy and Catalysis (SUSCAT) Massimo, Yong, Amira, Taha, Jack. Meus professores Mirella tão amada e paciente me ensinou tudo que sei sobre Fischer-Tropsch. Andrei Khodakov e Vitaly Ordonsky que disponibilizaram toda a estrutura e materiais e sempre foram tão solícitos e acolhedores.

A meu amado grupo do laboratório do professor Gregory Patience (Polytechnique Montréal - Departamento de Engenharia Química) que além de orientador se tornou um grande amigo para vida abrindo caminhos profissionais que nem em meus melhores sonhos achei que seria possível e todos os colegas Jean, Tugce, Nooshin, Mina, Maoline, Mahdi, especialmente Paula e Fellipy. E finalizando a Dr Yong mais

uma vez que juntos aprovamos um projeto para minha visita à China e todos as pessoas maravilhosas que me acolheram lá, ressaltando, Yi and Ammar.

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que conheci durante meu curso de francês e italiano, assim como àquelas que estiveram ao meu lado nos últimos anos, especialmente aos meus novos amigos que Montreal me presenteou: Clarissa, Cindy, Camila, Alexy e Wesley. Também sou grato aos meus amigos que dividimos a casa, Herman, Sophia, Julian e Linda, por todo o apoio e companheirismo. Vocês tornaram essa jornada ainda mais especial e significativa. Obrigado por fazerem parte da minha vida.

RESUMO

As Redes Metalorgânicas (MOFs) são uma classe de materiais formados por metais ou clusters metálicos coordenados com ligantes orgânicos multifuncionais. Esses materiais têm estruturas cristalinas que contêm poros ou canais, resultando em uma alta área de superfície específica. Devido a essa característica, as MOFs são altamente valorizadas para diversas aplicações, como catálise, separação e armazenamento de gases. MOFs, M-BTC (M = Fe, Co) foram sintetizadas via método solvotérmico usando o ácido trimésico (H₃BTC) como precursor do ligante orgânico e posteriormente usadas como precursores para a obtenção de nanocatalisadores metálicos dispersos em um suporte carbonáceo via pirólise. As MOFs e os produtos de pirólise foram testados em uma reação modelo: a produção de hidrogênio por desidrogenação do borohidreto de sódio. As análises dos dados de difração de raios-X confirmaram a cristalização de estruturas metalorgânicas para todas as composições produzidas. Os difratogramas experimentais mostraram um único conjunto de picos que estão em boa concordância com os do padrão simulado da MOF MIL-100(Fe). Os materiais pirolisados também foram caracterizados por difração de raios-X, confirmando-se a formação dos respectivos óxidos metálicos, além da provável presença de matéria carbonácea amorfa. Fisissorção de N₂ revelou baixa área de superfície para as amostras monometálicas (~5 m²/g), enquanto as bimetalicas F4C6B e F6C4B tiveram áreas de 323 e 570 m²/g, respectivamente. Nos produtos de pirólise, a área de superfície aumentou significativamente com o teor de ferro, atingindo cerca de 120 m²/g para a amostra P-FB. As amostras obtidas foram testadas como catalisadores heterogêneos para a reação de desidrogenação do NaBH₄, tendo apresentado alta atividade, com rendimentos em hidrogênio superiores a 90 % para temperaturas inferiores a 50 °C. Estes resultados sugerem a viabilidade do uso de ambos, MOFs e produtos de pirólise, em sistemas de recuperação de hidrogênio armazenado quimicamente em borohidretos. Além disso, as amostras testadas nesta reação passaram a apresentar comportamento magnético, o que sugere a redução das espécies catiônicas a espécies metálicas. Sendo assim, os resultados dos testes de desidrogenação do NaBH₄ também podem ser aproveitados no desenvolvimento de um estudo sobre a redutibilidade das amostras testadas. Desta forma, percebe-se que os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam características e propriedades desejadas para os catalisadores heterogêneos,

podendo ser usados na produção de hidrogênio via reações de desidrogenação. As MOFs também foram avaliadas na hidrogenação de CO pela síntese de Fischer-Tropsch (SFT), que converte CO em hidrocarbonetos. Essa reação requer catalisadores metálicos baratos, estáveis, ativos e bem dispersos. Usando MOFs monometálica e bimetálica MIL-100, o catalisador bimetálico Fe-Co converteu 67% do CO com 30% de seletividade para C5+ e 18% para C2-C5 a 300 °C. Já o catalisador monometálico converteu 87% do CO, mas com seletividade inferior a 10% para C5+. A área de superfície do bimetálico foi superior a 650 m²/g, enquanto a do monometálico foi de apenas 20 m²/g. A diferença é explicada pelo volume de poros: 62 mL/g para o bimetálico e 11 mL/g para o monometálico. Assim, as MOFs testadas são possíveis alternativas para catalisadores na hidrogenação de CO.

Palavras-chave: MOFs; catálise; produção de hidrogênio; hidrogenação de CO; Fischer-Tropsch.

ABSTRACT

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are materials composed of metal ions or clusters coordinated with multifunctional organic ligands. These materials feature crystalline structures containing pores or channels, producing a high specific surface area. Due to this characteristic, MOFs are highly valued for various applications, such as catalysis, gas separation, and storage. In this study, M-BTC MOFs (M = Fe, Co) were synthesized via the solvothermal method using trimesic acid (H₃BTC) as the precursor for the organic ligand and subsequently used as precursors to obtain metal nanocatalysts dispersed on a carbonaceous support through pyrolysis. The MOFs and pyrolysis products were tested in a model reaction: hydrogen production by sodium borohydride (NaBH₄) dehydrogenation. X-ray diffraction (XRD) analysis confirmed the crystallization of metal-organic structures for all produced compositions. The experimental diffractograms showed a single set of peaks that were in good agreement with the simulated pattern of the MOF MIL-100(Fe). The pyrolyzed materials were also characterized by XRD, confirming the formation of the respective metal oxides and the probable presence of amorphous carbonaceous matter. Nitrogen physisorption revealed low surface areas for the monometallic samples (~5 m²/g), while the bimetallic samples F4C6B and F6C4B had surface areas of 323 and 570 m²/g, respectively. In the pyrolysis products, the surface area increased significantly with the iron content, reaching about 120 m²/g for the P-FB sample.

The obtained samples were tested as heterogeneous catalysts for the NaBH₄ dehydrogenation reaction, showing high activity with hydrogen yields above 90% at temperatures below 50 °C. These results suggest the feasibility of using both MOFs and pyrolysis products in systems for recovering chemically stored hydrogen in borohydrides. Additionally, the samples tested in this reaction exhibited magnetic behavior, suggesting the reduction of cationic species to metallic species. Therefore, the NaBH₄ dehydrogenation test results can also be used to develop a study on the reducibility of the tested samples. Thus, the materials developed in this work demonstrate the desired characteristics and properties for heterogeneous catalysts, potentially being used in hydrogen production through dehydrogenation reactions. MOFs were also evaluated in CO hydrogenation via Fischer-Tropsch synthesis (FTS), which converts CO into hydrocarbons. This reaction requires inexpensive, stable, active, and well-dispersed metal catalysts. Using monometallic and bimetallic MIL-100

MOFs, the bimetallic Fe-Co catalyst converted 67% of the CO with 30% selectivity for C₅+ and 18% for C₂-C₅ at 300 °C. The monometallic catalyst converted 87% of the CO but with selectivity below 10% for C₅+. The surface area of the bimetallic catalyst was over 650 m²/g, while the monometallic catalyst had only 20 m²/g. This difference is explained by the pore volume: 62 mL/g for the bimetallic and 11 mL/g for the monometallic. Thus, the tested MOFs are promising alternatives for catalysts in CO hydrogenation. In conclusion, the materials developed in this study exhibit desirable characteristics and properties for heterogeneous catalysts, making them promising for hydrogen production through dehydrogenation reactions and CO hydrogenation via Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: MOFs; catalysis; hydrogen production; CO hydrogenation; Fischer-Tropsch.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Representação esquemática do mecanismo do carbeno	33
Figura 2 –	Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno	34
Figura 3 –	Representação esquemática da formação de álcool e aldeído	35
Figura 4 –	Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO	36
Figura 5 –	Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch	38
Figura 6 –	Mecanismo simplificado da polimerização superficial de monômeros -CHx-, formados por hidrogenação de CO adsorvido	39
Figura 7 –	Tipos de Isotermas de fisissorção descritas na literatura.	48
Figura 8 –	Representação esquemática dos fenômenos de difusão intra-partículas	57
Figura 9 –	Reatores utilizados para FTS: (a) reator CFB tipo Kellogg; (b) reator de leito fluidizado borbulhante SAS; (c) reator multitubular tipo Arge e (d) reator slurry	59
Figura 10 –	Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D	62
Figura 11 –	Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs	64
Figura 12 –	Custos de transporte no caso de NaBH ₄ (esquerda) e H ₂ comprimido em tanques (direita)	71
Figura 13 –	Fluxograma da produção de MOFs via método solvotérmico e de seus derivados via pirólise	85
Figura 14 –	Aparato para medida de volume de gás produzido usado nos testes catalíticos de desidrogenação	91
Figura 15 –	Representação esquemática da unidade catalítica	94
Figura 16 –	Espectros de infravermelho das amostras CB, F6C4B, F4C6B e FB e do ácido trimésico	99
Figura 17 –	Principais modos de coordenação metal-carboxilato reportados encontrados no Cambridge Crystallographic Database (CSD)	101

Figura 18 –	Difratogramas de raios-X experimentais das MOFs M-BTC (M = Fe, Co) preparadas com diferentes razões molares Fe:Co. Para efeito de comparação também são plotados os difratogramas da MOF MIL-100(Fe) calculados com diferentes valores de FWHM.	102
Figura 19 –	Unidades de construção presentes na estrutura de MOF MIL-100(Fe)	103
Figura 20 –	Imagens das curvas TG obtidas para a amostra MOF M-BTC (M = Fe, Co) comparadas com o ligante H ₃ BTC	105
Figura 21 –	Micrografias obtidas por MEV das amostras CB (a, e), F4C6B, (b, f), F6C4B (c, g) e FB (d, h)	106
Figura 22 –	Histogramas de distribuição de tamanho de partícula das amostras produzidas	107
Figura 23 –	Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão e imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAED). Amostra CB (a e e); F4C6B (b e f); F6C4B (c e g) e FB (d e h)	108
Figura 24 –	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co)	111
Figura 25 –	Perfis H ₂ -TPR de MOFs mono e bimetálicas	113
Figura 26 –	Espectros de XPS de alta resolução de (Co 2p para CB), (Co 2p e Fe 2p para F4C6B e F6C4B) e (Fe 2p para FB)	115
Figura 27 –	Espectros de XPS de alta resolução de C 1s	116
Figura 28 –	Espectros de XPS de alta resolução de O 1s	117
Figura 29 –	Volume cumulativo de hidrogênio produzido ao longo do tempo na ausência de catalisador para três diferentes temperaturas (27, 37 e 47 ° C)	118
Figura 30 –	Volume cumulativo de hidrogênio produzido ao longo do tempo na presença de um catalisador para três diferentes temperaturas (27, 37 e 47 ° C)	118
Figura 31 –	Geração de hidrogênio a partir de NaBH ₄ com utilização de diferentes quantidades de CB	122

Figura 32 –	Comportamento magnético das MOFs observado antes (esquerda) e após (direita) a reação de desidrogenação do NaBH_4 , na presença de um campo magnético gerado por um ímã de neodímio.	123
Figura 33 –	Geração de hidrogênio a partir de NaBH_4 catalisada por CB (20 mg) na presença de diferentes quantidades de NaOH	124
Figura 34 –	A influência da massa de NaOH na taxa de geração de hidrogênio e frequência de reação	125
Figura 35 –	Geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 catalisada por F4C6B, F6C4B e FB na ausência e presença de NaOH 27 °C	125
Figura 36 –	Curvas de produção de hidrogênio pela hidrólise do NaBH_4 , em diferentes ciclos a 27°C usando como catalisador o CB	127
Figura 37 –	Ciclos de produção de hidrogênio pela hidrólise de NaBH_4 em volume produzido a 27°C utilizando CB e CB+NaOH como catalisador	128
Figura 38 –	Espectros de FTIR dos produtos de pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe, Co)	129
Figura 39 –	Difratogramas de raios-X experimentais dos produtos da pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe, Co) preparadas com diferentes razões molares Fe:Co	130
Figura 40 –	Micrografias das amostras (a, e) P-CB, (b, f) P-F4C6B, (c, g) P-F6C4B e (d, h) P-FB	131
Figura 41 –	Histograma de distribuição de tamanho de partículas obtidos para as amostras P-CB, P-FB, P-F4C6B e P-F6C4B	131
Figura 42 –	Isotermas adsorção-dessorção das amostras dos produtos da pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co)	134
Figura 43 –	Geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 a 27, 37 e 47 ° C para as amostras dos produtos da pirólise	135
Figura 44 –	Gráficos de linearização da equação Arrhenius para o cálculo da energia de ativação da hidrólise do NaBH_4 usando produtos de pirólise como catalisadores	136
Figura 45 –	Resultados para a síntese de Fischer-Tropsch sobre dois catalisadores. As reações foram realizadas em três	

	temperaturas diferentes para CB (200, 250 e 300°C) e 300°C para F6C4B com gás de síntese puro (razão molar 2:1 H ₂ /CO) a uma taxa de fluxo de 150 mL/min	141
Figura 46 –	Desempenho catalítico de todos os catalisadores estudados com um tempo de operação de 60 horas (20 horas a 200°C, 20 horas a 250°C e 20 horas a 300°C para CB) e 48 horas a 300°C para F4C6B. Atividade catalítica e seletividade do produto: CO ₂ , CH ₄ , C2-C5 e C5+	143
Figura 47 –	Comparação dos difratogramas de raios-X de MOFs mono e bimetálicos antes e após a reação	144
Figura 48 –	Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (esquerda e direita), imagens de difração eletrônica de área selecionada (SAED) (centro). Amostra CB (a, b e c) antes da síntese de Fischer-Tropsch. Amostra F6C4B (d, e e f) antes da SFT	146
Figura 49 –	Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (esquerda e direita), imagens de difração eletrônica de área selecionada (SAED) (centro). Amostra CB (a, b e c) depois da síntese de Fischer-Tropsch. Amostra F6C4B (d, e e f) depois da SFT	146
Figura 50 –	Histogramas de distribuição de tamanho de partícula (CB e F6C4B) via TEM pré e pós-Síntese de Fischer-Tropsch	147
Figura 51 –	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das amostras de MOFs (CB e F6C4B). antes (a e c) e depois (b e d) pós-reação de Fischer-Tropsch	149
Figura 52 –	Curvas Analíticas para determinação dos metais: Cobalto e Ferro	170
Figura 53 –	Espectros de XPS das amostras mono e bimetálicas com todos os elementos	172
Figura 54 –	Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS): Distribuição Percentual dos Elementos (C, N, O, Fe e Co) nas MOFs	173

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reações num sistema contendo COx e H ₂	27
Tabela 2 –	Influências das condições de operação, como temperatura, pressão velocidade espacial e razão H ₂ /CO sobre a seletividade dos produtos da SFT	29
Tabela 3 –	Propriedades físico-químicas e alguns métodos de medidas utilizados	46
Tabela 4 –	Alguns catalisadores de MOF e seus derivados utilizados em diferentes reações	67
Tabela 5 –	Reagentes e solventes usados na síntese das MOFs	84
Tabela 6 –	Nomenclatura e características das MOFs e derivados produzidos	85
Tabela 7 –	Parâmetros experimentais dos testes realizados com os catalisadores produzidos para a Síntese Fischer-Tropsch	96
Tabela 8 –	Dados de análise de decomposição térmica dos materiais FB, CB, F4C6B e F6C4B.	105
Tabela 9 –	Teores mássicos relativos de Fe e/ou Co nas MOFs produzidas através do FRX-ED	108
Tabela 10 –	Concentração dos metais Ferro e Cobalto presentes nas MOFs e a razão entre eles	109
Tabela 11 –	Quantificação teórica e experimental dos metais Ferro e Cobalto presentes nas MOFs por ICP-OES, com percentuais em massa	109
Tabela 12 –	Análise textural das MOFs - área específica e volume de poros calculados via modelo BET	111
Tabela 13 –	Dados calculados para energia de ativação, frequência de rotação e rendimento nas diferentes temperaturas e taxa específica de produção de hidrogênio (r) (mL H ₂ / Min x g/Catalisador)	121
Tabela 14 –	Desempenho catalítico de M-BTC (M = Fe e/ou Co, 20 mg) na hidrólise de NaBH ₄ na presença de NaOH (20 mg)	125
Tabela 15 –	Teores relativos de Fe e/ou Co nos produtos de pirólise através do FRX-ED	132

Tabela 16 –	Concentração dos metais ferro e cobalto presentes nas MOFs pirolisadas	133
Tabela 17–	Valores experimentais dos metais Ferro e Cobalto nos produtos da pirólise	133
Tabela 18 –	Análise textural das amostras pirolisadas - área específica e volume de poros calculados via modelo BET	134
Tabela 19 –	Dados calculados para energia de ativação, frequência de rotação e rendimento nas diferentes temperaturas	137
Tabela 20 –	Dados calculados para r (mL H ₂ / Min x g/Catalisador) temperaturas para o material pirolisado	137
Tabela 21 –	Sistemas catalisadores, método de preparação, condições de reações e o valor de energia de ativação para reações com catalisadores previamente relatados.	138
Tabela 22 –	Área superficial (BET), diâmetro médio dos poros e valores cumulativos de volume de poros de dessorção de CB e F6C4B antes e depois da reação de Fischer-Tropsch	150
Tabela 23 –	Coeficientes de regressão linear obtidos por ICP-OES	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Fe-Co-MOFs	MOFs de ferro e cobalto
BET	<i>Brunauer Emmett e Teller</i>
DMF	N,N-Dimetilformamida
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
FTIR	Espectroscopia infravermelha por transformada de Fourier
FWHM	Largura total à meia altura
GLP	Gás liquefeito de petróleo
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
KJ	Kilo Joule
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFTs	Síntese de Fischer-Tropsch modificada.
MOFs	Metal-Organic Frameworks
STF	Síntese de Fischer-Tropsch
ATG	Análise Termogravimétrica
TOF	Frequência de Turnover
RTP	Redução à temperatura programada
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1	DEMANDA ENERGÉTICA E AQUECIMENTO GLOBAL	25
3.2	PROCESSOS QUÍMICOS QUE UTILIZAM FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO	26
3.2.1	A tecnologia GTL (gas to liquids)	26
3.2.2	Gás de Síntese e Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)	27
3.2.3	Hidroprocessamento	32
3.3	MECANISMOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	32
3.3.1	Mecanismo do carbeno	32
3.3.2	Mecanismo de hidroxicarbeno	33
3.3.3	Mecanismo de inserção do monóxido de carbono	35
3.4	CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS	40
3.4.1	Propriedades dos catalisadores	41
3.4.2	Preparação dos catalisadores	44
3.4.3	Caracterização do catalisador	45
3.5	PRINCIPAIS CATALISADORES USADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	48
3.5.1	Catalisadores suportados e promotores catalíticos	53
3.5.2	Óxidos como catalisadores	55
3.5.3	Principais fatores que influenciam o desempenho da SFT	56
3.6	TECNOLOGIAS PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	58
3.6.1	Reatores de Leito Fluidizado Circulante do tipo Kellogg	59
3.6.2	Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante	60
3.6.3	Reatores multitubulares do tipo Arge	60
3.6.3	Reatores Slurry	60
3.7	REDES METALORGÂNICAS (METAL-ORGANIC FRAMEWORKS)	62
3.7.1	MOFs e seus produtos derivados como catalisadores	64

3.7.2	Óxidos de ferro e de cobalto	67
3.8	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DO BOROHI-DRETO SE SÓDIO	69
3.8.1	Borohidreto de Sódio	72
3.8.1.1	Propriedades físico-químicas do Borohidreto de Sódio	72
3.8.1.2	Síntese e produção do NaBH ₄	73
3.8.1.3	Estabilidade e interação com solventes	75
3.8.1.4	Aplicações do NaBH ₄	76
3.8.2	Hidrólise Catalítica do NaBH₄	77
3.8.2.1	Mecanismo da reação de hidrólise do NaBH ₄	78
3.8.2.2	Fatores que influenciam a cinética da reação	79
3.8.2.3	Tipos de catalisadores utilizados na hidrólise do NaBH ₄	81
3.8.3	MOFs como Catalisadores na hidrólise do NaBH₄	82
4	MATERIAIS E MÉTODOS	84
4.1	MATERIAIS	84
4.2	SÍNTESE das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co)	84
4.2.1	Pirólise das MOFs	85
4.3	CARACTERIZAÇÃO	86
4.4	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA HIDRÓLISE DO BOROHI-DRETO DE SÓDIO	91
4.5	SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.1	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS M-BTC [M = Fe e/ou Co]	99
5.1.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	99
5.1.2	Difração de raios-X (DRX)	101
5.1.3	Análise termogravimétrica (ATG)	103
5.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	106
5.1.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	107
5.1.6	Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por energia dispersiva (FRX-ED)	108
5.1.7	Determinação da concentração de metais por ICP-OES nas MOFs	109

5.1.8	Fisissorção de N₂	110
5.1.9	Redução à temperatura programada	112
5.1.10	Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)	113
5.2	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NABH ₄ – MOFS	117
5.2.1	Produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH₄ em meio básico	123
5.2.2	Testes catalíticos em ciclos	126
5.3	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA PIRÓLISE DAS MOFS	129
5.3.1	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	129
5.3.2	Difração de raios-X (DRX)	129
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	130
5.3.4	Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por energia dispersiva (FRX-ED)	132
5.3.5	Determinação da concentração de metais por ICP-OES nos materiais pirolisados	132
5.3.6	Fisissorção de N₂	133
5.4	PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NABH ₄ – PRODUTOS DE PIRÓLISE	135
5.5	MOF MONO (Co) E BIMETÁLICA (Fe e Co) PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	139
5.5.1	Difração de raios-X após reação	143
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão após reação	144
5.5.3	Fisissorção de N₂ após reação	148
6	CONCLUSÕES	151
	REFERÊNCIAS	154
	APÊNDICE A - DADOS COMPLEMENTARES DE CARACTERIZAÇÕES E AVALIAÇÃO CATALÍTICA	170

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas temos observado um crescente aumento das emissões atmosféricas e antropogênicas de gases de efeito estufa, com destaque para o CO₂. Atualmente, boa parte da comunidade científica associa estas emissões ao aquecimento global, o que tem impulsionado a investigação e desenvolvimento de alternativas energéticas menos poluentes e, principalmente, a diminuição da dependência de combustíveis fósseis. Neste sentido, uma das mais interessantes tecnologias em desenvolvimento é a hidrogenação do CO₂ para a produção de hidrocarbonetos líquidos (Budzianowski 2016; Dovì et al. 2009).

A utilização de fontes renováveis de energia para impulsionar a reação de hidrogenação do CO₂ através da síntese de Fischer-Tropsch (STF) representa uma estratégia altamente eficaz para a mitigação das mudanças climáticas. Além disso, oferece uma boa oportunidade para o desenvolvimento sustentável nos setores de energia e meio ambiente. Na verdade, este processo não apenas reduz a quantidade crescente de CO₂ na atmosfera, mas também resulta na produção de compostos químicos e combustíveis valiosos (Barbato et al. 2014; Meiri, Radus, e Herskowitz 2017). A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é usada para a produção de combustíveis de alta pureza e petroquímicos a partir do gás de síntese (CO + H₂) na presença de catalisadores metálicos de cobalto e/ou ferro suportados ou não (Iglesia 1997; Tavasoli et al. 2008). Estes catalisadores apresentam, em geral, alta atividade e boa estabilidade para as reações de hidrogenação, bem como baixa atividade para a reação de deslocamento gás-água, tornando-os boas escolhas para aplicações em escala industrial. No processo SFT, H₂ e CO são cataliticamente convertidos em hidrocarbonetos de cadeia longa (hidrocarbonetos C₅₊) por meio de um processo de crescimento de cadeia em que unidades C₁ são polimerizadas (Mark E. Dry 2002a).

A hidrogenação catalítica é uma reação importante e amplamente utilizada em química sintética e aplicações relacionadas à energia. Igualmente importante, a desidrogenação catalítica tem sido usada na obtenção de compostos insaturados. Tradicionalmente, as reações de hidrogenação e desidrogenação catalítica têm sido realizadas por sistemas baseados em metais preciosos relativamente raros. Na última década, observou-se um interesse considerável no desenvolvimento de catalisadores baseados em metais de transição abundantes na Terra, como o ferro, que oferecem vantagens em termos de sustentabilidade e, em alguns casos, podem facilitar outras

reações, além de possuir às propriedades estéreas ajustáveis, por exemplo (Bernskoetter e Hazari 2018).

O hidrogênio é frequentemente apresentado como uma das alternativas sustentáveis em potencial aos combustíveis fósseis por possuir a maior energia por massa (142 MJ kg^{-1} vs, por exemplo, $55,6 \text{ MJ kg}^{-1}$ para o metano), além de possuir diversos meios de produção e ter um consumo ecologicamente verde. A produção de hidrogênio é uma das propostas para produção de energia limpa e renovável. Dentre estas propostas, o uso do hidrogênio como combustível possui um alto potencial de se tornar um importante combustível para um futuro de energia limpa (Demirci et al. 2010).

O hidrogênio é o combustível ecologicamente limpo, sendo produzido a partir de fontes renováveis e tendo subprodutos que não são danosos à saúde (Yüksel Alpaydın, Gülbay, e Ozgur Colpan 2019). Apesar de parecer algo relativamente novo, a ideia de operar sistemas de energia com hidrogênio apareceu por volta de 1874 e o conceito de “economia de hidrogênio” foi introduzida em 1923. Uma das maneiras de obter hidrogênio é através da desidrogenação do NaBH_4 . Embora a hidrólise do borohidreto de sódio seja um processo espontâneo e exotérmico, sua velocidade é bastante lenta sem a presença de um catalisador (Lai et al. 2015).

As redes metalorgânicas (MOFs) são estruturas cristalinas porosas que têm sido alvo de crescente interesse e pesquisa. Representando um grupo importante de sólidos cristalinos porosos, as MOFs têm recebido atenção significativa tanto da academia quanto da indústria nos últimos anos. Esses materiais são compostos por íons ou clusters metálicos ligados a ligantes orgânicos polifuncionais, resultando em estruturas com alta área de superfície, porosidade uniforme ajustável e excelentes propriedades físico-químicas (Kitagawa 2017) .

As redes metalorgânicas são geralmente sintetizadas por métodos solvotérmicos, mecanoquímicos, eletroquímicos, hidrotermais, por micro-ondas ou sonoquímicos. As MOFs podem ser aplicadas em diversas áreas da química, como catálise heterogênea adsorção, estocagem de gases, na entrega de fármacos, remoção de gás tóxico (Y. Z. Chen et al. 2018; S. Yang et al. 2009). Mais recentemente, tem sido proposto o uso de MOFs como precursores para a preparação de materiais porosos via decomposição térmica, tais como óxidos ou carbono amorfo. Estes produtos de pirolise podem herdar, total ou parcialmente, importantes características das MOFs, principalmente a sua elevada área de superfície e

porosidade.

Sendo assim, este trabalho se fundamenta na preparação de MOFs mono e bimetálicas tipo M-BTC [M = Fe e/ou Co] e seus respectivos produtos de pirólise. As MOFs foram sintetizadas via método solvotérmico e parte do material produzido foi pirolisado, sendo ambos caracterizados e testados como catalisadores heterogêneos para a reação desidrogenação do borohidreto de sódio (NaBH_4). Esta reação é particularmente interessante para este trabalho pois o NaBH_4 apresenta dupla função, atuando como agente redutor e promovendo a formação de nanopartículas metálicas, além de ser um armazenador de hidrogênio. Neste sentido, os testes realizados confirmaram a atividade catalítica dos materiais produzidos, mas também permitiram uma análise da redutibilidade dos catalisadores a partir do volume de hidrogênio produzido para cada teste realizado. Posteriormente, na segunda parte deste trabalho, os materiais produzidos serão testados como catalisadores heterogêneos para a reação de hidrogenação de CO utilizando o processo de Fischer-Tropsch (FT).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo principal a síntese e caracterização de MOFs de cobalto e/ou ferro e seus produtos de pirólise, bem como seu emprego como precursores para a preparação de catalisadores metálicos nanoestruturados. Além disso, avaliar a atividade catalítica dos materiais produzidos para reações de desidrogenação de NaBH_4 (para produção de hidrogênio) e hidrogenação de CO (Síntese de Fischer-Tropsch).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar MOFs mono e bimetálicas a base de ferro e/ou cobalto com elevada área de superfície específica;
- ✓ Usar as MOFs sintetizadas como precursores para a preparação de nanopartículas suportadas em carbono via decomposição térmica (pirólise);
- ✓ Caracterizar os materiais produzidos quanto a composição química, estrutura, microestrutura e superfície ativa;
- ✓ Investigar os efeitos dos parâmetros sintéticos sobre a propriedades estruturais, morfológicas e catalíticas dos materiais sintetizados;
- ✓ Estudar os efeitos de tamanho, forma e distribuição das espécies metálicas sobre a atividade catalítica.
- ✓ Avaliar o desempenho dos materiais obtidos como catalisadores para reações de desidrogenação de borohidreto de sódio, bem como avaliar a reutilizabilidade das amostras testadas;
- ✓ Avaliar o desempenho dos materiais obtidos como catalisadores para reações de Síntese Fischer-Tropsch.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DEMANDA ENERGÉTICA E AQUECIMENTO GLOBAL

Um dos principais componentes dos gases de efeito estufa emitidos na atmosfera da Terra é o dióxido de carbono (CO_2). O crescente aumento das emissões deste gás está diretamente relacionado a ação humana, provocando impacto significativo nas mudanças climáticas e na acidificação dos oceanos. A queima de combustíveis fósseis para geração de energia é responsável por dezenas de milhares de toneladas de CO_2 antropogênico emitido continuamente da terra na atmosfera. Entre as diferentes estratégias propostas para reduzir a concentração CO_2 na atmosfera, a transformação química do CO_2 em combustíveis de alto poder calorífico se coloca entre as mais atraentes (Saeidi, Amin, e Rahimpour 2014).

A redução da quantidade produzida, o armazenamento e o uso do CO_2 são temas constantemente debatidos ao longo das últimas décadas (B. Li et al. 2013; H. Yang et al. 2008). A conversão de CO_2 em combustíveis e outros produtos químicos de alto valor agregado, por meio do hidrogênio, pode levar a uma atenuação significativa das emissões atmosféricas deste gás nos próximos anos. (Jiang, Li, e He 2020).

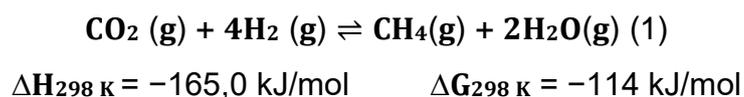
A utilização da biomassa como fonte de energia renovável é uma solução promissora para atender à crescente demanda energética global e, ao mesmo tempo, reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa. Isso contribui diretamente para a mitigação do aquecimento global. Biomassa refere-se a qualquer matéria orgânica renovável, seja de origem vegetal, animal ou proveniente de processos naturais ou artificiais. A produção de combustíveis a partir da biomassa, incluindo biomassa residual, pode diminuir ou até mesmo eliminar as emissões de CO_2 , o principal responsável pelo efeito estufa. A produção de gás de síntese a partir de biomassa é realizada principalmente através da gaseificação. Este processo termoquímico converte o material carbonáceo em gás combustível, voláteis, carvão e cinzas. A gaseificação ocorre quando o carbono reage com ar, oxigênio, vapor d'água, dióxido de carbono, ou uma mistura desses gases, a uma temperatura mínima de 700 °C (Rezaiyan e Cheremisinoff 2005). Além disso, a biomassa é uma das várias alternativas de fontes de carbono que podem ser exploradas para a produção de energia sustentável e para reduzir a dependência de combustíveis fósseis.

3.2 PROCESSOS QUÍMICOS QUE UTILIZAM FONTES ALTERNATIVAS DE CARBONO

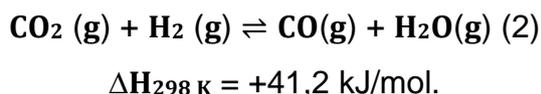
3.2.1 A tecnologia GTL (*gas to liquids*)

A busca por novas tecnologias que atendam as demandas energéticas de uma sociedade em constante crescimento, e que estejam em sintonia com as preocupações ambientais dos dias atuais, têm fomentado o desenvolvimento de processos de transformação de gás em hidrocarbonetos líquidos de elevada pureza. Em linhas gerais, a tecnologia GTL (*gas to liquids*) pode ser definida como a transformação catalítica do gás de síntese em uma gama abrangente de produtos líquidos. Ela pode ser dividida em duas etapas: a primeira consiste na obtenção do gás de síntese, este, uma mistura gasosa de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) produzida pela desidrogenação e oxidação do metano (CH₄). A segunda, considerada a mais importante, é a produção de hidrocarbonetos líquidos (nafta, diesel, querosene, parafinas) ou compostos oxigenados (dimetiléter ou metanol), geralmente através da SFT, que é um processo baseado na hidrogenação de CO e polimerização do monômero CH₂ (Mark E. Dry 2004).

A metanação do CO₂ é uma reação de hidrogenação exotérmica (Equação 1), reversível e termodinamicamente viável em condições ambientes. Em condições catalíticas, é tipicamente conduzida a temperaturas menores que 400°C (Aziz et al. 2014).



Tem-se que a metanação do CO₂ é precedida pela reação reversa de deslocamento gás-água (RWGSR) (do Inglês, *reverse water-gas shift reaction*), a qual é apresentada na equação 2. Entende-se que a formação de CO é resultado de etapas elementares de ativação e redução parcial do CO₂ sobre os sítios catalíticos.



A reação geral na equação 1 é favorecida em temperaturas mais baixas, mas devido às limitações cinéticas, um catalisador precisa ser utilizado. A análise da composição de equilíbrio em CO_x (x = 1 ou 2) da metanação pelo método de minimização de energia livre de Gibbs e as frações do produto final são apresentadas

Tabela 1, que mostra valores obtidos a partir de um estudo termodinâmico. (J. Gao et al. 2012).

Tabela 1 – Reações num sistema contendo COx e H₂.

Equação	ΔH_{298 K}	Descrição
$\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1	Metanação do CO
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-165,0	Metanação do CO ₂
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,2	Deslocamento gás-água
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,2	Reversa desloc. gás-água
$n \text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n \text{H}_2\text{O}$	-	Fisher-Tropsch
$n \text{CO} + 2n \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_n + n \text{H}_2\text{O}$	-	Fisher-Tropsch

Fonte: Adaptado de Gao et al. (2012).

3.2.2 Gás de Síntese e Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

O gás de síntese pode ser definido como uma mistura gasosa, constituída principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono, em uma relação H₂/CO = 0,5-3, embora também possa conter CO₂ (<10%). O monóxido de carbono é um composto muito reativo, que permite a conversão de gás de síntese em produtos químicos de base através de uma variedade de rotas catalíticas. Dentre os produtos que podem ser obtidos a partir do gás de síntese estão os álcoois, as olefinas de cadeia curta ou combustíveis como a gasolina, o dimetiléter, entre outros (Van Santen et al. 2013).

O gás de síntese, ou *syngas*, proveniente do biogás, pode ser utilizado na fabricação de metanol e nos processos de Fischer-Tropsch, produzindo hidrocarbonetos (olefinas e parafinas) e compostos oxigenados, tais como metanol e dimetil éter (DME). O CO presente no gás de síntese, assim como o CO₂ presente no biogás, também pode ser convertido em produtos de interesse comercial através da reação de hidrogenação, resultando em metanol, dimetil éter e/ou hidrocarbonetos. É de grande relevância ressaltar que o dióxido de carbono vem sendo acumulado na atmosfera devido ao uso excessivo de combustíveis fósseis, como por exemplo: petróleo e gás natural (Ganesh 2014).

O gás de síntese é caracterizado pela razão estequiométrica definida pela Equação 3, frequentemente referida como “M module”. Um M igual a 2 é ideal para a

produção de metanol, enquanto $M > 2$ significa excesso de H_2 e $M < 2$ indica déficit de H_2 . Outro parâmetro importante é a razão entre CO e CO_2 , onde valores altos aumentam a taxa de reação e a conversão por passe, além de diminuir a formação de água, reduzindo a desativação dos catalisadores. Entretanto, o CO_2 exerce um papel cinético importante na reação e deve estar presente no reator (Pellegrini et al. 2011).

$$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO_2 + CO} \quad (3)$$

A síntese Fischer-Tropsch (SFT) atrai interesse mundial na indústria, esse processo catalítico pode ser usado para converter gás natural e matérias-primas de biomassa em combustíveis por meio do intermediário de gás de síntese ($H_2 + CO$). Os fatores que contribuem para isso são: o aumento nas reservas de gás natural, a necessidade de valorizar o gás, o desejo de minimizar a queima do gás e a melhora na relação custo-eficiência do processo Fischer-Tropsch, resultado do desenvolvimento de catalisadores mais ativos e melhora nos projetos dos reatores. Esta tecnologia, largamente conhecida como “gas to liquids (GTL)” (gás a líquido), envolve a utilização de versões modernas do processo Fischer-Tropsch, que foi desenvolvido na Alemanha no início do século XX, para produção de gasolina sintética (Mark E. Dry 2002b).

Através deste processo, as moléculas do gás são quimicamente alteradas e recombinadas para produzir combustíveis sintéticos com as mesmas propriedades dos derivados convencionais do petróleo. O gás natural utilizado como fonte alternativa na produção do gás de síntese (mistura $CO + H_2$) amplia ainda mais as oportunidades para a retomada à rota tradicional GTL. Os processos de obtenção mais conhecidos são: reforma por vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos líquidos e gasosos. Estes processos podem gerar misturas de hidrogênio e monóxido de carbono de diversas composições e dependendo de sua subsequente utilização, o teor de hidrogênio pode ser aumentado pela transformação química do CO via reação de deslocamento gás-água (Mark E. Dry 2002b).

Comparando à produção de hidrocarbonetos derivados do petróleo a tecnologia GTL, temos algumas vantagens, como a produção de diesel de alta cetanagem (70-80), dado o alto rendimento em hidrocarbonetos lineares, proporcionando desempenho superior para os motores. Outro aspecto relevante é a especialidade da tecnologia GTL no tocante à produção de destilados médios (combustível de aviação, querosene e diesel), gerando de 65 a 85% de produtos classificados como destilados

leves, contra cerca de 40% produzidos no fracionamento do petróleo. Além disso, a qualidade dos lubrificantes produzidos por GTL é bastante superior à dos derivados de petróleo. Logo, pode substituir parcialmente o petróleo como principal matéria-prima para a produção de combustíveis, em fontes pontuais (na planta industrial) a geração de CO₂ e a captura do gás, permitindo assim a redução das taxas líquidas de emissão e, conseqüentemente, o potencial de efeito estufa da tecnologia GTL; o combustível produzido tem menor teor de aromáticos e menor geração de material particulado (fuligem) durante a combustão, o que representa um ganho em termos de segurança e saúde ocupacional (Kavalov e Peteves [s.d.]).

Dentre os processos existentes que visam a redução e utilização de CO₂, temos a redução eletroquímica de CO₂, a conversão de CO₂ em metanol, onde o CO é produzido pelo deslocamento reverso de água-gás (RWGS), que oferece alta flexibilidade devido ao CO poder ser usado tanto na síntese de metanol quanto na Fischer-Tropsch (FT) *downstream* para produtos químicos e combustíveis (Riedel et al. 2001). Temos também a hidrogenação direta do CO₂ que pode levar à produção de hidrocarbonetos, incluindo alcanos e olefinas.

A hidrogenação direta de CO₂ para formar espécies como -CH₂ é um processo que pode ocorrer por meio de adsorção dissociativa, onde as moléculas de CO₂ se quebram em fragmentos como -CO e -O, que então reagem com hidrogênio para formar os produtos desejados. No entanto, a extensão em que esse processo ocorre não é completamente compreendida, ou seja, não se sabe com certeza quanto do CO₂ é convertido em -CH₂ e quanto é convertido em outros produtos. Isso pode depender de vários fatores, como a composição do catalisador utilizado e as condições de reação. Outra rota possível é o FT direto de CO₂ e H₂ (CO₂-FT) realizando RWGS seguido por FT em um reator, que é termodinamicamente mais fácil do que RWGS porque o processo geral é exotérmico. O processo CO₂-FT é muito atraente porque fornece uma rota para a produção direta de alcanos e olefinas a partir do CO₂ e H₂ (Xiaoding e Moulijn 1996). Abaixo, encontra-se a Tabela 2 que apresenta a "Influência de Parâmetros na SFT" (Síntese de Fischer-Tropsch), a qual fornece uma análise detalhada dos diversos fatores que impactam o processo catalítico.

Tabela 2 – Influências das condições de operação, como temperatura, pressão velocidade espacial e razão H₂/CO sobre a seletividade dos produtos da SFT.

Seletividade/ Parâmetros	Crescimento dos parâmetros			
	Temperatura	Pressão	Velocidade	Razão H ₂ /CO

Distribuição do número de carbono	Menor valor de α	Maior valor de α	espacial	
			- 1	Menor valor de α
Metano	Aumenta	Diminui	Diminui	Aumenta
Alceno	- 2	- 2	Aumenta	Diminui
Oxigenados	- 2	Aumenta	Aumenta	Diminui
Aromáticos	Aumenta	- 2	Diminui	Diminui
Conversão do gás de síntese	Aumenta	Aumenta	Diminui	- 2

Fonte: Ail e dasappa (2016).

- 1 Depende das reações secundárias
- 2 Depende de outros fatores mais complexos

Ainda dentre as sínteses de Fischer-Tropsch que pode ser obtido através do gás natural (GTL) ou da biomassa (BTL) em combustíveis sintéticos livres de contaminantes esse gás de síntese pode haver a conversão em uma mistura multicomponente de hidrocarbonetos lineares, ramificados e produtos oxigenados. Dentre estes compostos destacam-se os alcenos, principalmente aqueles com a dupla ligação presente no carbono alfa, denominados de alfa-olefinas. As alfa-olefinas possuem um amplo leque de aplicações, tendo uso destacado nas indústrias de polímeros, surfactantes e detergentes. Estes compostos também são largamente empregados na indústria de lubrificantes para obtenção de óleos pesados sintéticos de alto valor agregado e como insumo petroquímico.

Atualmente, a maior parte da produção de alfa-olefinas tem o etileno como matéria-prima. Este produto é derivado do petróleo, exigindo tratamentos rigorosos para a remoção de contaminantes, o que encarece o processo. Uma alternativa a este método seria a síntese de alfa-olefinas utilizando gás natural, uma matéria-prima significativamente mais limpa do que o carvão mineral e o petróleo. Partindo do gás natural, a síntese de FT produz hidrocarbonetos isentos de compostos contendo enxofre, nitrogênio, aromáticos e metais pesados. Esta rota, além de agregar valor ao gás natural poderá viabilizar a produção do gás a partir das grandes reservas, principalmente as localizadas em regiões de difícil acesso (Souza 2010).

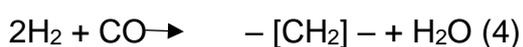
Olefinas são hidrocarbonetos alifáticos contendo pelo menos uma dupla ligação carbono-carbono. Quando esta dupla ligação está no carbono de número 1 (um) da cadeia, ou carbono alfa, estes hidrocarbonetos recebem a denominação de alfa-

olefinas. Quando as olefinas reagem com halogênios, formam líquidos oleosos, sendo esta propriedade responsável pela origem do nome olefinas (gás olefiante (etileno ou eteno), gás formador de óleo). As olefinas mais importantes usadas na obtenção de produtos petroquímicos são o etileno, o propileno, o butileno e o isopreno. Estas olefinas geralmente são co-produzidas através do craqueamento do etano, do GLP, de frações líquidas de petróleo e resíduos. As olefinas são caracterizadas por sua alta reatividade comparada aos hidrocarbonetos parafínicos. Elas podem facilmente reagir com água, oxigênio ou HCl para formar produtos de maior valor agregado. As olefinas também podem reagir entre si para produzir importantes polímeros como o polietileno e o polipropileno (Steingruber 2004) .

As principais rotas para obtenção de olefinas são: oligomerização do etileno e síntese de Fischer- Tropsch seguida da purificação dos produtos. A rota via síntese de Fischer-Tropsch, geralmente faz uso de gás de síntese (CO+H₂), proveniente da reforma do gás natural. O CO reage com o H₂ para formar uma distribuição de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos. Os hidrocarbonetos parafínicos são usados como combustíveis sintéticos, em substituição à gasolina e ao diesel. As olefinas, por sua vez, apresentam um amplo leque de aplicações, sendo que seu grande mercado encontra-se nas indústrias de polímeros, surfactantes e detergentes, além de serem usadas na indústria de lubrificantes para se obter óleos pesados sintéticos de alto valor agregado (Souza 2010).

Atualmente, o processo de Síntese de Metanol é realizado industrialmente a partir de gás de síntese com uma pequena proporção de CO₂. Todavia, entre os processos propostos para valorizar CO₂, a Síntese de Metanol se apresenta como um dos mais interessantes pela relevância industrial do metanol. O metanol serve como uma de base química, pois a partir dele pode-se obter inúmeros produtos químicos e combustíveis, como ácido acético, formaldeído, gasolina (MTL), olefinas (MTO), entre outros.

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico, bastante exotérmico, que pode ser separado em duas etapas. A primeira etapa é a formação de radicais (monômeros - (CH₂) -) através da hidrogenação do monóxido de carbono (CO). Por outro lado, a segunda etapa é a polimerização dos radicais obtidos anteriormente, formando água e compostos de C₁ até C₅₀. De maneira geral, a reação de SFT pode ser expressa mediante a Equação 4:



Inicialmente duas moléculas de hidrogênio (H_2) são adsorvidas, seguidas da adsorção da molécula de CO. Logo após, a molécula de CO adsorvida dissocia-se, e, dois átomos de hidrogênio são transferidos para formar água (H_2O). Posteriormente, a molécula de H_2O dissocia-se e ocorre a transferência de dois átomos de hidrogênio para formar o radical CH_2 . Por fim, a ligação de C-C é formada para gerar cadeias longas, reação de polimerização (Mark E. Dry 2004).

3.2.3 Hidroprocessamento

Após a reação de SFT, quando há a formação de parafinas pesadas (graxas), o produto é submetido a um processo de craqueamento, até que se alcancem as frações mássicas desejadas. O processo de craqueamento deve fragmentar as frações mais pesadas naquelas desejadas, e as frações que já estão no tamanho adequado não devem mais sofrer fragmentação (Fernandes e Teles 2007).

Usualmente são utilizados catalisadores bifuncionais (sítio ácido/metálico) no hidrocraqueamento; os sítios ácidos favorecem o craqueamento, enquanto os sítios metálicos favorecem a hidrogenação e desidrogenação. O hidroprocessamento é utilizado para o tratamento da cera produzida no processo FT a baixas temperaturas. A cera é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da cera, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (Vosloo 2001).

3.3 MECANISMOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

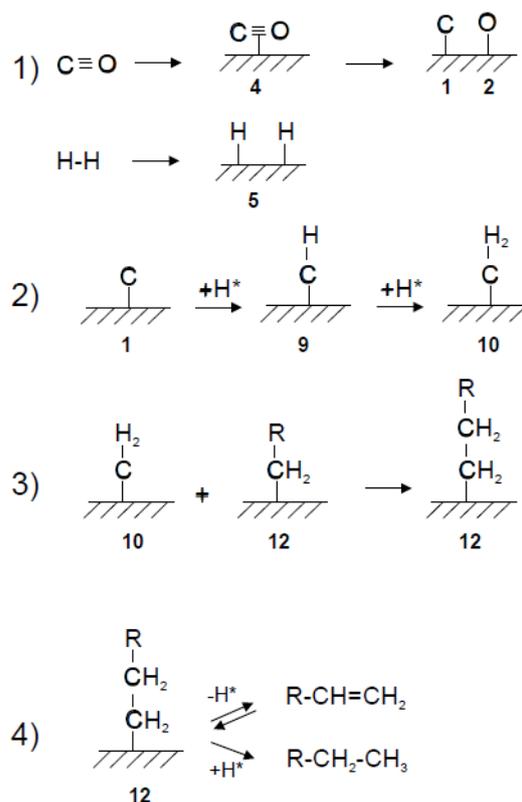
A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) envolve um esquema de reações complexas composto de uma infinidade de intermediários reativos e reações elementares. Alguns mecanismos foram propostos na literatura, sendo o do carbeno, o do hidroxicarbeno e o de inserção de CO os mais citados.

3.3.1 Mecanismo do carbeno

No mecanismo do carbeno (Figura 1) ocorre, primeiramente, a dissociação do CO e do H_2 sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C_1 (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido. Em seguida, o carbono

reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃, devido à facilidade de hidrogenação dos átomos de carbono. Estes intermediários formados podem, posteriormente, ligar-se entre si e formar hidrocarbonetos de cadeias maiores. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, que está adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: (i) Desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (ii) Hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou; (iii) Crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH₂ adsorvido) é a espécie intermediária chave (Ciobîcă et al. 2002).

Figura 1 – Representação esquemática do mecanismo do carbeno.



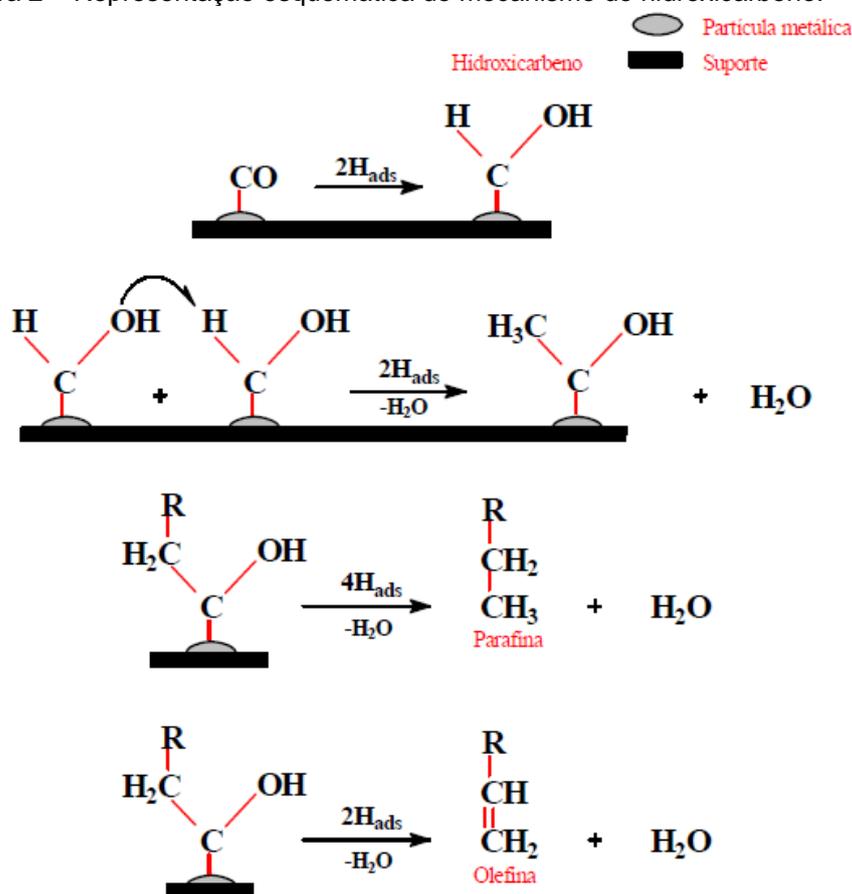
Fonte: Van der laan (1999).

3.3.2 Mecanismo de hidroxicarbênio

No mecanismo de hidroxicarbênio, o crescimento da cadeia ocorre através da reação de condensação de duas espécies hidroxicarbênio (CHOH adsorvidas) com a eliminação de água. As espécies de hidroxicarbênio são as intermediárias chaves. Estas espécies são formadas pela hidrogenação parcial do CO adsorvido. O

meccanismo explica a formação de alcoóis por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio. A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch conduz à participação destes no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses alcoóis e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo oxigênio. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidrocarbonos eletrofílicas não é evidente (Davis 2001).

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo do hidrocarbono.

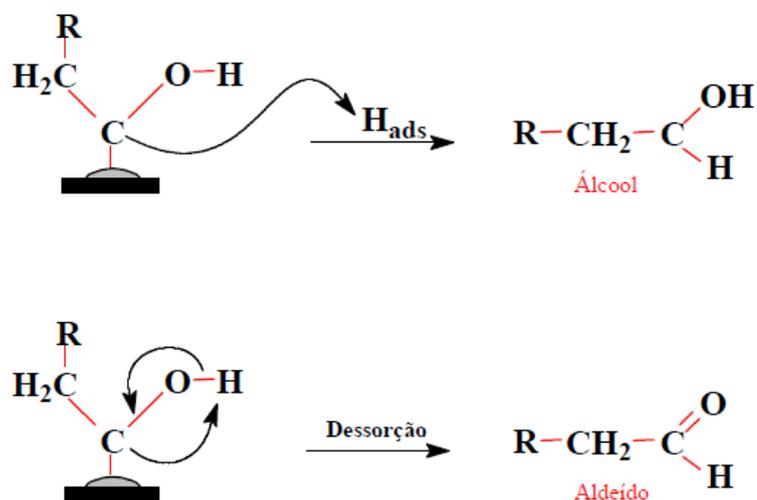


Fonte: Davis (2001).

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 3). Explica também a formação de alcoóis, através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos pela dessorção do intermediário RCHOH, conforme apresentado na Figura 4. A base deste mecanismo está na ocorrência

de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch e estes alcoóis participam no crescimento da cadeia (Ciobîcă et al. 2002)

Figura 3 – Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.

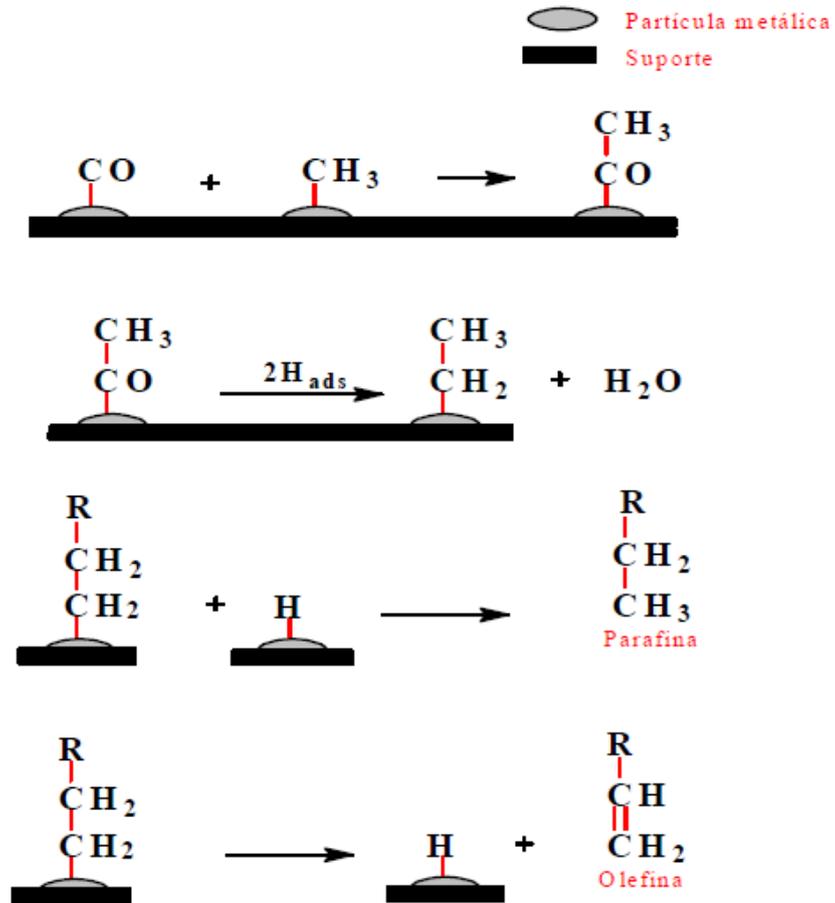


Fonte: Ciobîcă et al. (2002).

3.3.3 Mecanismo de inserção do monóxido de carbono

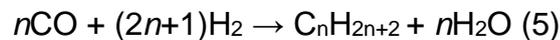
Mecanismo de Inserção do monóxido de carbono (CO), visando explicar a formação dos oxigenados, surgiu a proposta do mecanismo de inserção do monóxido de carbono (CO) na ligação metal-carbono, durante o processo de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. O mecanismo de inserção de CO é, particularmente diferente dos dois mecanismos citados anteriormente, pois o CO permanece intacto. Neste mecanismo os hidrocarbonetos se ligam através da inserção do CO nas moléculas dos hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y . O oxigênio terminal é finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , e a água é dessorvida. Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido ao carbono elementar e, subsequentemente, convertido em intermediários CH e CH_2 , que podem facilmente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeia mais longa (Ciobîcă et al. 2002).

Figura 4 – Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.

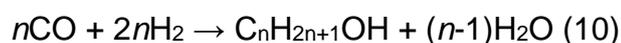
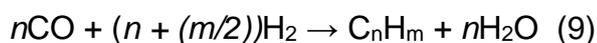


Fonte: Pichler e Schulz (1970).

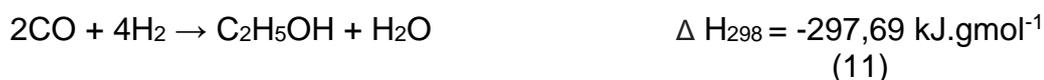
Na síntese de Fischer-Tropsch, são obtidos hidrocarbonetos pela conversão catalítica do gás de síntese como já citado, agora enfatizamos, os principais produtos da síntese, as parafinas e olefinas, cujas reações são mostradas respectivamente nas equações abaixo.



Estas reações são fortemente exotérmicas, com $\Delta H_{298} \approx -167 \text{ kJ.gmol CO}^{-1}$ (DALAI e DAVIS, 2008), fazendo com que a remoção de calor do reator seja um ponto crítico do processo. Reações secundárias incluem a produção de metano (7), de carbono sólido pela reação de Boudouard (8) e de outros materiais carbonáceos (equação 9), além da produção de álcoois (equação 10).



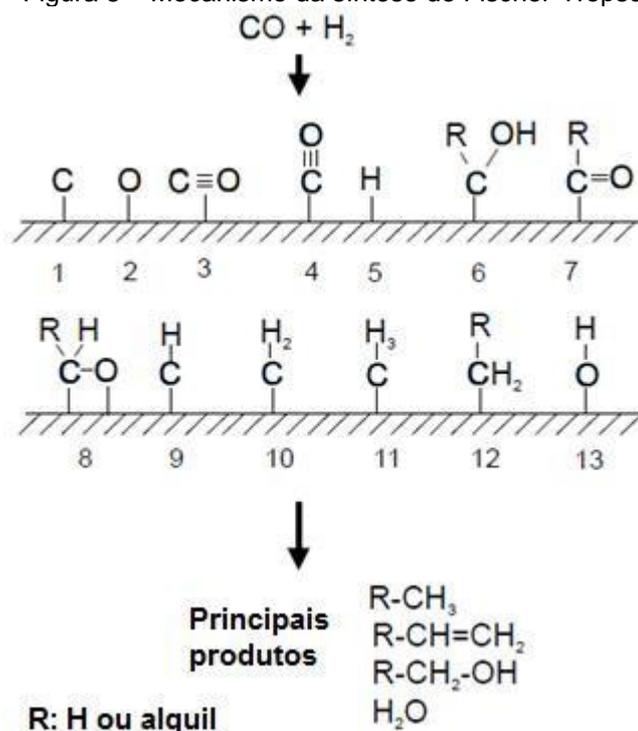
O etanol é outro álcool formado na reação, com equação termoquímica mostrada na equação (11).



O mecanismo de reação consiste em uma polimerização que leva a uma distribuição de produtos com diferentes pesos moleculares, chamada de distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição está relacionada ao rendimento do produto e ao número de carbonos, sendo seu mecanismo representado na Figura 6. As seguintes etapas fazem parte deste mecanismo:

1. Adsorção dos reagentes;
2. Iniciação da cadeia;
3. Crescimento da cadeia;
4. Terminação da cadeia;
5. Dessorção dos produtos;
6. Readsorção e reações futuras

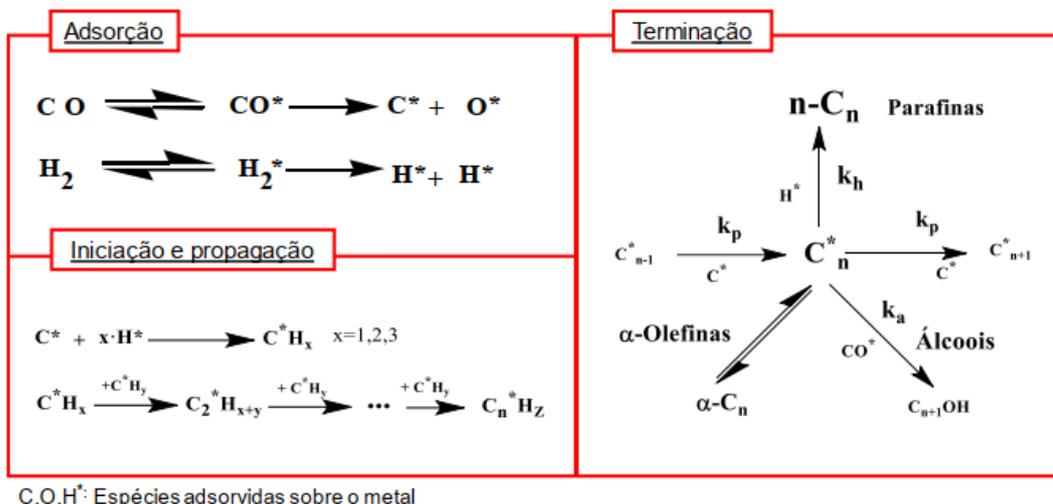
Figura 5 – Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch



Fonte: Souza (2010).

Em qualquer caso, em geral está aceito que o processo de formação de hidrocarbonetos ocorre através de 3 etapas catalíticas na superfície metálica do catalisador (Figura 7): 1ª é a etapa de iniciação em que o H_2 e o CO se adsorvem, dissociam-se e combinam-se sobre os centros ativos para dar lugar a espécies mono-carbonatadas parcialmente hidrogenadas; 2ª é a etapa de propagação durante a qual as espécies mono-carbonatadas se unem de forma sequencial seguindo um mecanismo de polimerização por adição em cadeia, dando lugar a espécies C_xH_y lineares e a 3ª é a etapa de terminação, onde as cadeias em crescimento desorvem-se do centro ativo (Mello 2017).

Figura 6 – Mecanismo simplificado da polimerização superficial de monômeros -CHx-, formados por hidrogenação de CO adsorvido.



Fonte: Mello (2017).

A formação de parafinas, α -olefinas ou produtos oxigenados dependem do evento catalítico que precede a dessorção. Se a etapa de terminação envolve hidrogenação por inserção de H ou de uma unidade CH_3 , o produto dessorve como uma parafina, se ao contrário ocorre a abstração de hidrogênio no carbono β obtêm-se uma α -olefina, e finalmente, se ocorrer a inserção de uma molécula de CO ativada não-dissociativamente obtêm-se um produto oxigenado (de Klerk 2008).

De acordo com a natureza de polimerização da etapa de propagação e considerando a cinética de cada evento de inserção como independente da longitude de crescimento da cadeia, a distribuição de produtos obtidos pode ser descrita pela equação 12:

$$W_n/n = \alpha^{n-1} \cdot (1 - \alpha)^2 \quad (12)$$

onde: W_n é a fração mássica dos produtos e n é o número de átomos de carbono ou o comprimento da cadeia e α o parâmetro denominado probabilidade de crescimento da cadeia. O valor de α constitui um balanço entre as constantes cinéticas para os eventos de propagação e terminação de uma cadeia hidrocarbonetos em crescimento e dependem das condições de reação, como temperatura, pressão e concentração, e o tipo de catalisador, de acordo com a equação 13. Portanto, este parâmetro determina a seletividade dos produtos de hidrocarbonetos, pela capacidade de um catalisador para catalisar a propagação da cadeia e a terminação da cadeia, Este modelo prevê uma distribuição de produtos denominada distribuição de Anderson-Schulz-Flory ou ASF (Flory 1936; Förtsch, Pabst, e Groß-Hardt 2015):

$$\alpha = r_{propagação} / r_{propagação} + r_{terminação} \quad (13)$$

A natureza dos produtos oxigenados é determinada pelo tipo de catalisador e pelas condições de operação. Álcoois, aldeídos e ácidos carboxílicos são produtos primários da reação FT, originados pela hidrogenação parcial da etapa de crescimento de cadeia. Cetonas e ésteres são produtos secundários, obtidos sob condições de operação mais severas (de Klerk 2008).

A partir das reações de hidrogenação do CO (gás de síntese) e do CO₂ pode-se obter também tanto o metanol quanto o dimetil éter, a seletividade destas reações para o produto desejado é altamente dependente das condições do processo como: razão H₂/CO ou H₂/CO₂, pressão, temperatura e tipo de catalisador. Além do DME e do metanol, outros produtos podem ser formados, tais como: eteno, butano e propeno. A produção de eteno, propeno e butano através de fontes renováveis também tem atraído muita atenção dos pesquisadores nos últimos anos, uma vez que estes produtos são de grande interesse da indústria química e a sua produção industrial é realizada através do refino do petróleo, os catalisadores para hidrogenação do CO são os mesmos utilizados na hidrogenação do CO₂ (D. Sun, Yamada, e Sato 2015).

Para a síntese direta do DME e/ou hidrocarbonetos através das reações de hidrogenação do CO ou CO₂, deve-se utilizar catalisadores bifuncionais, ou seja, catalisadores que tenham dois tipos de sítios: um metálico, para que ocorra a reação de conversão do CO/CO₂ em metanol, e um ácido, para que ocorra a reação de desidratação do metanol formado para o produto desejado. Os produtos formados são diretamente relacionados com o tipo de suporte e/ou aditivo presente no catalisador. Por exemplo, suportes com sítios ácidos de Lewis ou Brønsted podem favorecer a síntese do DME, através da reação de desidratação (Guo et al. 2018).

3.5 CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

De acordo com a fase reacional ocupada pelo catalisador e reagente, de maneira geral, a catálise pode ser classificada em dois grupos: homogênea ou heterogênea. Na catálise homogênea como já foi dito o catalisador encontra-se na mesma fase que os reagentes e são comumente solúveis no meio reacional, tornando-o, assim, mais disponíveis e possibilitando o maior controle sobre a quimio, a regio e a enantiosseletividade do catalisador (Dalpozzo 2015).

A catálise heterogênea é também conhecida por fenômeno de contato, onde a reação se concretiza entre as espécies adsorvidas na superfície do catalisador em

cinco etapas consecutivas, que podem afetar mais ou menos significativamente a velocidade global da reação. As etapas envolvidas são: difusão dos reagentes, adsorção nos sítios ativos presentes na superfície do catalisador, reação química, dessorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos. As etapas de difusão são processos físicos de transferência das moléculas, ocorrendo dos poros para a superfície e, posteriormente, da superfície para os poros. As demais etapas são fenômenos químicos (Védrine 2015)

A catálise heterogênea possui algumas vantagens, dentre elas, maior facilidade em separar o catalisador do meio reacional, eliminação dos problemas de corrosão e de tratamento de efluentes. Porém, também possui algumas desvantagens como a dificuldade em controlar a temperatura para reações muito exotérmicas e as limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos, seja na interface das partículas, seja dentro dos poros do catalisador. Mas, mesmo com algumas desvantagens, os catalisadores heterogêneos são os mais utilizados na indústria química (Srinivasan et al. 2019).

A catálise heterogênea envolve transformações de moléculas na interface entre um sólido (o catalisador) e uma fase gasosa ou líquida que carrega estas moléculas. Essas transformações envolvem uma série de fenômenos que necessitam de estudos específicos, entre eles, saber a constituição do catalisador, interna e superficial, e quais as transformações que ocorrem durante o processo catalítico (reações químicas, mudanças de fase, sinterização superficial da fase ativa etc). Entender a modificação da fase gasosa ou líquida (composição, cinética, etc). Compreender a natureza da interface (espécies adsorvidas, tipo de ligação estabelecida pelas espécies com a superfície do catalisador) (DELANNAY 1984).

3.4.1 Propriedades dos catalisadores

Devido à complexidade e gama de catalisadores e reações existentes algumas propriedades de uma superfície sólida de um catalisador são melhor determinadas por estudos associados às possíveis ligações moleculares existentes na superfície. Neste sentido, as reações catalíticas são normalmente representadas por múltiplos mais de um mecanismo. O que se pode fazer são algumas considerações gerais, tais como:

- Existência de forças residuais de superfície (forças de van der Waals) que contribuem na adsorção física;
- Forças moleculares (dos líquidos);
- Ligações metálicas (forças de ligações insaturadas; elétrons);
- Forças homopolar (em um único sentido) em ligações atômicas;
- Forças eletrostáticas em ligações iônicas;

Conseqüentemente, os mecanismos reacionais e as velocidades de reações que ocorrem na superfície de contato dependerão essencialmente de alguns parâmetros, tais como (DELANNAY 1984):

- Natureza das forças insaturadas na superfície do catalisador;
- Natureza das forças reativas dos reagentes e do solvente (se usado);
- Adsorção, arranjo espacial, deformação, e, em alguns casos, transformação (isomerização, craqueamento etc.) dos reagentes na superfície de contato.
- Diminuição da energia livre e o calor de formação da reação química.
- Tempo de contato dos produtos de reação;
- Temperatura e pressão (em processos gasosos);
- Reações paralelas, ou laterais, ocorrendo.

Um catalisador muitas vezes é desenvolvido visando sua aplicação em uma reação específica, e um bom catalisador tem que reunir algumas propriedades fundamentais e outras consideradas secundárias. Sendo as principais: Atividade – uma grande atividade implica diretamente em obter uma velocidade de reação elevada, ou seja, mols de produto formado por volume de catalisador por hora; também pode ser expresso como frequência de rotação (moléculas do reagente transformadas por sítio ativo, na unidade de tempo). Normalmente um bom catalisador deve combinar elevadas atividade e produtividade.

Outra característica é a seletividade – uma boa seletividade permite obter um bom rendimento do produto desejado e impedir a formação dos indesejáveis. Ser seletivo é direcionar a reação para o mecanismo de interesse e conseguir obter maior quantidade do produto formado, podendo ser expressa em mols de produto desejado por mol de reagente convertido. A alta seletividade reduz o custo de separação, purificação e tratamento dos rejeitos. Destaca-se a estabilidade – uma boa

estabilidade do catalisador está relacionada com a quantidade de produto químico processado durante sua vida útil.

Atualmente, sabe-se que o catalisador permanece inalterado apenas teoricamente, pois, na realidade durante a sua utilização industrial ocorrem diminuições da atividade e seletividade, ocasionadas pelos seguintes fenômenos: deposição de coque nos sítios ativos dos catalisadores, pela presença de reações indesejáveis, tais como hidrogenação e polimerização. Ataques aos sítios ativos pelos agentes ácidos (solubilização). Ataques aos sítios ativos por agentes voláteis, como o cloro presente em uma reação de reforma. Recobrimento dos sítios metálicos, ocasionado pela mudança da estrutura cristalina do suporte. Adsorções progressivas de venenos presentes nas impurezas dos reagentes ou produtos formados.

Como características secundárias podem-se citar a morfologia – as características morfológicas externas do catalisador, que são sua forma e sua granulometria, devem atender as necessidades do processo catalítico a que se destina o catalisador preparado. Por exemplo: são recomendados catalisadores esféricos para serem utilizados em um leito turbulento, limitando, assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão. Resistência mecânica – uma boa resistência mecânica engloba elevadas resistências ao atrito, a friabilidade e ao esmagamento, propriedades que permitem ao catalisador resistir, quando no leito catalítico, às diversas ações mecânicas existentes.

Estabilidade térmica – em algumas reações endotérmicas ou exotérmicas, uma boa condutividade térmica da massa catalítica permite diminuir o gradiente de temperatura tanto no interior do grão como no leito catalítico, favorecendo as transferências de calor. Regenerabilidade – conforme foi colocado na estabilidade, sabe-se que só teoricamente um catalisador é retirado do reator completamente intacto após o seu tempo de campanha. O processo de regeneração ocorre quando o catalisador se torna ineficiente, ou seja, perde sua atividade ou sua seletividade. Neste caso, ele precisa ser regenerado, sendo para isto submetido a condições que permitem sua recuperação parcial ou total.

Reprodutibilidade – é uma propriedade que, embora, esteja relacionada com a etapa de preparação do catalisador, somente pode ser avaliada após as etapas de caracterização e avaliação catalítica. Uma vez que o preparo de um catalisador

envolve várias etapas e inúmeros parâmetros, a reprodutibilidade é de difícil maximização. Preço – mesmo que um catalisador possua todas as características citadas nos itens anteriores, ainda assim, ele precisa ter um custo de produção atrativo industrialmente. O desenvolvimento de catalisadores mais ativos contribui com a redução dos gastos operacionais. Na maioria dos casos, uma redução operacional ocasionada pela diminuição de poucos graus em um processo catalítico, representa uma grande economia para a empresa. Conseqüentemente, todo o investimento feito em pesquisa por empresas da área, seja de caráter tecnológico ou acadêmico, representa uma grande visão de futuro, uma vez que o conhecimento dos detalhes das características dos catalisadores é tão importante para a ciência quanto para a operação eficiente dos processos industriais (PONCELET, GRANGE, e JACOB 2010).

3.4.2 Preparação dos catalisadores

Entre a ampla gama de catalisadores existentes, as características dos catalisadores "puros", "mássicos" ou "não suportados" referem-se a substâncias químicas bem definidas, como metais (platina, níquel) ou óxidos (CuO, Al₂O₃). Em geral, esses catalisadores são obtidos por métodos convencionais da química ou metalurgia, como cristalização, precipitação ou redução. Alguns métodos mais complexos também são utilizados, como os empregados na obtenção de níquel-Raney e alumina. A preparação de catalisadores suportados geralmente ocorre por um dos três métodos seguintes: 1) impregnação, 2) coprecipitação, ou 3) deposição/precipitação (Oliveira 2008).

1) Impregnação: consiste em impregnar o suporte com uma solução de algum composto da espécie catalítica. Primeiramente, prepara-se uma solução do composto de uma concentração apropriada para obter grãos ou cristalitos de tamanho desejado na superfície. A proporção adequada de promotor também é dissolvida na solução. Tanto o composto que gera a espécie ativa como o promotor devem se decompor facilmente a temperaturas não muito elevadas.

Em seguida, coloca-se o suporte formando uma suspensão (*slurry*), sob agitação, para evaporar suavemente (60° - 80°C) até se obter a deposição dos solutos sobre o suporte. O líquido restante pode ser separado por filtração e o sólido é seco e calcinado. Às vezes, evapora-se até quase a secagem, obtendo-se a precipitação de todo o soluto sobre o suporte. Por exemplo, é efetuada a obtenção de

um catalisador de óxido de cobre suportado em γ -Al₂O₃, preparando-se uma solução de nitrato de cobre de concentração apropriada. Adiciona-se a alumina à solução e evapora-se, lentamente, até se obter na superfície do suporte a quantidade de interesse. Filtra-se e o sólido é seco a uns 120°C. Posteriormente, o sólido é deixado em um forno a 500°C durante umas 5 horas para obter a decomposição do nitrato a óxido. Caso o objetivo seja a obtenção de cobre metálico suportado em γ -Al₂O₃, submete-se o óxido anteriormente obtido a uma redução com hidrogênio a 500°C.

2) Coprecipitação: consiste em precipitar o agente ativo ou seu precursor, o promotor e o suporte simultaneamente. Para tanto, prepara-se uma solução das espécies envolvidas e por modificação de alguma propriedade, como pH, provoca-se a precipitação conjunta dos diferentes componentes na proporção de interesse. Por exemplo, pode-se obter um catalisador de cobalto suportado em sílica-gel sem promotor, preparando-se uma solução de nitrato de cobalto e metassilicato de sódio e submetendo-a a uma alcalinização com hidróxido de potássio. Assim, obtém-se a precipitação simultânea do hidróxido de cobalto e da sílica gel. O precipitado é lavado, seco e calcinado a uns 300°C.

3) Deposição ou Precipitação: consiste em depositar ou precipitar o agente ativo sobre o suporte a partir de uma solução. Primeiramente, prepara-se uma solução do componente ativo e do promotor (se o houver) e a ela adiciona-se o suporte sólido para formar uma suspensão. Em seguida, adiciona-se uma terceira substância para provocar a precipitação do agente ativo sobre o suporte. Um exemplo é a obtenção do paládio sobre o carvão ativo. Prepara-se uma solução de nitrato de paládio, adiciona-se o carvão ativo e faz-se borbulhar hidrogênio, o qual reduz o paládio e permite a precipitação deste metal sobre a superfície do carvão.

3.4.3 Caracterização do catalisador

As técnicas empregadas em caracterização de catalisadores são inúmeras, dentre as várias características investigadas em um material catalítico existem alguns procedimentos mais comuns para estudar os sólidos catalíticos, inicialmente conhecer a composição total do sólido, descobrindo a natureza da fase que pode ser determinada juntamente com os estudos do tamanho e forma das partículas de cada fase e a distribuição das fases dentro do sólido, por exemplo. Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reação, com o método empregado na

sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura (DELANNAY 1984). Algumas características são consideradas essenciais, sendo importante seu conhecimento prévio e o entendimento de seu comportamento, dentre as características estão.

- Suporte: área total, estrutura porosa, estabilidade térmica, estabilidade química, estabilidade mecânica, acidez superficial etc.;
- Dispersão e localização do metal (fase ativa) no suporte: avalia a área metálica, distribuição dos tamanhos dos cristalitos, tamanho e a localização dos cristalitos, dispersão etc.
- Componente ativo: analisa a interação metal-suporte, estados de oxidação, homogeneidade da superfície.

A Tabela 3 apresenta alguns métodos utilizados no estudo das propriedades físico-químicas de materiais catalíticos.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas e alguns métodos de medidas utilizados.

Propriedades	Métodos de Medidas
Composição química elementar	Métodos químicos clássicos, fluorescência de raio X, espectrometria de emissão, adsorção atômica, espectrometria de chama.
Natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores	Difração de raios X, difração de elétrons, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância magnética nuclear, espectrometria de infravermelho, espectrometria Raman, espectroscopia ultravioleta e visível, métodos magnéticos, análise termogravimétrica, análise térmica diferencial
Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)	Método BET, porosimetria, quimissorção, difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, métodos magnéticos, métodos químicos, microssonda eletrônica.
Superfície ativa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção),

	ressonância paramagnética eletrônica, espectroscopia de infravermelho
Propriedades eletrônicas	Ressonância paramagnética eletrônica, condutividade.

Fonte: Le page (1978).

A técnica de adsorção de gases se fundamenta no estudo dos fenômenos de adsorção e dessorção gás-sólido para obter informações sobre as propriedades texturais do adsorvente. A interpretação das isotermas de adsorção-dessorção empregando as propriedades geométricas do adsorbato e a modelização matemática dos fenômenos superficiais que determinam a termodinâmica dos processos de adsorção e dessorção permite obter informação acerca da superfície específica aparente, o diâmetro dos poros e o volume de poro do sólido estudado.

As isotermas do tipo I são descritas como sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (por exemplo carbonos ativados, zeólitas de peneira molecular e certos óxidos porosos), sendo a absorção limitante governada pelo volume acessível do microporo e não pela área de superfície interna.

A isoterma do tipo II é reversível e é obtida em adsorventes não porosos ou macroporosos. Sua diferença em relação à isoterma do tipo I é que – após um crescimento acentuado em baixas pressões relativas, ao invés de se estabilizar como a do tipo I, ela continua crescendo, criando as multicamadas. Em pressões elevadas, pode-se notar a saturação dos poros e, posteriormente, a condensação capilar. O modelo mais adequado trata-se do BET (Brunauer, Emmet e Teller), justamente por adequar-se a esse tipo de isoterma na multicamada, normalmente, os adsorventes dessa isoterma são mesoporosos (Thommes et al. 2015).

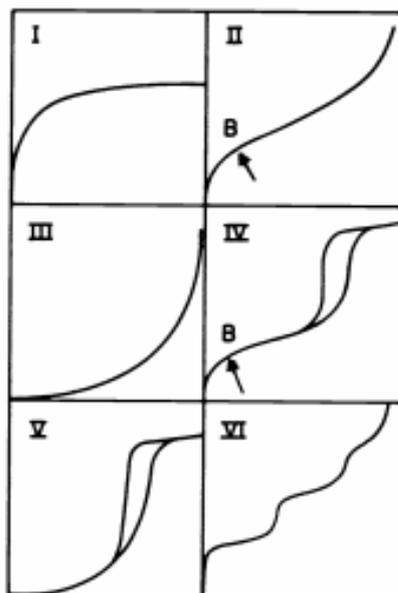
Já as isotermas do tipo III são raras, e a adsorção – no início dos poros – é lenta em virtude das forças de adsorção pouco intensas. Adequa-se mais ao modelo de Freundlich, devido ao seu tamanho de poros, macroporos. Apresentam baixas taxas de adsorção a baixas pressões e sofrem um relativo aumento, à medida que a pressão relativa aumenta, devido às interações com o sólido. Esse mesmo mecanismo explica o que ocorre para o início da isoterma do tipo V (Thommes et al. 2015).

As características da isoterma do Tipo IV são o seu ciclo de histerese, que está associado à condensação capilar que ocorre nos mesoporos. A parte inicial da isoterma Tipo IV é atribuída à adsorção monocamada-multicamada, a mesma apresenta perfil de adsorção inicial semelhante à isoterma do tipo II, limitando-se à máxima concentração adsorvida em altas pressões, em que apresentam um estágio de saturação. As isotermas do tipo IV são fornecidas por muitos materiais mesoporosos industriais (Sing et al. 1985).

Por sua vez, a isoterma do tipo V é, inicialmente, convexa ao eixo de pressão e, em seguida, há um aumento acentuado da pressão, estabilizando-se a elevadas pressões relativas. Similar à isoterma do tipo III, ela resulta de fracas interações entre o adsorvato e o adsorvente; contudo, ela ocorre em adsorventes micro e mesoporosos. Podem ser observadas em isotermas de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos ou mesoporosos. Finalmente, isotermas do tipo VI são raramente encontradas e estão associadas à adsorção monocamada em uma superfície extremamente uniforme tal como a superfície de grafites (ROUQUEROL et al., 2014).

Ainda de acordo com as definições acima, vemos na Figura 7 a imagem das isotermas I a IV.

Figura 7 – Tipos de Isotermas de fisissorção descritas na literatura.



(Sing et al. 1985)

3.5 PRINCIPAIS CATALISADORES USADOS NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os catalisadores assumem uma variedade de formas e formatos: pó, pellets ou grânulos. Um catalisador na mesma fase que a molécula do reagente é chamado de catalisador homogêneo e, alternativamente, um catalisador heterogêneo está em uma fase diferente do reagente - normalmente reagentes de fase gasosa com um catalisador sólido, ocorre também a reação em fase líquida, por exemplo, a polimerização em curso que resulta na formação de hidrocarbonetos de cadeia longa (C5+) e na reabsorção de olefinas reativas, transformando a reação em uma modalidade líquido-sólido. Dentre os critérios para se determinar a aplicabilidade de um catalisador para uma determinada reação está a seletividade, que descreve quais produtos o catalisador formará preferencialmente em uma determinada condição. Além disso, um catalisador amplamente utilizado na indústria deve ser estável, de modo que o catalisador possa ser usado por um longo período antes de ser substituído. Idealmente, para um determinado processo, esses critérios podem ser maximizados para a saída de produto desejada pela escolha do material catalisador e dos parâmetros operacionais apropriados (Lou e Somasundaran 1997)

O cobalto (Co), o ferro (Fe) e o rutênio (Ru) são exemplos de catalisadores comumente empregados na síntese de Fischer-Tropsch (SFT). A seletividade para um determinado produto depende do catalisador utilizado, bem como da temperatura, das pressões parciais dos reagentes, das substâncias inertes (N₂, Ar, He) e da tecnologia FT empregada. Os catalisadores à base de cobalto são capazes de gerar hidrocarbonetos de alto peso molecular, além de promover a hidrogenação e produzir uma quantidade limitada de produtos oxigenados. Essas características permitem que os catalisadores de cobalto alcancem taxas de conversão superiores às dos catalisadores à base de ferro (Hamelinck et al. 2004).

Os catalisadores à base de cobalto mostram-se vantajosos para a conversão do gás de síntese, considerando à sua baixa atividade de deslocamento água-gás e longa vida útil em condições que favorecem a SFT. A atividade do catalisador de cobalto na SFT depende do grau de dispersão do cobalto; sendo o número de sítios ativos determinado pela concentração de cobalto no material e no caso de catalisador bimetalico sua concentração em relação ao segundo metal presente (Johnson, Bartholomew, e Goodman 1991). Exemplos relatados na literatura reportam que o uso de catalisadores bimetalicos pode ter algumas vantagens especiais na hidrogenação de CO, o que os tornam comercialmente interessantes na conversão do gás de

síntese em produtos de maior valor agregado (Q. Sun et al. 2017; Hao Wang et al. 2014).

Catalisadores a base cobalto são reconhecidos por sua boa atividade para reações de hidrogenação de CO, o que os torna de grande interesse para a produção de combustíveis líquidos. Esta atividade pode ainda ser incrementada com o aumento de temperatura. Entretanto, o aumento de temperatura também promove uma maior seletividade para produtos indesejados, tais como CH₄ e CO₂ (Zhao et al. 2016).

De forma geral, catalisadores heterogêneos devem apresentar boa dispersão e forte interação com o suporte. Estas características podem ser maximizadas pela escolha correta do método de impregnação. A própria escolha do precursor usado na impregnação pode ter forte influência nas propriedades dos catalisadores. Por exemplo, o uso de nitratos e acetatos aumenta a atividade de catalisadores de cobalto. O uso de nitratos como precursores proporciona pouca dispersão, mas um alto nível de redução. Já na preparação a partir de acetato de Co resulta em maior dispersão comparado com o nitrato (Bechara, Balloy, e Vanhove 2001; Feyzi, Khodaei, e Shahmoradi 2012)

O ferro por ser abundante é muito mais econômico que o cobalto, mas apresenta uma menor atividade e seletividade intrínseca à hidrocarbonetos de cadeia longa sendo predominantemente usado em processos Fischer-Tropsch (HT-FTS) de alta temperatura (Mark E. Dry 1996). Por outro lado, o cobalto é, normalmente, usado na síntese de Fischer-Tropsch (LT-FTS) de baixa temperatura, apesar de ser mais caro também é mais ativo e mais seletivo a hidrocarbonetos de cadeia longa, embora trabalhe de maneira ótima a temperaturas mais brandas, tipicamente entre 180-230 °C (Vannice 1977).

A síntese FT com catalisadores à base de ferro em altas temperaturas, em torno de 300 a 350 °C, leva à produção de gasolina sintética e outros produtos químicos, tais como olefinas e oxigenados. Por outro lado, o range de temperaturas mais baixas (200 a 250 °C), com catalisadores à base de cobalto, conduzem à formação de ceras que podem ser submetidas ao craqueamento para produzir naftas sintéticas, querosene ou diesel. Esta combinação tem sido uma tendência na síntese FT, de modo a aumentar o rendimento de destilados médios, em especial o diesel. A minimização da formação de metano é controlada mantendo-se a temperatura no reator abaixo de 400 °C; se a meta principal do processo for a maximização da produção de gasolina, recomendam utilizar catalisador de ferro, sob temperatura alta,

considerando a produção de diesel, usar preferencialmente catalisador de cobalto (Spath e Dayton 2003).

Ao analisarmos os mecanismos de catálise heterogênea em detalhes, fica claro que a função do catalisador é fornecer um intermediário altamente reativo por interação com o segundo reagente, como o hidrogênio. Então, esse intermediário reage prontamente com o CO₂ por meio de uma das vias de ataque nucleofílico, inserção ou cicloadição. Catalisadores de dupla função, que permitem uma ação combinada sobre o reagente e a molécula de CO₂ em dois locais diferentes são frequentemente usados (Gassner et al. 1996; Razali et al. 2012).

Os catalisadores baseados em ferro e cobalto são extensivamente estudados na síntese de Fischer-Tropsch para produção de olefinas e álcoois de cadeia grande. Sendo assim, o sinergismo entre Cu-Co e Cu-Fe pode favorecer a conversão do gás de síntese para metanol/DME. A presença do ferro em catalisadores de cobre pode favorecer a atividade catalítica da reação de hidrogenação e a estabilidade térmica das partículas de cobre em reações de elevadas temperaturas. Além disso, a presença do ferro favorece a dispersão do cobre, resultando assim em elevadas áreas superficiais (X. L. Wang et al. 2009).

A temperatura e a pressão, durante a síntese de Fischer-Tropsch, são alguns dos parâmetros que exercem grande influência na taxa de conversão do CO e na natureza dos produtos formados. Síntese de Fischer-Tropsch a Baixas Temperaturas (LTFT) A síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas, geralmente conduzidas entre 200°C e 240°C, usando ferro ou cobalto como catalisador, é mais aplicada à produção de hidrocarbonetos de cadeias longas, favorecendo a formação de frações líquidas e sólidas (graxas).

A temperatura, neste caso, depende do tipo de catalisador usado (Fe ou Co), mas sempre inferior a 250°C, a fim de minimizar a produção de metano e maximizar a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo LTFT favorece a produção de óleo diesel, sendo este de alta qualidade e com baixíssimas quantidades de impurezas. Além disso, os hidrocarbonetos produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch apresentam alta linearidade e, conseqüentemente, a fração diesel tem número de cetano elevado (M. E. Dry 1982).

Síntese de Fischer-Tropsch a Altas Temperaturas (HTFT) A síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas é conduzida entre 300°C e 350°C e, geralmente, utiliza catalisadores à base de ferro. Esta reação é utilizada na produção de gasolina, diesel

e olefinas de baixo peso molecular. Devido à maior temperatura de reação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves (C_3-C_5) e contêm um maior número de ramificações, em comparação com as obtidas a baixas temperaturas. Esta observação ocorre devido à presença de reações secundárias na superfície do catalisador, sendo a inserção de grupos CH_x nos carbonos não terminais, responsável pelas ramificações na molécula. Os compostos oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos e aromáticos são produtos secundários, geralmente indesejados, sendo favorecidos pelas altas temperaturas (M. E. Dry 1982).

Na síntese de Fischer-Tropsch, alguns problemas relacionados à difusão dos reagentes são observados, como a diminuição significativa na conversão do CO devido ao aumento do tamanho dos grãos do catalisador. A principal causa dessa diminuição na velocidade da reação é associada à limitação da mobilidade das moléculas dos reagentes no interior dos poros do catalisador, que, durante a reação, são preenchidos por produtos líquidos.

Outro fato importante a ser considerado é que a dessorção das olefinas, ligadas aos sítios catalíticos, é muito mais rápida do que a das parafinas. Sendo assim, a dessorção das olefinas é reversível, acarretando reações secundárias, tais como: (i) Hidrogenação, levando à parafina correspondente; (ii) Incorporação no crescimento da cadeia; (iii) Formação de olefinas internas via mudança na ligação dupla; (iv) Hidroformilação para formar álcoois ou aldeídos e; (v) Hidrogenólise. Cumpre ainda ressaltar que a síntese de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica, sendo necessária a retirada do calor gerado rapidamente, para evitar o superaquecimento do catalisador. Este fato pode favorecer a desativação do mesmo, devido à sinterização da fase metálica e obstrução dos poros, além de uma alta produção de metano (Mark E. Dry 2002a; X. Liu et al. 2007).

Iglesia (1997) observou que a seletividade em hidrocarbonetos depende de uma relação entre a difusão dos produtos e dos reagentes no suporte catalítico. Os problemas de difusão dos produtos da reação conduzem a um aumento da readsorção das α -olefinas, gerando produtos de maiores pesos moleculares e parafinas. Ao mesmo tempo, esta readsorção reduz o acesso do CO ao interior dos poros do catalisador, favorecendo assim a formação de produtos mais leves. Portanto, o efeito de transferência de massa, ou seja, da saída dos produtos do leito catalítico, é muito importante na síntese de Fischer-Tropsch, pois ainda que os reagentes estejam na fase gasosa, os poros do catalisador, já no início da reação, ficam preenchidos por

produtos líquidos, causando uma diminuição do contato dos reagentes com a fase ativa, que, conseqüentemente, leva a perda de atividade do catalisador.

Iglesia, Soled, e Fiato (1992) observaram também que o aumento do tempo de residência dos reagentes nos sítios ativos, situados no interior dos poros, causado pela fraca difusão dos reagentes através do suporte catalítico, propicia a formação de olefinas e parafinas de cadeias mais longas. Estas moléculas encontram maiores dificuldades para saírem do interior dos poros, o que dificulta o acesso de novas moléculas de reagentes aos sítios ativos do catalisador.

Outras propriedades estruturais podem também influenciar a atividade e a seletividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, tais como: a granulometria do catalisador, a porosidade e o diâmetro médio dos poros. Certos problemas são inerentes ao processo, como a perda de carga em função da passagem dos reagentes pelo leito catalítico, a dificuldade em fazer com que todo o reagente entre em contato com os sítios ativos e a retirada dos produtos formados no leito catalítico. Mas estes problemas podem ser minimizados, empregando um suporte que facilite a dispersão metálica e a difusão dos reagentes e produtos no leito catalítico.

3.5.1 Catalisadores suportados e promotores catalíticos

Apesar dos avanços com novos sistemas catalíticos, a atividade destes materiais na síntese de Fischer-Tropsch e a seletividade em hidrocarbonetos mais desejados estão, ainda, aquém do esperado. Assim, para melhorar o desempenho dos catalisadores nesta reação, frequentemente, tem sido adicionado metais nobres, materiais suportados ou óxidos metálicos como promotores dos sistemas catalíticos.

Diversos materiais têm sido estudados como suporte para catalisadores na reação de Fischer-Tropsch, dentre eles: sílica, alumina, titânia, magnésia, zircônia e zeólitas. A escolha do suporte ideal para os catalisadores desta reação leva em conta a influência de diversos fatores, tais como: a acidez, os efeitos na dispersão metálica, a porosidade, as modificações eletrônicas e a interação do metal com o suporte, ele também, pode exercer forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da fase ativa (Adesina 1996).

Os suportes à base de carbono começaram a ser efetivamente estudados na década de 80, primeiramente sob a forma de carvão ativo. Investigações sobre este

suporte, usando o Fe como catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, observando que a seletividade em olefinas deste sistema catalítico era a mesma dos Fe/Al₂O₃ e Fe/SiO₂. Os autores observaram, também, que a atividade específica e a razão olefina/parafina têm seu crescimento inversamente proporcional ao tamanho dos cristais metálicos. Provavelmente, as limitações de transferência de massa, bem como o tamanho e distribuição das partículas, foi influenciado pela microporosidade do carvão ativo, característica intrínseca deste material (Jones, Neubauer, e Bartholomew 1986).

A incorporação de metais nobres sobre o catalisador de cobalto pode resultar em diversas alterações, tais como: *(i)* melhor redutibilidade do cobalto; *(ii)* maior dispersão da fase ativa; *(iii)* aumento da resistência à desativação; *(iv)* formação de ligas metálicas; *(v)* alta concentração de sítios ativos e *(vi)* atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (Khodakov 2009). Os promotores são compostos adicionados sobre o catalisador, com o objetivo de alterar suas características. Estes promotores são em geral, adicionados em pequenas quantidades e nem sempre são ativos cataliticamente. Existem diversas classificações quanto ao tipo dos promotores, sendo as duas principais: os promotores estruturais e os promotores eletrônicos (Morales e Weckhuysen 2007).

Os promotores estruturais tendem a influenciar na dispersão do catalisador sobre o suporte, bem como na interação entre eles. Este tipo de promotor, geralmente, evita a aglomeração e o crescimento dos cristais metálicos, favorecendo a dispersão do catalisador sobre o suporte. Quando a dispersão é incrementada, uma elevação na área metálica e no número de sítios ativos é observada. Promotores estruturais, normalmente, exercem pouca ou nenhuma influência sobre a seletividade dos produtos. Os promotores eletrônicos tendem a engendrar uma interação química entre o promotor e o catalisador. A promoção eletrônica pode ocorrer de duas formas: a primeira, quando o promotor interage com os sítios ativos do catalisador, e a segunda, quando ocorre a formação de ligas metálicas entre os dois metais, alterando as propriedades eletrônicas da superfície. Os promotores eletrônicos podem exercer influência tanto na atividade quanto na seletividade do catalisador (Morales e Weckhuysen 2007).

A análise prévia dos fatores apresentados deve ser considerada na escolha do suporte ou promotor ideal para a síntese de Fischer-Tropsch. Tanto a textura quanto as propriedades de superfície exercem grande influência na dispersão e redutibilidade

do catalisador e, portanto, na seletividade dos produtos formados. É essencial, ainda, que um bom suporte catalítico apresente uma grande capacidade de carga e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte deve facilitar a dispersão do calor gerado durante a reação, evitando assim a formação de pontos quentes, que podem provocar a sinterização da fase ativa, prejudicando assim o desempenho do catalisador. O suporte precisa, também, exibir uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil evacuação dos produtos formados.

3.5.2 Óxidos como catalisadores

Após a etapa de calcinação, que tem por principais objetivos eliminar materiais indesejados (voláteis, íons instáveis etc.) e converter o catalisador metálico ao óxido correspondente, a sua ativação visa reduzir o óxido a estados de oxidação inferiores. A ativação, etapa também conhecida como redução, ocorre geralmente com a admissão de uma corrente rica em hidrogênio a elevadas temperaturas, com o objetivo de também arrastar água que porventura esteja presente (SATTERFIELD 1991).

Para os catalisadores à base de Co, Ni e Ru, a ativação é feita mediante a admissão de uma corrente contendo H_2 em temperaturas entre 200 e 450°C. No entanto, para catalisadores à base de Fe, a ativação também pode ser conduzida utilizando monóxido de carbono, hidrogênio ou o próprio gás de síntese (HERRANZ *et al.*, 2006). A redução com H_2 resulta em catalisadores mais estáveis, mas com menor atividade para FTS, enquanto que a redução com os outros dois gases resultam em uma maior atividade inicial e maior seletividade para compostos mais pesados (Ding *et al.* 2008).

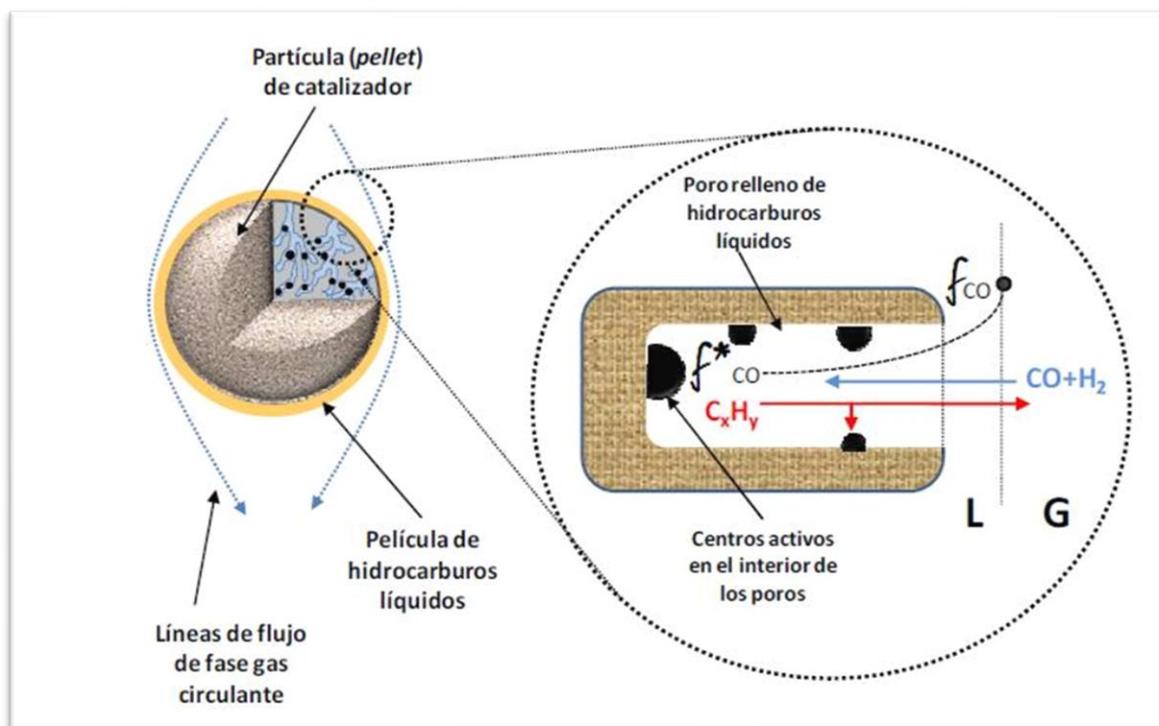
Existem diversas transformações de fase para os catalisadores à base de Fe durante o processo de redução e de reação, tornando o mecanismo de redução de difícil compreensão. Independentemente do gás de ativação utilizado, o óxido de ferro é inicialmente transformado de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a magnetita (Fe_3O_4). A magnetita pode então ser transformada a ferro metálico se a atmosfera utilizada for H_2 , ou a diferentes tipos de carbetos de ferro para a redução com CO ou com gás de síntese. Outras transformações, relativas à estrutura e à composição das fases, também

podem ocorrer conforme as condições de operação (temperatura, pressão, tempo de redução) (Herranz et al. 2006).

3.5.3 Principais fatores que influenciam o desempenho da SFT

Os fenômenos de transporte *intra-pellet* possuem uma grande influência na atividade e seletividade da síntese de Fischer-Tropsch. Vários estudos avaliaram o problema de transporte e o modelo mais aceito é o modelo de “re-adsorção de α -olefinas melhorada por difusão”, descrito por Iglesia nos anos 90 (Iglesia, Soled, e Fiato 1992). Nos processos de transformação de gás de síntese em combustíveis líquidos a hidrogenação catalítica ocorre em sítios metálicos localizados dentro dos poros do suporte ou do pellet, que frequentemente possuem produtos líquidos em condições de reação. Conseqüentemente, torna a difusão de reagentes e produtos mais lenta e em muitos casos controlando a seletividade e a taxa de síntese. Este modelo descrito por Iglesia descreve a influência dos processos difusionais *intra-pellet* para CO e para produtos como as α -olefinas na seletividade e atividade catalítica da SFT. Para melhor entendimento, a Figura 8 mostra um esquema de um *pellet* de um catalisador nas condições de reação, com os poros cheios de hidrocarbonetos líquidos. Este modelo considera os perfis de fugacidade para CO, como reativo limitado pelo transporte difusional, e α -olefinas devido ao controle cinético exercido pelos fenômenos de difusão desde a fase gasosa externa até os centros metálicos ativos no interior dos poros e vice-versa.

Figura 8 – Representação esquemática dos fenômenos de difusão intra-partículas.



Fonte: Adaptado de Prieto (2010).

A probabilidade de re-adsorção das α -olefinas sobre os centros metálicos, pode ocorrer devido a difusão retardada nos poros cheios de ceras líquidas com o aumento do tempo de residência. Nos centros metálicos as α -olefinas podem inserir-se nas cadeias de hidrocarbonetos em crescimento e/ou hidrogenação, o que aumentaria o peso molecular dos produtos de reação e a relação parafina/olefina do mesmo, respectivamente. Com a concentração usada de CO, conduz a um aumento da relação H_2/CO nas proximidades dos centros ativos em relação a fase gás externa, que resulta na diminuição da velocidade das etapas cinéticas de propagação (crescimento de cadeia). As etapas de crescimento de cadeia apresentam uma ordem de reação positiva com a fugacidade de CO, e aumenta a probabilidade de terminação por hidrogenação, levando a produtos de reação mais leves (Iglesia, Soled, e Fiato 1992).

Outras influências para a síntese de FT seriam as nanopartículas metálicas, o tamanho das nanopartículas metálicas e os fenômenos de desativação por sinterização. Estudos relacionados ao tamanho de partículas e sua relação com a atividade catalítica dos centros metálicos tem tido grande interesse. Para a obtenção de uma boa produtividade dos catalisadores na reação, existe um tamanho ótimo de

cristalito para o qual se maximiza a produtividade. Também é necessário o uso de suportes que aumentem a taxa de turnover por átomo de Co^0 na superfície.

A formação de pequenos cristais induz a uma boa dispersão da fase metálica no suporte, entretanto a síntese de pequenos cristais de Co não é tão fácil. Para a formação de pequenos cristais requer-se uma forte interação com o suporte e isso afeta a temperatura de redução do óxido formado. Quanto maior a interação entre o precursor de Co e o suporte maior será a temperatura de redução e maior será a probabilidade de formação de aglomerações e cristais com tamanhos maiores, já a baixa interação dificulta a estabilização dos pequenos cristais no suporte. Neste caso o ideal é a combinação entre suporte e precursores com força de interação intermediária. A produtividade também pode ser aumentada com a combinação de Co com outro metal, como exemplo o Ru, que facilita a redução dos óxidos de Co a menores temperaturas, diminuindo assim a agregação do metal durante a etapa de redução e, conseqüentemente, aumentando a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador (Iglesia 1997).

Em relação a desativação dos catalisadores de Co para a SFT, estudos sugerem que o principal mecanismo de desativação seria a aglomeração metálica através de um mecanismo de coalescência. Este mecanismo resulta em um aumento progressivo do tamanho médio das nanopartículas metálicas, com a conseqüente perda de centros metálicos superficiais. Também podem ser causadas pelo envenenamento por compostos de enxofre (que se absorvem nos sítios cataliticamente ativos), dependendo da fonte de utilizada para a obtenção do gás de síntese, por compostos nitrogenados, por metais alcalinos e alcalinos-terrosos (que podem aumentar crescimento da cadeia, mas influenciar negativamente na atividade), por efeitos do carbono (formação de coque ou formação de espécies inativas), pela formação de carbonetos (neste caso Co é mais resistente a formação de carbonetos que o Fe) (Wolf, Fischer, e Claeys 2020).

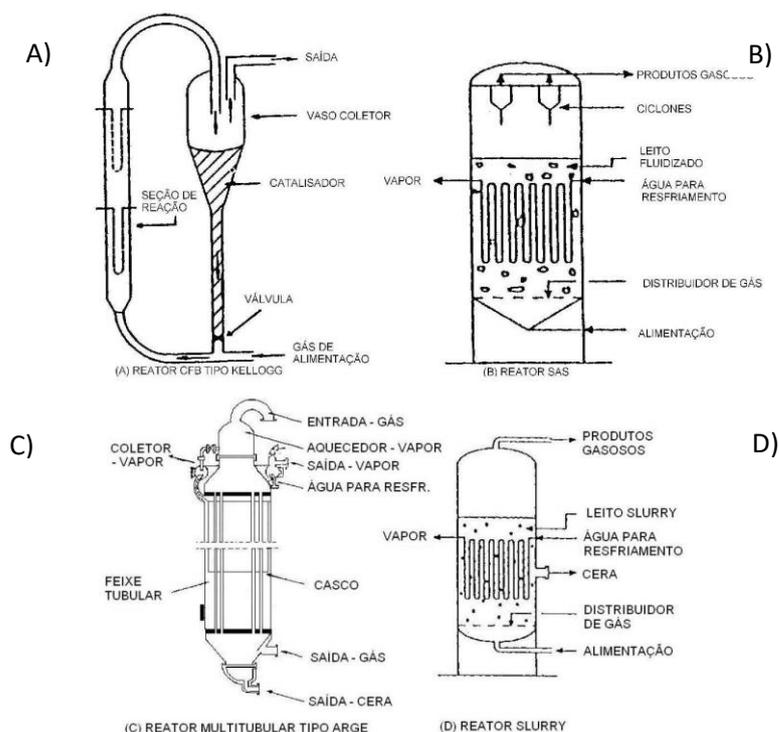
3.6 TECNOLOGIAS PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A quantidade e a variedade dos produtos obtidos na Síntese de Fischer-Tropsch são fortemente dependentes da temperatura de operação. Para processos que visam à obtenção de produtos com maiores pesos moleculares, tais como ceras, diesel e lubrificantes especiais, são utilizadas temperaturas entre 210 – 250°C, sendo

denominadas LTFT (Low Temperature Fischer-Tropsch). A operação em temperaturas mais elevadas (300-350°C), processo chamado HTFT (High Temperature Fischer-Tropsch), é utilizada para produção de nafta (petroquímica) e α -olefinas (A. Martínez e Prieto 2007).

O projeto dos reatores para este processo prioriza a remoção do calor da reação, uma vez que as reações são fortemente exotérmicas. Conforme Dry (2002) e Espinoza et al. (1999), são quatro os principais modelos de reatores encontrados na indústria: reatores de leito fluidizado circulante tipo Kellogg (riser), de leito fluidizado borbulhante, multitubulares do tipo Arge e slurry, os quais encontram-se representados na Figura 9.

Figura 9 – Reatores utilizados para FTS: (a) reator CFB tipo Kellogg; (b) reator de leito fluidizado borbulhante SAS; (c) reator multitubular tipo Arge e (d) reator slurry.



Fonte: Mark e. dry (2002b); Espinoza et al. (1999).

3.6.1 Reatores de Leito Fluidizado Circulante do tipo Kellogg

O reator CFB (ou riser) tipo Kellogg, (Figura 9 a) opera a 25 bar e 340°C (HTFT), utilizando catalisadores à base de ferro. O catalisador é admitido no setor em que ocorre a reação sendo arrastado pela corrente de gás de síntese em alta velocidade. O calor gerado pela reação é removido por meio de uma serpentina, gerando vapor

de alta pressão (40 bar). O catalisador deixa a seção reacional, com dimensões aproximadas de 38 m de comprimento e 3,5 m de diâmetro, pelo topo, sendo separado da corrente gasosa, em um funil de enchimento, por meio de ciclones. As partículas do catalisador são então acumuladas em um tubo de contenção para posterior reutilização no processo, com taxa de recirculação controlada por uma válvula de guilhotina (FOGLER 1999).

3.6.2 Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante

Este modelo de reator (SAS) sucedeu o reator CFB tipo Kellogg no processo HTFT realizado pela SASOL e apresenta muitas vantagens apresentadas pelo modelo de leito fluidizado borbulhante quando comparado ao modelo CFB tipo Kellogg, em termos energéticos, as velocidades do gás de alimentação, por não precisar arrastar o catalisador consigo, são reduzidas no SAS, fazendo com que o seu diâmetro seja maior, possibilitando gerar uma maior quantidade de vapor devido à área da sua serpentina ser superior. Consiste em um reator de leito fluidizado convencional para operação a 340°C, com pressões entre 20 - 40 bar, e catalisadores a base de ferro. O modelo, ilustrado na Figura 9 b, possui um distribuidor de gás na entrada, após o qual há o leito fluidizado contendo o catalisador, uma serpentina de resfriamento no leito e ciclones para separar o catalisador da corrente gasosa de produtos (Steynberg et al. 1999).

3.6.3 Reatores multitubulares do tipo Arge

O modelo utilizado inicialmente pela SASOL para o processo LTFT, visando predominantemente à produção de ceras, consiste no reator multitubular de leito fixo do tipo Arge (TFBR). O reator consiste em um casco dentro do qual há um feixe tubular formado por 2050 tubos empacotados com catalisadores à base de ferro, com 12 m de comprimento e 5 cm de diâmetro. O TFBR, exibido na Figura 9 c, foi projetado para operar a 220°C no lado do casco e até 45 bar de pressão. O resfriamento gera vapor no lado do casco, aproveitado para suprir as demandas energéticas da planta (Espinoza et al. 1999).

3.6.4 Reatores Slurry

Nos reatores Slurry (Figura 9 d), o gás de síntese é alimentado pelo fundo, sendo distribuído pelo vaso no qual encontram-se dispersos produtos líquidos da reação com partículas do catalisador sólido suspensas. Os gases reagentes se difundem das bolhas de gás através da fase líquida para a partícula do catalisador, onde reagem. Os hidrocarbonetos mais pesados permanecem em suspensão na fase slurry (lama), enquanto os produtos gasosos e o syngas não convertido saem pelo topo. Assim como no outro modelo usado no processo LTFT, há uma serpentina que gera vapor decorrente da troca térmica, o reator slurry não apresenta limitações quanto à difusão intrapartícula por utilizar partículas com menor diâmetro, a operação é próxima da isothermicidade devido à excelente troca térmica e os catalisadores podem ser adicionados ou removidos durante a operação (Espinoza et al. 1999).

Nos modelos de reatores aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch foi visto que os reatores do tipo *riser* e *slurry* permitem que o catalisador seja substituído durante a operação, enquanto para os demais é necessário efetuar uma parada. Quando começa a se observar perdas nas conversões, as condições da reação frequentemente são alteradas, expondo o catalisador a condições mais severas que acabam por diminuir o tempo de campanha. Em outras situações, o material carbonáceo é removido periodicamente. Neste caso, pode ser efetuada a troca do catalisador desativado por catalisador fresco ou efetuar a regeneração, removendo o carbono por meio de uma reação química.

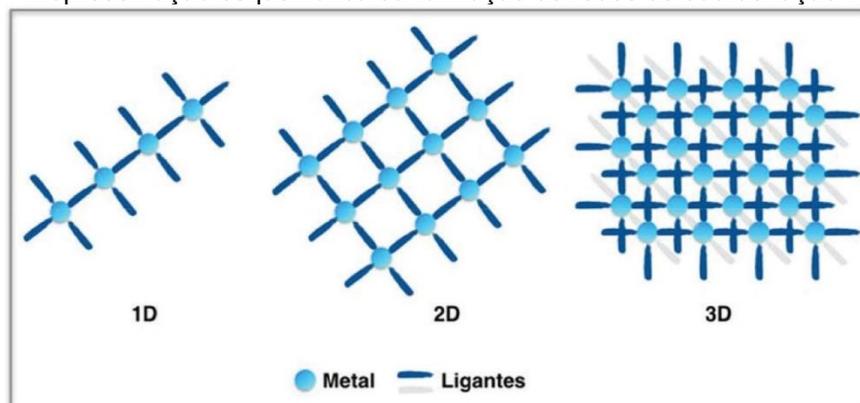
Como ocorre na maioria dos processos industriais, os catalisadores empregados na Síntese de Fischer-Tropsch são heterogêneos. Em termos gerais, dentre as principais vantagens da catálise heterogênea comparada à homogênea destaca-se a facilidade na separação do catalisador, a flexibilidade na sua regeneração e os menores custos associados, desse modo a composição do catalisador utilizado no processo em estudo é dependente do tipo de tecnologia empregado na reação. No processo HTFT, a reação é realizada exclusivamente com catalisadores à base de ferro em reatores de leito fluidizado borbulhante ou de leito fluidizado circulante. A sua aplicação no processo LTFT possui uma maior variabilidade. A unidade SASOL 1 utiliza dois diferentes tipos de catalisadores à base de ferro para seus modelos de reatores (multitubular e *slurry*). A unidade da Shell utiliza catalisadores à base de cobalto em reatores de leito fixo multitubulares, enquanto que a planta da Oryx utiliza o mesmo tipo de catalisador, mas em reatores *slurry* (de Klerk 2008).

A SFT necessita de catalisadores para chegar ao produto desejado. Uma das vantagens que exhibe o uso de catalisadores na obtenção de produtos químicos reside na maior eficiência e seletividade que confere aos processos de produção, fornecendo economia energética e redução na geração de subprodutos. Estes fatores são de vital importância para alcançar modelos de desenvolvimento sustentável em que se fundamentará a química em um futuro a curto prazo (Mello 2017).

3.7 REDES METALORGÂNICAS (*METAL-ORGANIC FRAMEWORKS*)

As redes metalorgânicas (MOFs), também conhecidas como polímeros de coordenação ou redes de coordenação, são materiais cristalinos construídos a partir de íons metálicos ou aglomerados coordenados por ligantes orgânicos politípicos formando estruturas unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), são obtidas por síntese reticular, através de ligações fortes entre as unidades inorgânicas (ácido de Lewis) e orgânicas (base de Lewis), em um processo de reconhecimento molecular, Como vemos na Figura 10. Esses materiais porosos têm atraído cada vez mais interesse nos últimos anos devido às suas potenciais aplicações em diversas áreas, incluindo armazenamento de gás, separação, detecção química, entrega de fármacos e catálise (Hao Wang et al. 2014).

Figura 10 – Representação esquemática da formação de redes de coordenação 1D, 2D e 3D.



Fonte: Galaço, lima, e serra (2018).

As MOFs fornecem uma plataforma interessante para a área engenharia referentes aos catalisadores sólidos com sítios ativos utilizados para várias transformações orgânicas. Os poros e canais em MOFs servem como espaços confinados para a fixação ou encapsulamento de catalisadores moleculares,

proporcionando o isolamento do sítio catalítico e evitando assim a desativação do catalisador bimolecular (Lee et al. 2009).

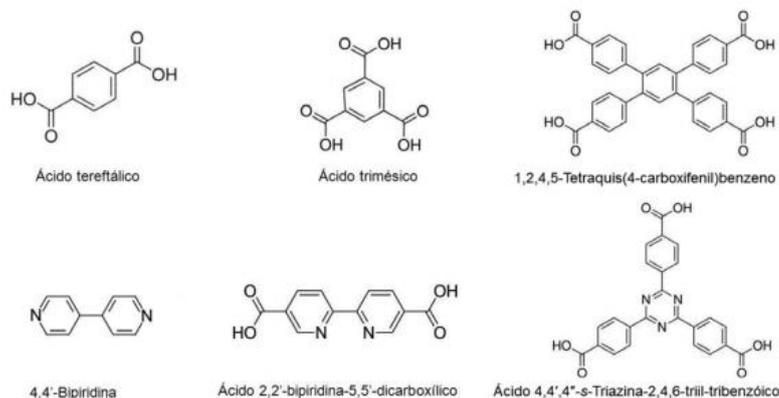
As MOFs podem ser cristalizadas via processo de automontagem, onde íons ou *cluster* metálicos são coordenados por ligantes orgânicos politópicos (multidentados). Neste caso, o procedimento sintético geralmente consiste na mistura e solubilização de um sal metálico e do precursor do ligante orgânico em solventes como água, dimetilformamida, etanol, entre outros. Obtendo assim estruturas e design únicos e com características específicas, destacando-se o design racional: onde as MOFs são projetadas com estruturas, topologias e porosidades que podem ser antecipadas, esperadas ou previstas. Isso ocorre porque as estruturas das MOFs resultantes são simplesmente baseadas nas geometrias de aglomerados de metal e formas de ligantes orgânicos. A diversidade de ligantes orgânicos resultou em diferentes tipos de MOFs em relação a estruturas, tamanhos e aplicabilidade. Tal princípio de construção e design racional é muito importante para desenvolver materiais MOF cujas porosidades podem ser sistematicamente ajustadas para suas propriedades multifuncionais (O’Keeffe e Yaghi 2012).

Em relação as funções das MOF, os ligantes exercem influência direta em sua porosidade, uma vez que são eles que dimensionam os poros da estrutura, pois funcionam como “arestas” que conectam os “vértices” metálicos. Um exemplo da aplicação dessa propriedade pode ser dado na formação de MOFs com a mesma topologia ou isoreticulares (IRMOFs). O uso de ligantes orgânicos com grupos funcionais, como amina, grupos piridínicos e carboxilatos introduz sítios ativos nas superfícies dos poros das MOFs resultantes para seu reconhecimento específico de pequenas moléculas e, portanto, para suas diversas aplicações (J. Liu et al. 2012).

Os ligantes utilizados na síntese das MOFs geralmente são compostos orgânicos com a presença de anéis aromáticos e átomos doadores de elétrons, funcionando como base de Lewis, possuindo pelo menos duas ramificações funcionalizadas para se ligarem a dois ou mais sítios metálicos, ou seja, devem ser polifuncionais, uma exceção à regra, é exemplificado pelo ácido benzododicarboxílico (BDC), que apresenta apenas uma função (COO^-), mas oferece dois sítios de coordenação. No processo de funcionalização da MOF, vários grupos funcionais podem ser propositadamente incorporados nos seus poros, dando origem a locais mais ativos para processos de captura, armazenamento, adsorção, remoção, e troca iônica. Como exemplo, temos nas ramificações dos anéis aromáticos onde geralmente

encontram-se funções como ácidos carboxílicos (os mesmos desprotonam formando carboxilatos na construção da MOF), amidas, aminas, sulfonatos, entre outros (Barros et al. 2018; Rowsell e Yaghi 2004). A Figura 11 apresenta alguns dos ligantes mais utilizados nas sínteses de MOFs.

Figura 11 – Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.



Fonte: Dantas ramos, tanase, e rothenberg (2014).

A MOF MIL-100(Fe), também conhecida como Fe-BTC, faz parte da série MILs (Materiaux Institut Lavoisier) e é reconhecida como um eficiente adsorvente devido às suas características estruturais. Esta MOF ainda apresenta uma excelente estabilidade hidrotérmica, elevadas áreas de superfície específica e porosidade, além de sítios de ácido de Lewis quando é desidratada. A estrutura desta MOF é composta por trímeros de octaedros de ferro que compartilham um vértice comum $\mu_3\text{-O}$ (X. Feng et al. 2018).

3.7.1 MOFs e seus produtos derivados como catalisadores

MOFs bimetálicas podem apresentar efeito sinérgico e propriedades aprimoradas em comparação com suas contrapartes monometálicas, vários sítios ativos podem ser prontamente encontrados nas superfícies dos poros por meio da abordagem MOF bimetálica, inclusive podem ser introduzidos por meio da adição pós-sintética. Analisando a porosidade de algumas estruturas metalorgânicas mistas (M'MOFs) abriu o potencial para imobilizar sistematicamente sítios de metal funcionais em superfícies de poros por meio de uma abordagem de metal-ligante. Em termos gerais, as MOFs podem herdar as funções de íons / aglomerados metálicos e ligantes orgânicos, essas unidades de construção inorgânicas e orgânicas da qual

desenvolvemos esses materiais (Deng et al. 2010; W. Y. Gao, Chrzanowski, e Ma 2014; Qiu, Xue, e Zhu 2014).

A catálise heterogênea é uma das mais promissoras aplicações das MOFs nos processos catalíticos. Esses materiais porosos estão sendo aplicados constantemente, pois apresentam alta área superficial originada da estrutura de poros que possibilita uma maior quantidade de átomos por superfície do material, um dos pontos chave da atividade catalítica. No caso das redes metalorgânicas, essa superfície é bastante “heterogênea” se observado do ponto de vista das diferentes naturezas químicas dos seus constituintes (metal e ligante), isso proporciona de modo simplificado, dois potenciais sítios catalíticos: um catiônico (metal) e outro aniônico (ligante) com naturezas químicas distintas. MOFs apresentam atividade catalítica e boa seletividade, principalmente por apresentarem além da alta porosidade uniforme, estrutura ordenada e/ou flexibilidade estrutural (Czaja, Trukhan, e Müller 2009).

Além dos materiais precursores, a escolha do método de síntese das redes metalorgânicas influencia diretamente a morfologia e topologia do material sintetizado, direcionando-o para um tipo de aplicação. No método solvotérmico, a reação entre os precursores dissolvidos em um solvente orgânico, em água (hidrotermal) ou numa mistura de solventes, acontece dentro de um reator selado ou tubo de ensaio fechado, submetidos ao aquecimento e pressão. Essas condições podem favorecer a formação de microcristais devido a sinergia entre uma nucleação lenta e rápido crescimento do cristal. Requerendo um tempo reacional longo afim de atingir a temperatura desejada em todo o sistema, conduzindo a energia térmica igualmente, ao final gera um bom rendimento (Barros et al. 2018).

As MOFs são excelentes precursores para catalisadores de alta temperatura na síntese de Fischer-Tropsch (FTS). A técnica de síntese envolve a pirólise da MOF em nanopartículas de metal embutidas em uma matriz de carbono poroso. Durante a pirólise e a reação FTS subsequente, a natureza das espécies de Fe foi analisada, revelando a descarboxilação da estrutura e a auto redução da espécie Fe^{3+} em carboneto de Fe ativo. A correlação entre a temperatura de pirólise e o tamanho das nanopartículas de Fe, juntamente com a evolução da fase de carboneto de Hägg dependente do tamanho da partícula, mostrou que a pirólise de MOFs produziu um catalisador heterogêneo adequado para a aplicação em FTS (Wezendonk et al. 2016).

A pirólise de MOFs revelou-se um processo fácil de fabricar materiais com nanopartículas de metal embutidos em carbono poroso. Por outro lado, a estratégia

de liga para as nanopartículas metálicas incorporadas tem sido conhecida como um método eficiente para aumentar sua atividade química, no entanto, sua síntese em nano-partículas sobre um suporte de carbono tem sido considerada um processo difícil porque a liga de metais já depositados induziu a sinterização e a simples mistura de precursores criaria estruturas multifásicas (Wezendonk et al. 2016) .

Como um precursor de nanopartículas de liga metálica, a utilização de clusters metálicos em MOFs cujas composições elementares podem ser bem controladas vem sendo uma solução para esses problemas. Por exemplo, aglomerados de ferro típicos em MOFs à base de ferro, podem ser monossobstituídos com vários heteroátomos, como Cr, Ni, Co ou Mn. Portanto, o tratamento térmico de MOFs consistindo de estruturas metálicas bem definidas foi considerado um método atraente para a produção de nanoligas encerradas em carbonos porosos com heteroátomos de metais (Singh e Xu 2013; C. Wang et al. 2012).

As estruturas híbridas de catalisadores de metal / óxido de metal com suporte de carbono, podem ser derivadas de MOFs por meio da carbonização direta sob uma atmosfera inerte a uma temperatura apropriada para preservar as espécies de metal. Esses catalisadores geralmente possuem uma tolerância mais alta contra condições de reação adversas e a reciclabilidade é provavelmente garantida. Comumente, as composições e estruturas dos catalisadores derivados de MOFs dependem principalmente da incorporação de outros materiais e suas variações de condições de pirólise. A derivatização mais simples é por meio da pirólise direta dos precursores das MOF (Chaikittisilp, Ariga, e Yamauchi 2013; X. Wang e Li 2016).

Estruturas derivadas de MOFs possuem a vantagem de oferecer uma plataforma de espécies ativas com alta carga de metal e boa dispersão devido à sua estrutura pré-organizada, fato que é preservado no material derivado de MOF. Algumas modificações no preparo das MOFs incluindo encapsulamento de espécies hóspedes, composição com outros substratos e impregnação de solução pode ser aplicada antes da pirólise da MOF.

Esses fatores são cruciais para o aumento da atividade catalítica, não apenas no aumento da carga de metal e seu número de locais ativos, mas também no fornecimento de uma distribuição homogênea das espécies hospedeiras embutidas no suporte derivado da MOF. Essas partículas de pequeno porte fornecem uma grande área de superfície específica para as reações catalíticas. Em vista da alta porosidade e da alta área de superfície do suporte, a adsorção e a difusão dos

reagentes são facilitadas pelo aumento do transporte de massa (Bhadra e Jhung 2018; Niu et al. 2016). Abaixo veremos na Tabela 4, os catalisadores como MOFs e seus derivados em diferentes aplicações.

Tabela 4 – Alguns catalisadores de MOF e seus derivados utilizados em diferentes reações.

MOF	Aplicação e reação	Referências
MOF MIL-100(Fe)	Reação de esterificação ácido oléico com etanol a 111°C por 5h, 15% catalisador, conv. 94,5%	(Wan et al. 2015)
Suportes como TiO ₂ , SiO ₂ , Al ₂ O ₃ e La ₂ O ₃ no desempenho do catalisador de cobalto	Catalisadores à base de cobalto para a produção de C ₂ -C ₄ olefinas na síntese Fisher-Tropsch (FTS)	(Feyzi, Khodaei, e Shahmoradi 2012)
Catalisador MOF (Fe / Co) para reações de redução / evolução de oxigênio em eletrólito alcalino	Atividade catalítica bifuncional do MOF (Fe / Co) aplicados em baterias recarregáveis aquosas ou híbridas de lítio-ar.	(Hao Wang et al. 2014)

Fonte: O autor (2024).

Até hoje poucas combinações de metal modelo e dopagem foram investigadas e todos esses materiais foram sintetizados por método solvotérmico que envolvem principalmente o uso de ácidos como HNO₃ ou HF como moduladores. Em alguns casos, o segundo metal foi introduzido por troca pós-sintética, adicionando uma segunda etapa na síntese. Além disso, a possibilidade de misturar metais com grandes diferenças de raios iônicos na estrutura MIL-100 ainda não foi investigada (Abednatanzi et al. 2019; Steenhaut, Hermans, e Filinchuk 2020). Nosso objetivo é introduzir o segundo metal na síntese principal na substituição/adição do metal cobalto na MIL-100 à base de Fe, servindo como uma estrutura de modelagem de baixo custo; o ferro tem a vantagem de ser abundante, barato e não tóxico. Começamos com um aprimoramento da síntese do MIL-100 (Fe) e em seguida adição do cobalto (Co) em duas diferentes proporções na síntese e síntese da MOF de Co monometálica.

3.7.2 Óxidos de ferro e de cobalto

Óxidos de ferro são materiais comuns que são encontrados na natureza e facilmente sintetizados em laboratório, dentre suas características estão: baixa toxicidade, baixo custo de síntese e processamento, coloração específica, além de

um enorme potencial para aplicações nas áreas de catalise, sensores, equipamento magnéticos, eletrodos de baterias e pigmentos. Existem muitos compostos contendo ferro e oxigênio. Na maioria dos compostos, o ferro está no estado trivalente, porém, dentre eles três compostos, FeO, Fe (OH)₂ e Fe₃O₄, contêm Fe (II). Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO₆, porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO₄ as propriedades dos óxidos de ferro estão diretamente relacionadas com o tamanho e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado macroscópico (Burstein 1992; Vayssieres et al. 2001).

Dentre os óxidos de ferro mais comuns estão a hematita (α -Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄). Em termos cristalinos, a hematita é hexagonal (hcp) e a magnetita possui estrutura cúbica. Hematita consiste em camadas octaédricas de FeO₆ que são conectadas pelas arestas e faces. Magnetita é um spinel cujas posições tetraédricas são completamente ocupadas pelo Fe (III), nas posições octaédricas ficam as vacâncias. O ferro na sua valência +3 produz o Fe₂O₃ diretamente pela exposição do metal ao oxigênio. É o que se chama comumente de “ferrugem”. Quando a valência do átomo de ferro é +2, a oxidação do ferro forma o FeO (wustita), que é menos comum na natureza, pois tende a se transformar em Fe₃O₄ abaixo de 570°C. Uma característica importante dos óxidos de ferro que permitem sua identificação é a cor, o que realça sua importância em aplicações ópticas. Os óxidos de ferro podem ser encontrados em cores que vão desde o amarelo até o preto (SCHERTMANN, U. E CORNELL 2000).

Óxidos de cobalto normalmente cristalizam em três formas: CoO, Co₂O₃ e Co₃O₄. Sua forma mais utilizada é o óxido de cobalto Co₃O₄, devido a relativa simplicidade de síntese e elevada estabilidade, apresenta-se como espinélio (spinel de grupo cristalino Fd $\bar{3}m$) onde os íons Co³⁺ ocupam o centro de sítios octaédricos e o Co²⁺ o centro de sítios tetraédricos. Nesta configuração, os íons oxigênio formam uma estrutura cúbica de face centrada. Este óxido é um semicondutor. Característico dos óxidos de metais transição, o óxido de cobalto apresenta dois estados de oxidação o Co⁺² e o Co⁺³. Outra característica interessante é a possibilidade de compostos do tipo espinélio, onde dois metais com valência diferentes (para o cobalto M_xCo_{3-x}O₄)

formam um óxido misto, conduzem a diferentes propriedades e aplicações. Portanto, devido a versatilidade de estruturas, possibilidades de síntese, relativa abundância e baixo custo, estudos com óxido de cobalto se tornaram interessante (Choi et al. 2018; Kandalkar et al. 2010).

As MOFs aqui sintetizadas não se limitam à aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, apresentando também promissoras características para a hidrólise de borohidreto de sódio, utilizada na produção de hidrogênio. Sua alta área superficial e porosidade são vantajosas para a atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores nesse processo.

3.8 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA HIDRÓLISE CATALÍTICA DO BOROHIDRETO DE SÓDIO

As últimas décadas testemunharam uma busca crescente por fontes de energia limpa e sustentável, impulsionada pela demanda energética global em constante expansão e pelas preocupações cada vez maiores com os impactos ambientais dos combustíveis fósseis. Nesse cenário, o hidrogênio (H_2) emerge como um protagonista de destaque, carregando o potencial de revolucionar a maneira como alimentamos nosso planeta.

Para que o hidrogênio transite de promessa a realidade, a produção eficiente, segura e economicamente viável deste combustível é crucial. É nesse ponto que a hidrólise catalítica de borohidretos, em especial o borohidreto de sódio, se destaca como uma solução extremamente promissora (Abdelhamid 2021). Diversos fatores convergem para tornar essa técnica particularmente interessante:

- **Alta Densidade Energética:** O borohidreto de sódio apresenta uma característica crucial para um futuro energético mais sustentável: alta densidade energética. Isso significa que uma quantidade relativamente pequena do composto é capaz de liberar uma grande quantidade de energia na forma de hidrogênio, tornando-o uma opção atraente em termos de armazenamento e transporte.
- **Segurança:** A segurança é um aspecto fundamental quando se trata de novas tecnologias energéticas. Comparado a outros hidretos metálicos, o borohidreto de sódio apresenta um perfil de segurança significativamente melhor, tornando seu manuseio e armazenamento mais seguros.
- **Alta Pureza do Hidrogênio:** A hidrólise catalítica de borohidretos não se destaca apenas pela eficiência, mas também pela qualidade do produto. O processo gera

hidrogênio de alta pureza (J. H. Kim et al. 2004), ideal para uso direto em células a combustível, sem a necessidade de processos de purificação dispendiosos.

- **Condições Brandas de Operação:** A viabilidade de uma tecnologia energética depende também de sua praticidade e escalabilidade. A hidrólise catalítica de borohidretos se destaca nesse quesito, pois a reação ocorre em condições brandas de temperatura e pressão (Galli et al. 2010), tornando-a adequada para uma gama diversificada de aplicações, desde sistemas portáteis até instalações industriais em larga escala.

Atualmente, o hidrogênio (H_2) é principalmente armazenado e distribuído como gás comprimido ou liquefeito. Aproximadamente 85% do H_2 produzido é consumido no local de produção, enquanto o restante é transportado por caminhões ou dutos. Com o aumento do uso de H_2 para a descarbonização da economia, será necessário expandir as opções de armazenamento e transporte (IEA 2019).

Para enfrentar os desafios de armazenamento do H_2 , estão sendo exploradas opções como o estoque geológico e o armazenamento em tanques (IEA 2019).

- **Estoque geológico:** Consiste no aprisionamento do gás em cavernas de sal, reservatórios esgotados de gás natural e petróleo, ou aquíferos subterrâneos. Este método, já utilizado para gás natural, oferece alta eficiência, baixos custos operacionais e de terrenos. Reservatórios esgotados são maiores, mas mais permeáveis e podem conter contaminantes. Aquíferos subterrâneos são menos desenvolvidos e podem causar perda de H_2 devido a reações com microrganismos e rochas.

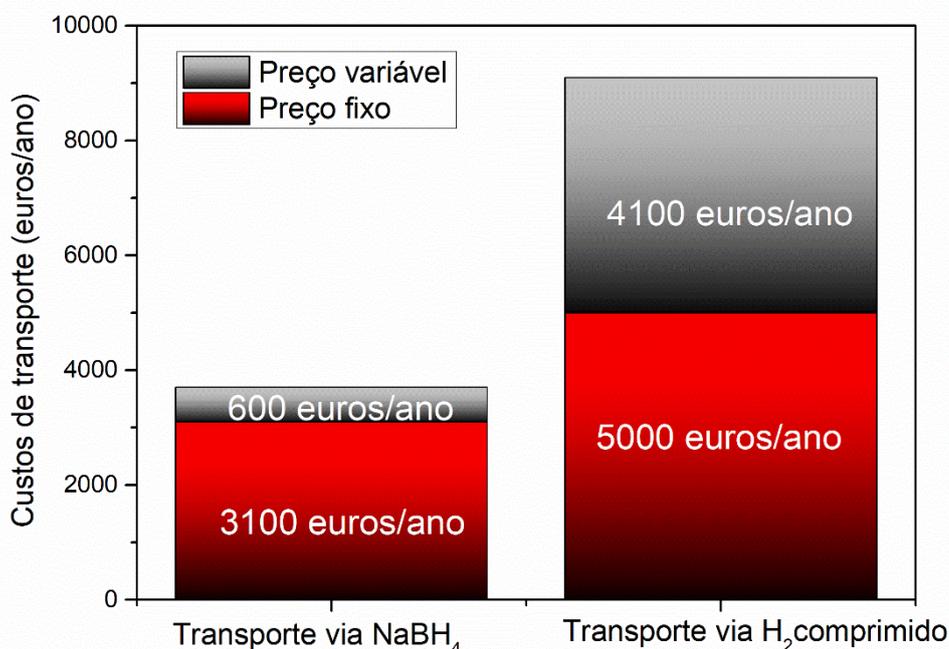
- **Tanques de armazenamento:** Ideais para armazenamento de curto prazo e em pequena escala. Tanques para H_2 liquefeito ou comprimido são eficientes, mas o H_2 comprimido possui apenas 15% da densidade energética da gasolina, exigindo sete vezes mais espaço. A transformação do H_2 em amônia (NH_3) pode resolver parte desse problema, devido à maior densidade energética da amônia. Outra alternativa para a produção de hidrogênio envolve o uso de compostos de boro, como os sais de borohidreto ($LiBH_4$, KBH_4 , $NaBH_4$, $CaBH_4$ e $AlBH_4$), amônia borano (NH_3BH_3) e hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) (Starink 2018). Nesta seção, focaremos na produção de hidrogênio via hidrólise do borohidreto de sódio ($NaBH_4$).

O estudo de uma planta piloto na Universidade de Gênova analisou a viabilidade econômica de um sistema de produção de hidrogênio por borohidreto de

sódio. O mesmo estudo fez a comparação entre os custos de transporte via NaBH_4 e hidrogênio comprimido em tanques podem ser visualizadas na Figura 12, considerando a capacidade padrão de um caminhão de 60 m^3 , revela uma diferença substancial. Enquanto o hidrogênio comprimido permite o transporte de aproximadamente 400 kg por caminhão, o NaBH_4 , devido à sua maior densidade, pode transportar até 30 toneladas por caminhão, equivalente a cerca de 3.300 kg de hidrogênio. Essa disparidade impacta significativamente tanto os custos fixos, como o número necessário de caminhões, quanto os custos variáveis, incluindo o consumo de combustível.

Além disso, o transporte de NaBH_4 reduz a frequência de viagens, resultando em menores emissões de poluentes. A análise termoeconômica destacou as vantagens econômicas e ambientais do NaBH_4 , demonstrando sua viabilidade na economia do hidrogênio ao integrar tecnologias estabelecidas e emergentes. Este estudo oferece insights cruciais para decisões estratégicas na expansão da infraestrutura de transporte de hidrogênio (Rivarolo et al. 2016, 2018).

Figura 12 – Custos de transporte no caso de NaBH_4 (esquerda) e H_2 comprimido em tanques (direita).



Fonte: Rivarolo et al. (2018).

Em resumo, o uso de sais de borohidreto e a hidrólise catalítica, especialmente a do borohidreto de sódio, desponta como uma alternativa extremamente promissora

para a produção de hidrogênio, com potencial para impulsionar a transição energética global em direção a um futuro mais sustentável. As pesquisas e desenvolvimentos nessa área são essenciais para superar os desafios remanescentes e permitir que essa tecnologia atinja seu pleno potencial, moldando um futuro energético mais limpo e eficiente.

3.8.1 Borohidreto de Sódio

O borohidreto de sódio, também conhecido como tetraidroborato de sódio, é um composto químico com fórmula NaBH_4 . Trata-se de um sólido branco, geralmente encontrado na forma de pó, que é um agente redutor amplamente utilizado na síntese de fármacos e outros compostos orgânicos e inorgânicos (G. J. Kim e Hwang 2021; Schubert 2002). Além disso, ele tem sido apresentado como um promissor material para o armazenamento de hidrogênio (Mao e Gregory 2015). O borohidreto de sódio é solúvel em metanol e água, mas reage com esses solventes na ausência de uma base (Abdelhamid 2021). Sua estrutura molecular consiste em um átomo de sódio ligado a um grupo tetraidroborato (BH_4^-), conferindo-lhe propriedades redutoras (Schubert 2002).

3.8.1.1 Propriedades físico-químicas do Borohidreto de Sódio

As principais propriedades físicas e químicas do borohidreto de sódio (NaBH_4) são:

Propriedades Físicas:

- Estado físico: Sólido branco, geralmente encontrado na forma de pó ou pelotas (Fispq 2011, 2020, 2024; Roth GmbH 2015);
- Fórmula molecular: NaBH_4 (Roth GmbH 2015).
- Massa molar: 37,83 g/mol (Fispq 2024; Roth GmbH 2015).
- Densidade relativa: 1,074 g/cm³ a 20°C (Fispq 2024).
- Solubilidade em água: 54 g/100 mL a 25°C, com decomposição lenta (Fispq 2024).
- pH: Aproximadamente 11 em solução aquosa a 10 g/L (Fispq 2011).
- Ponto de fusão: Não pertinente, decompõe-se antes de fundir (Fispq 2024).
- Ponto de ebulição: Decompõe-se antes de ebulir, em torno de 500°C (Fispq 2011).

Propriedades Químicas:

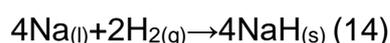
- Agente redutor forte, usado em síntese orgânica (Mao e Gregory 2015).

- Reage com água e ácidos, produzindo gás hidrogênio inflamável (Fispq 2020, 2024; Roth GmbH 2015).
- Reage lentamente com o vidro, corroendo-o (Fispq 2024).
- Estável em condições normais, mas pode ser explosivo em contato com metais, ácidos ou quando aquecido (Fispq 2020, 2024; Roth GmbH 2015).
- Não é inflamável, mas pode formar misturas explosivas com o ar (Fispq 2011, 2024).

Portanto, o borohidreto de sódio é um composto sólido, branco, solúvel em água, com propriedades redutoras e alta reatividade, devendo ser manuseado com cuidado devido aos riscos de explosão e formação de gases inflamáveis.

3.8.1.2 Síntese e produção do NaBH₄

A produção industrial de NaBH₄ pode ser realizada usando o processo Browne-Schlesinger, assim como o método Bayer. A produção pelo processo Browne-Schlesinger envolve duas etapas principais, a primeira é a produção de NaH, onde, o sódio metálico (Na) é hidrogenado para formar hidreto de sódio (NaH). Este processo é realizado pela reação do sódio líquido com hidrogênio molecular (H₂) em uma dispersão de óleo mineral inerte, que ajuda a manter o sódio em pequenas gotículas e facilita a transferência do hidrogênio molecular para a mistura de reação. A equação química desta etapa é:

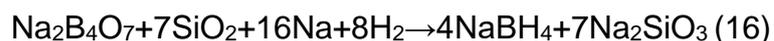


A conversão completa do sódio em NaH é alcançada nesta etapa, resultando em uma dispersão de NaH finamente dividida, pronta para ser levada para a próxima fase do processo. Na segunda etapa, o hidreto de sódio (NaH) produzido na etapa anterior reage com borato de trimetila [B(OCH₃)₃]. Esta reação ocorre em temperaturas elevadas, entre 250 °C e 270 °C (523 K e 553 K), em um meio de óleo mineral inerte. A equação química que descreve esta reação é:



Dentre as vantagens do processo, está a alta eficiência que permite uma conversão quase completa dos reagentes em produtos desejados, pode ser operado de forma contínua, acoplando reatores em série para maximizar a produção. A utilização de óleo mineral inerte ajuda a manter um controle preciso sobre as condições de reação, melhorando a segurança e a eficiência do processo (Salmi e Russo 2019).

O método Bayer é outro processo industrial significativo para a produção de NaBH_4 . Este método utiliza vidro borossilicato moído para aumentar a área de superfície e melhorar a reatividade, sódio metálico e hidrogênio. O NaBH_4 é extraído da mistura borohidreto-silicato utilizando amônia líquida sob pressão, que facilita a sua separação do silicato de sódio após reação. A reação química pode ser representada da seguinte forma:



O processo apresenta alguns desafios significativos. O manuseio de sódio metálico, por exemplo, é altamente reativo e perigoso, exigindo precauções rigorosas e equipamentos especializados para garantir a segurança. Além disso, a extração de NaBH_4 da mistura borohidreto-silicato é um procedimento complexo que requer o uso de amônia líquida sob pressão, o que pode aumentar os custos operacionais e a complexidade do processo.

Entretanto, umas das principais vantagens do processo é a utilização de vidro borossilicato, que pode ser um subproduto de outras indústrias. Isso não só reduz os custos de matéria-prima, mas também contribui para uma abordagem mais sustentável, ao aproveitar resíduos industriais. Além disso, o método pode ser mais econômico em termos de insumos, uma vez que utiliza materiais relativamente abundantes e de baixo custo.

Apesar das desvantagens, uma característica notável do NaBH_4 é sua alta densidade de energia gravimétrica, de 9300 Wh/kg. Esta propriedade torna o NaBH_4 um candidato altamente eficiente para aplicações em armazenamento de energia, destacando seu potencial em diversas indústrias que demandam soluções de energia compactas e de alta capacidade. Ao considerar esses pontos, fica evidente que o processo de produção de NaBH_4 oferece vantagens econômicas e sustentáveis significativas, embora também apresente desafios técnicos que precisam ser gerenciados adequadamente para garantir a segurança e a eficiência do processo (Kantürk e Pişkin 2007).

Comercialmente, o borohidreto de sódio é amplamente disponível e utilizado em diversas aplicações, como na redução de aldeídos e cetonas a álcoois, na síntese de compostos orgânicos, na remoção de metais pesados de efluentes, e na produção de hidrogênio via hidrólise catalítica. Portanto, o borohidreto de sódio é um composto versátil com propriedades físico-químicas interessantes, cuja síntese e aplicações têm

sido extensivamente estudadas e exploradas em diversos campos da química e da engenharia (Abdelhamid 2021; Xia e Chan 2005).

O borohidreto de sódio (NaBH_4) reage de diferentes formas com diversos solventes:

- Água e álcoois (solventes próticos): O NaBH_4 reage lentamente com água e álcoois, como metanol e etanol, decompondo-se e liberando gás hidrogênio (Brown, Mead, e Rao 1955; Fispq 2020; Roth GmbH 2015). Essa reação é acelerada na presença de ácidos.

- Solventes apróticos: O NaBH_4 é solúvel em solventes apróticos como metanol e água, mas não reage com eles na ausência de uma base (Brown, Mead, e Rao 1955; Cho et al. 2006; Roth GmbH 2015). Pode ser recristalizado por dissolução em diglima (éter dietílico de etilenoglicol) morno seguido de resfriamento

3.8.1.3 Estabilidade e interação com solventes

A estabilidade e a reatividade do borohidreto de sódio são fortemente influenciadas pelos solventes utilizados em suas reações. NaBH_4 é conhecido por sua sensibilidade à hidrólise e sua estabilidade varia significativamente dependendo do solvente. Solventes como água e álcoois tendem a promover a decomposição rápida de NaBH_4 , enquanto solventes anidros, como éter dietílico e tetrahidrofurano (THF), ajudam a estabilizar o composto, permitindo um manuseio mais seguro e eficiente.

Os solventes próticos, devido à presença de grupos hidroxila, facilitam a liberação de íons hidróxido que podem atacar o NaBH_4 , resultando na sua decomposição e liberação de hidrogênio. Por outro lado, solventes apróticos minimizam essa interação, aumentando a vida útil do mesmo em solução. Além dos solventes, a presença de íons metálicos no meio reacional pode ter um impacto significativo na sua reatividade. Alguns íons metálicos podem catalisar a decomposição de NaBH_4 , enquanto outros podem ser reduzidos eficientemente por ele em diferentes solventes. Por exemplo, íons de metais de transição como Ni^{2+} , Co^{2+} , e Cu^{2+} podem acelerar a sua decomposição em solventes aquosos, levando a uma rápida liberação de gás hidrogênio. Em contraste, em solventes apróticos, esses mesmos íons podem ser reduzidos mais controladamente, permitindo reações mais seletivas e eficientes.

Desenvolver processos industriais que utilizam NaBH_4 como agente redutor ou fonte de hidrogênio envolve selecionar solventes apropriados e controlar a presença de íons metálicos. Isso permite otimizar a eficiência das reações, minimizar desperdícios e melhorar a segurança operacional. Compreender detalhadamente a interação entre o borohidreto de sódio e diferentes solventes, além do impacto dos íons metálicos, fornece uma base sólida para aprimorar suas aplicações práticas. Esse conhecimento é crucial para maximizar o desempenho e a segurança em processos que utilizam esse composto versátil e de alta densidade energética (Brown, Mead, e Rao 1955; Cho et al. 2006).

3.8.1.4 Aplicações do NaBH_4

O NaBH_4 é um composto multifacetado com um potencial significativo em várias áreas científicas e tecnológicas, destacando-se por sua versatilidade e importância contínua na pesquisa e na indústria. Amplamente utilizado na geração de hidrogênio através de sua hidrólise catalítica. Este processo é particularmente atraente devido à sua alta densidade de energia gravimétrica, que pode liberar uma quantidade significativa de hidrogênio quando hidrolisado. A pesquisa recente tem focado no desenvolvimento de catalisadores eficientes para este processo, otimizando as condições reacionais para maximizar a produção de hidrogênio (Xu et al. 2024).

Uma das vantagens significativas do NaBH_4 é a capacidade de gerar hidrogênio em condições ambientais. A hidrólise pode ser realizada a temperaturas e pressões moderadas, tornando este método viável para aplicações portáteis e estacionárias de energia. Além disso, a solução é não inflamável e ambientalmente segura, o que contribui para a sua atratividade como material de armazenamento de hidrogênio (Şahin, Kılınç, e Saka 2016; Q. Wang et al. 2020).

Além da geração de hidrogênio, NaBH_4 é um agente redutor eficaz na síntese de nanopartículas metálicas. Devido à sua forte capacidade redutora, também é utilizado para reduzir sais metálicos em suas formas metálicas nanoparticuladas. Este método é amplamente aplicado na produção de nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata, que têm diversas aplicações em catálise, sensores e medicina (Khatoon, Velidandi, e Nageswara Rao 2023).

Na química orgânica, NaBH_4 é conhecido por sua capacidade de reduzir compostos carbonílicos a álcoois. Esta propriedade torna-o um reagente valioso na

síntese de produtos químicos finos e intermediários de síntese. A sua aplicação em reações de redução seletiva é bem documentada, sendo um método preferido em muitos processos industriais devido à sua eficiência e especificidade (Periasamy e Thirumalaikumar 2000; Walker, Moore, e Weaver 1961).

NaBH_4 também é empregado na síntese de compostos químicos finos, desempenhando um papel crucial na redução de grupos funcionais específicos em moléculas complexas. Este uso é particularmente importante na produção de intermediários farmacêuticos e outros produtos de alto valor agregado. Estudos têm mostrado que o mesmo pode ser utilizado de forma eficiente em vários solventes, dependendo das necessidades específicas da reação (Salmi e Russo 2019).

Diversos trabalhos investigam o uso de borohidreto de sódio (NaBH_4) como combustível em células de combustível devido ao seu potencial para fornecer uma alternativa eficiente na geração de energia. Estudos destacam a alta densidade de energia das células de combustível de borohidreto direto (DBFCs) e sua capacidade de liberar uma grande quantidade de elétrons por molécula (Boyaci San et al. 2014; Ko et al. 2022). As células de combustível de borohidreto indireto (IBFCs) o utilizam para gerar hidrogênio, que é então alimentado em uma célula de combustível tradicional H_2/O_2 (Huynh et al. 2013). Diversos catalisadores, incluindo liga de Pd-Ir e nanopartículas de Pt, foram testados para melhorar a eficiência das reações de oxidação e hidrólise do borohidreto (Ghodke et al. 2020). Aplicações práticas incluem o uso de células de combustível de borohidreto em dispositivos portáteis e veículos, demonstrando a viabilidade e escalabilidade dele como fonte de energia (Mekhilef, Saidur, e Safari 2012; Podder et al. 2021).

3.8.2 Hidrólise Catalítica do NaBH_4

Os compostos de boro atraíram a atenção na produção de hidrogênio, uma vez que eles são conhecidos como materiais sólidos que contêm uma grande densidade de hidrogênio em peso que podem ser hidrolisados. Um desses materiais é o borohidreto de sódio (NaBH_4), que possui uma densidade gravimétrica de hidrogênio de 10,7% em peso, é um dos principais materiais utilizados para a produção de hidrogênio devido sua segurança (Amendola et al. 2000). A reação de hidrólise é iniciada colocando a solução em contato com um catalisador heterogêneo à base de metal. O borohidreto de sódio (NaBH_4) é uma fonte de hidrogênio atraente devido à

sua reatividade com a água: pode gerar 4 equivalentes de H₂ por hidrólise ($\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaB}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2$) (Lai et al. 2019).

O armazenamento químico de hidrogênio foi considerado uma forma viável para aplicações práticas usando por exemplo, solução de NaBH₄ (W. Chen et al. 2014). Redes metalorgânicas e seus derivados podem ser aplicados como catalisadores para a hidrólise de NaBH₄. Os centros metálicos das estruturas podem ser um local ativo para a catálise, onde o ligante orgânico pode ser modificado, assim como o metal, para servir como um sítio de catalisador dinâmico. O poro também pode ser usado para sintetizar ou estabilizar nanopartículas funcionais. O grupo de funções no ligante orgânico pode oferecer diferentes locais ativos para adsorção dos reagentes, ou seja, NaBH₄ ou H₂O. Os materiais também podem ser usados como um precursor para a síntese de um catalisador ativo por meio de carbonização ou pirólise. O processo preserva a morfologia e a porosidade das MOFs originais. Os materiais carbonizados podem ser usados sem modificação ou após o tratamento para remover o metal e obter um esqueleto de carbono poroso com sítios ativos (Abdelhamid 2020).

A geração de H₂ pela hidrólise de soluções de NaBH₄ tem como vantagens não ser inflamável e ser estável ao ar; a reação é exotérmica não precisando de entrada de energia; os subprodutos da reação (metaboratos) são ambientalmente seguros; as taxas de geração são facilmente controladas; eficiências volumétricas de armazenamento de hidrogênio e gravimétricas são elevados em comparação com outros hidretos químicos e H₂ puro pode ser gerado mesmo em baixas temperaturas (Amendola et al. 2000).

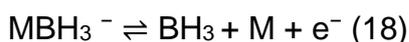
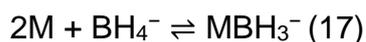
Valores como a frequência de rotação (TOF), mols de produto produzido - ou substrato consumido - por metal de superfície por unidade de tempo, fornecem uma visão sobre quais fatores fundamentais afetam a atividade catalítica e podem facilitar o projeto racional do catalisador. TOFs dependem de estimativas da área superficial do metal, que são calculadas usando o tamanho médio de partícula medido experimentalmente (Borg et al. 2008; A. Martínez e Prieto 2007).

3.8.2.1 Mecanismo da reação de hidrólise do NaBH₄

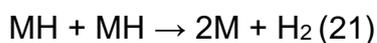
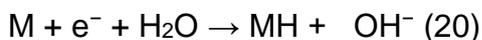
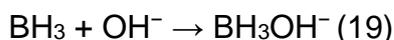
O mecanismo de reação da hidrólise do NaBH₄ na presença de um catalisador segue as seguintes etapas (equações 17-22): na primeira etapa (equação 17), ocorre a adsorção reversível da superfície e a dissociação do íon BH₄⁻ para formar MH e

MBH₃, onde M representa a superfície ativa do catalisador. Na segunda etapa (equação 18), a carga associada a MBH₃ é reversível com a superfície do catalisador M e borano (BH₃), conhecida como a etapa anódica da reação de hidrólise. Na terceira etapa (equação 19), o borano reage com o ânion OH⁻ para formar um intermediário comparativamente estável (BH₃OH⁻). Supõe-se que o íon intermediário produzido tenha a mesma reatividade que o íon BH₄⁻ e passe por etapas semelhantes às equações 17 até 19 para formar BH₂(OH)₂⁻, que repete as mesmas etapas para produzir BH(OH)₃⁻ e, finalmente, B(OH)₄⁻. Na quarta etapa (equação 20), ocorre a transferência de um elétron com água e a superfície do catalisador. Na última etapa (equação 21), o MH formado nas Equações 17 e 20 reage para produzir um mol de hidrogênio H₂ (Manna et al. 2017).

Etapa Lenta



Etapa Rápida



Reação Global



A reação de hidrólise do NaBH₄ pode ocorrer também na presença de ácidos orgânicos e inorgânicos, que agem como catalisadores. No entanto, essa reação pode se tornar incontrolável e muito rápida, afetando a estabilidade e dificultando a medição do H₂ (Izgi et al. 2019). Para contornar esse problema, geralmente adiciona-se NaOH para desacelerar a auto-hidrólise, tornando a reação estável e controlável. À medida que o subproduto NaBO₂ é gerado, a produção de H₂ diminui devido à formação de um precipitado, o que aumenta a viscosidade da solução e o pH, já que o NaBO₂ é altamente alcalino. O aumento do pH é um fator crucial que influencia a reatividade da água e a redução da solubilidade do NaBH₄, tornando a reação muito lenta na ausência de um catalisador (Tamboli et al. 2015).

3.8.2.2 Fatores que influenciam a cinética da reação

A cinética da reação de hidrólise do borohidreto de sódio é influenciada por vários fatores (Kaur, Gangacharyulu, e Bajpai 2019):

Temperatura: O aumento da temperatura geralmente acelera a reação de hidrólise, aumentando a taxa de liberação de hidrogênio (Amendola et al. 2000).

Concentração: Concentrações mais altas de NaBH_4 podem aumentar a velocidade da reação, mas também podem levar a uma saturação onde a taxa de liberação de hidrogênio não aumenta proporcionalmente. À medida que a sua concentração aumenta, a formação de subproduto metaborato de sódio é elevada e provavelmente bloqueia os sítios reativos do catalisador, aumentando assim a viscosidade da solução e diminuindo a taxa de geração de hidrogênio (Saka et al. 2015).

Catalisadores: O uso de catalisadores, como metais nobres (Pt, Pd, Ir) ou metais não nobres (Co, Ni, Cu), pode melhorar significativamente a taxa de hidrólise do NaBH_4 . A eficácia desses diferentes catalisadores varia, influenciando diretamente a cinética da reação.

pH da solução: O pH da solução pode afetar a estabilidade do NaBH_4 e a eficiência da reação de hidrólise. Soluções mais alcalinas tendem a aumentar a sua estabilidade.

Superfície do catalisador: A área de superfície específica dos catalisadores utilizados pode influenciar a velocidade da reação. Catalisadores com maior área de superfície específica proporcionam mais sítios ativos para a reação, aumentando na maioria dos casos a taxa de hidrólise.

Pressão: A pressão sob a qual a reação ocorre pode também influenciar a cinética, especialmente em sistemas onde a reação é realizada em condições pressurizadas.

Presença de inibidores ou promotores: Certos compostos na solução podem atuar como inibidores (produtos de reação, impurezas) ou promotores da reação (ácidos e bases), afetando a taxa de liberação de hidrogênio.

Agitação: A agitação da solução pode ajudar a dispersar o NaBH_4 e os catalisadores de maneira mais uniforme, melhorando a taxa de reação ao aumentar o contato entre os reagentes.

Como vimos a hidrólise do borohidreto de sódio é influenciada por diversos fatores, estudos mostram que o uso de catalisadores como ligas Co-Mo-B suportadas em óxido de grafeno reduzido, a energia de ativação dessas reações pode variar consideravelmente, dependendo do catalisador e das condições de reação. Além

disso, a presença de NaOH na solução aquosa de NaBH_4 aumenta a taxa de reação, enquanto quantidades menores de água reduzem essa taxa (Lei et al. 2021).

3.8.2.3 Tipos de catalisadores utilizados na hidrólise do NaBH_4

Diversos estudos foram realizados na busca por bons catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos para a hidrólise de borohidreto. Catalisadores baseados em metais nobres, como Pt, Pd, Ru ou Rh, foram amplamente investigados, apresentando resultados positivos. Por exemplo, uma taxa de geração de hidrogênio de $23 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$ foi obtida usando um catalisador Pt/C e uma solução de 10% em massa ($2,64 \text{ mol dm}^{-3}$) de NaBH_4 e 5% em massa ($1,25 \text{ mol dm}^{-3}$) de NaOH a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298 K) (Z. Liu et al. 2008; Park et al. 2008).

Catalisadores de Pt e Pd em papel de nanotubos de carbono (CNT) com $150 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura e uma solução contendo 0,1% em massa ($0,026 \text{ mol dm}^{-3}$) de NaBH_4 em 0,4% em massa ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) de NaOH a $29 \text{ }^\circ\text{C}$ (302 K) geraram uma taxa de $9 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$, comparável a outros catalisadores nobres relatados (Peña-Alonso et al. 2007).

Metais não nobres também se mostraram catalíticos para a hidrólise de borohidreto (Muir e Yao 2011). Cloretos de manganês, ferro, cobalto, níquel e cobre são ativos para a hidrólise de borohidreto em temperatura ambiente. Catalisadores à base de cobalto, como nanopartículas de Co-B com 10 nm de diâmetro, alcançaram uma taxa de geração de $26 \text{ dm}^3 \text{ H}_2 \text{ min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$ a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (303 K), superando alguns metais nobres como Rh/ TiO_2 devido à sua grande área superficial (B. H. Liu e Li 2009; Schlesinger et al. 1953).

Aceleradores ácidos, como HCl e ácido acético, também têm sido investigados para aumentar a taxa de reação de hidrólise de borohidreto. A adição de 3 mol dm^{-3} de HCl gerou um rendimento máximo de hidrogênio de 97% do rendimento teórico. O ácido acético, sendo uma alternativa mais segura ao HCl, necessita de uma concentração dupla para obter a mesma taxa de geração de hidrogênio (Murugesan e Subramanian 2009). Precursores de catalisadores, como CoCl_2 , podem induzir a hidrólise de borohidreto ao serem reduzidos, formando catalisadores ativos no processo. Liu et al. alcançaram uma geração máxima de hidrogênio de $1,9 \text{ dm}^3$ de gás hidrogênio usando CoCl_2 como precursor do catalisador (Netskina et al. 2020).

3.8.3 MOFs como Catalisadores na hidrólise do NaBH₄

A hidrólise de borohidreto de sódio (NaBH₄) é uma reação promissora para a geração de hidrogênio, e o uso de *metal-organic frameworks* (MOFs) têm sido investigados como catalisadores eficazes para esta reação devido à sua alta área superficial, porosidade ajustável e capacidade de incorporar diferentes metais ativos em suas estruturas.

Um estudo significativo utilizou cobre-benzeno-1,4-dicarboxílico, CuBDC e CuO@C derivado de CuBDC como catalisadores para produção de hidrogênio usando a hidrólise de borohidreto de sódio. CuBDC e CuO@C apresentam taxa de geração de hidrogênio de 7620 e 7240 ml H₂ g cat⁻¹ min⁻¹, respectivamente para hidrólise (Kassem et al. 2019).

Além disso, Zhang et al. investigaram catalisadores baseados em cobalto (Co) como uma opção de baixo custo e eficiente para catalisar a hidrólise de NaBH₄ para a produção de hidrogênio. Eles fabricaram uma série de catalisadores de Co suportados por carbono, utilizando pirólise com carvão ativado como substrato e estruturas orgânicas metálicas como precursor de Co. Esses catalisadores alcançaram uma taxa de geração de hidrogênio de 4,9 L H₂/min/g Co a 30 °C, com uma energia de ativação calculada de 35,09 kJ/mol. A boa distribuição das espécies de Co nos catalisadores manteve a eficiência, mesmo com um aumento no teor de Co até 20,1% em peso. Esses catalisadores de Co mostram-se promissores para a geração controlável de hidrogênio a partir da hidrólise de NaBH₄.

Outro estudo, analisou estruturas metal-orgânicas à base de cobre, especificamente cobre-benzeno-1,3,5-tricarboxilato (Cu-BTC), foram investigadas como catalisadores para a liberação de hidrogênio através da hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH₄). Observou-se que o Cu-BTC exibiu uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) de 4386 mL H₂ g cat⁻¹ min⁻¹ utilizando uma baixa carga de catalisador de 1 mg. Foi investigado o efeito da percentagem em peso do reagente de NaBH₄ (0,2-3 peso/peso) à temperatura ambiente. A análise térmica do processo de hidrólise revelou que o Cu-BTC MOF apresenta energia de ativação de 41,7 kJ mol⁻¹. A reciclabilidade do catalisador foi investigada, e descobriu-se que o Cu-BTC poderia sustentar a geração de hidrogênio por até quatro ciclos (Hashem et al. 2023).

Um avanço significativo na área foi aplicação catalítica de três MOFs, os materiais mostraram boa atividade para liberação de hidrogênio de soluções aquosas

de NaBH_4 a 299 K. O mais ativo provou ser o catalisador Co-BDC. Para este sistema, a taxa de geração de hidrogênio foi determinada como $1886,8 \text{ mL min}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$, enquanto a eficiência da reação foi de 77,7% a 319 K. O valor estimado da energia de ativação para a reação realizada na presença de NaOH (ou seja, $25,4 \text{ kJ mol}^{-1}$) está entre os valores mais baixos descritos na literatura até agora para a hidrólise de NaBH_4 catalisada por Co. O catalisador revelou boa durabilidade em condições básicas. O material pôde ser reutilizado pelo menos 10 vezes sem regeneração, mantendo uma taxa de geração de hidrogênio (HGR) e rendimento satisfatórios a 299 K (Alaide de Oliveira et al. 2023).

Em resumo, MOFs têm se mostrado catalisadores promissores para a hidrólise de NaBH_4 devido às suas propriedades estruturais únicas, que permitem uma alta dispersão dos sítios ativos e uma eficiente facilitação da reação de hidrólise. Pesquisas contínuas e desenvolvimentos na área de MOFs como catalisadores podem levar a avanços significativos na geração eficiente de hidrogênio a partir de NaBH_4 .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho está dividido em duas partes, a primeira estando relacionada a síntese e caracterização de MOFs M-BTC [M = Fe e/ou Co] e produtos derivados de sua decomposição térmica. A segunda parte do trabalho diz respeito a aplicação dos materiais produzidos como catalisadores heterogêneos, para a produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH₄ e para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos.

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados na produção das MOFs a base de ferro e cobalto são listados abaixo na Tabela 5.

Tabela 5 – Reagentes e solventes usados na síntese das MOFs.

Reagente	Pureza	Fornecedor
Fe (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	98%	Sigma aldrich
Co (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	98%	Sigma aldrich
BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato	95%	Sigma aldrich
N,N-dimetilformamida	99.8%	Êxodo
Etanol	95%	Êxodo
Ácido Nítrico	65%	Êxodo
Ácido Sulfúrico	97%	Êxodo
Borohidreto de sódio	98%	Sigma aldrich

Fonte: O autor (2024).

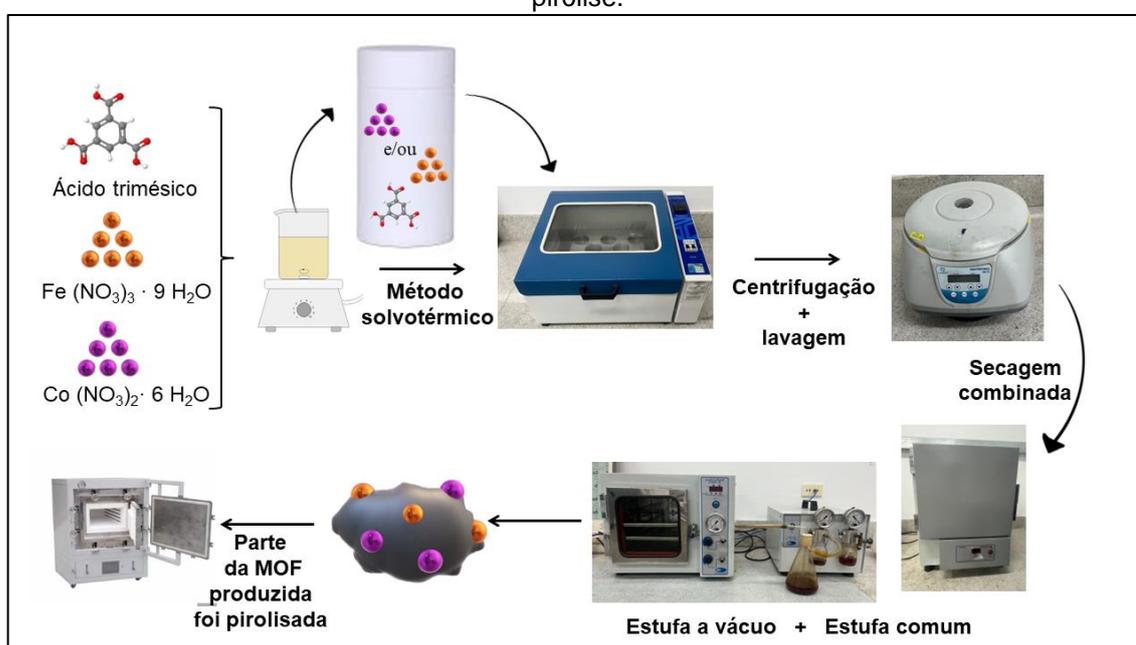
4.2 SÍNTESE das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co)

As MOFs M-BTC [M = Fe e/ou Co] foram sintetizadas via método solvotérmico adaptado do trabalho de Peng e colaboradores (Peng et al. 2017).

No procedimento padrão, os nitratos de ferro e/ou cobalto, juntamente com o ácido trimésico, foram adicionados e dissolvidos em 30 mL de DMF. A solução foi mantida sob agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente. Em seguida, a solução foi transferida para um reator de teflon e submetido a aquecimento (150 °C)

em uma autoclave por 24 horas. Após o resfriamento até a temperatura ambiente, o produto em pó foi recuperado por centrifugação a 5000 rpm por 5 minutos, e lavado duas vezes com etanol e duas vezes com DMF. Nessa sequência, a amostra foi seca em estufa a 80 °C por 24 horas. Todas as MOFs foram produzidas seguindo o mesmo procedimento, variando apenas as proporções de nitrato de ferro e cobalto para controlar a composição dos produtos finais. O procedimento completo é apresentado no fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Fluxograma da produção de MOFs via método solvotérmico e de seus derivados via pirólise.



Fonte: O autor (2024).

4.2.1 Pirólise das MOFs

As MOFs produzidas foram utilizadas como precursores para a produção dos derivados por pirólise, que ocorreu em atmosfera inerte (Ar), na qual a temperatura foi elevada a uma taxa de 10 °C por minuto até atingir 550 °C, mantendo-se por 24 horas. Esse método visava obter nanopartículas metálicas depositadas na superfície de carbono poroso.

Na Tabela 6 são apresentadas as nomenclaturas adotadas para cada amostra, onde o F refere-se ao metal ferro, C referente ao cobalto e a letra B é o ligante H_3BTC , a nomenclatura para os derivados é equivalente acrescentando o P de pirólise na frente dos nomes.

Tabela 6 – Nomenclatura e características das MOFs e derivados produzidos.

Amostra	Característica
FB	Monometálica
CB	Monometálica
F6C4B	Bimetálica (60% de Fe e 40% de Co)
F4C6B	Bimetálica (40% de Fe e 60% de Co)
P-FB	Monometálica
P-CB	Monometálica
P-F6C4B	Bimetálica (60% de Fe e 40% de Co)
P-F4C6B	Bimetálica (40% de Fe e 60% de Co)

Fonte: O autor (2024).

4.3 CARACTERIZAÇÃO

As amostras preparadas foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia de absorção na região do Infravermelho, fisissorção de N₂, análise química elementar via fluorescência e espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, análise termogravimétrica entre outras técnicas que a seguir são descritos os equipamentos e as condições de análise usadas.

Difração de raios-X (DRX): A técnica de difração de raios-X pelo método de pó foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. As análises foram realizadas em um Difrátômetro Shimadzu XRD 7000, utilizando radiação CuK α ($\lambda=1,5406$ Å) com um filtro de níquel, passos de 0,02°, corrente de 30 mA e voltagem de 30 kV, velocidade de varredura de 2 °/min e faixa de 5° - 80°. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) – UFPE.

A identificação das fases cristalinas foi realizada a partir das bases de dados CSD (*Cambridge Structural Database*) e COD (*Crystallography Open Database*). A visualização, análise e preparação das imagens que representam as estruturas foram executadas com os softwares Mercury 4.1.2 e VESTA 3.4.8. Enquanto a análise dos difratogramas foi feita com o auxílio do software Match! 3.11.5.

O tamanho do cristalito foi calculado utilizando a equação de Scherrer (Scherrer 1918). Neste método, o alargamento do pico de difração é diretamente relacionado com o tamanho de cristalito. A fórmula utilizada relaciona o tamanho de cristalito (t), com a largura a meia altura (FWHM – *Full Width at Half Maximum*) do pico mais intenso expressa em radianos (β), com o comprimento de onda da radiação incidente

utilizada (λ), fator de forma das partículas (k) e o ângulo de difração ou de Bragg (θ_β), por meio da seguinte equação:

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (23)$$

A largura do pico de difração depende principalmente das características microestruturais das amostras, tais como tamanho médio dos cristalitos e microdeformação da rede. Entretanto, também deve-se levar em consideração uma significativa contribuição do alargamento instrumental, característico do difratômetro usado e relacionado a sua geometria. Assim, esta contribuição não deve ser considerada, o que nos leva a uma forma corrigida da equação como apresentada pela equação (24) (Klug e Alexander 1955). Neste caso, o $\beta_{amostra}$ representa a largura à meia altura do pico de difração da amostra analisada, normalmente o mais intenso, e o $\beta_{padrão}$ a largura à meia altura do pico de difração de uma amostra com alta cristalinidade, tais como Al_2O_3 , CeO_2 , Si, entre outros.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\sqrt{\beta_{amostra}^2 - \beta_{padrão}^2} \cdot \cos \theta} \quad (24)$$

Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR): Esta técnica foi usada na identificação de grupos funcionais orgânicos e para confirmar a desprotonação do ligante. As análises foram realizadas usando pastilha de KBr em um equipamento Bruker IFS66 na faixa. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . O equipamento utilizado encontra-se instalado na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) - UFPE.

Microscópio eletrônica de varredura: Esta técnica foi usada na caracterização da microestrutura dos pós produzidos. As análises foram realizadas em um equipamento MIRA3 da TESCAN acoplado a um espectrômetro para análise microelementar (EDS) Oxford. Os pós das amostras foram colocados sobre um filme fino de carbono e metalizadas em equipamento para pulverização de ouro Quorum SC7620. As imagens foram obtidas usando uma tensão de aceleração de 15 kV através e analisadas com o software ImageJ.

Análise Termogravimétrica: Durante a análise termogravimétrica (ATG), a massa da amostra é registrada continuamente durante um programa de tempo-temperatura especificado. Essa técnica é comumente usada para caracterizar materiais que apresentam ganho / perda de massa relacionados à oxidação, decomposição e

desidratação. As curvas termogravimétricas foram colhidas na faixa de temperatura de 35°- 900 °C (10 °C/min), utilizando uma termobalança Shimadzu DTG-60H, com porta amostra de platina. As análises foram realizadas em fluxo de ar (100 mL/min) ou sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras (BSTTR) do Departamento de Química Fundamental, UFPE.

Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX-ED): técnica de análise elementar que se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios-X. A FRX resulta na produção e detecção de raios-X, radiações eletromagnéticas de alta frequência com comprimento de onda na faixa de 0,003 a 3 nm, característicos, produzidos pelo fenômeno fotoelétrico, emitidos pelos elementos constituintes da amostra quando irradiada com elétrons, prótons, raios-X ou gama com energias apropriadas. A radiação eletromagnética incidente interage com a amostra, podendo ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (SKOOG; HOLLER, 2009). Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. Esta análise foi realizada no NÚCLEO DE PROCESSAMENTO E REUSO DE ÁGUA PRODUZIDA (NUPPRAR) da Universidade Federal Do Rio Grande do Norte (UFRN). Para esta finalidade foi utilizado um espectrômetro de raios X por energia Dispersiva – Shimadzu XRF-1800.

Fisissorção de N₂: propriedades texturais do suporte calcinado e precursor calcinado (área específica, tipo de porosidade, volume específico de poros e tamanho médio de poros), foram determinados por meio da técnica de fisissorção de nitrogênio a -196°C e analisados pelos modelos BET e BJH. As amostras, de aproximadamente 200 mg, foram previamente tratadas a 300°C por 24 horas e submetidas a vácuo < 5 µmHg a fim de limpar suas superfícies. Departamento de Engenharia Química, UFPE.

Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES): Para determinação dos metais nas amostras, foi utilizado um espectrômetro da Thermo Fisher Scientific (Bremen, Alemanha), modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial e detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% (White Martins-Praxair) foi utilizado para purgar a óptica, geração

do plasma e como gás de nebulização e auxiliar. Potência da fonte de radiofrequência, 1150 W. Número de replica igual a 3, vazão do gás nebulizador e do auxiliar (0,5 L min⁻¹). No sistema de introdução de amostra, foi utilizado um nebulizador Burgener Mira Mist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Os comprimentos de onda escolhidos para cada elemento analisado no ICP OES são 259,8 nm (Fe) e 228,6 nm (Co).

Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A natureza química da superfície das amostras foi estudada usando espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) através do Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific) com uma fonte de Al K α monocromatizada a uma potência de 218,8W (14,7kV, 14,9mA) e um analisador de setor esférico de 180° no modo de transmissão de energia do analisador constante. A compensação de carga padrão foi realizada usando elétrons de baixa energia e íons Ar⁺. A pressão na câmara de análise durante a análise estava em torno de 10⁻⁸ mbar. Os espectros de levantamento foram adquiridos com uma energia de passagem de 150 eV e um tamanho de passo de 1,0 eV. Os espectros de alta resolução foram adquiridos com uma energia de passagem de 20 eV e um tamanho de passo de 0,1 eV. Isso resulta em uma largura a meia altura (FWHM) do pico do éster no polietileno tereftalato (PET) de 0,81 eV. As amostras foram analisadas com um ângulo de emissão de 0° em relação à normal da superfície. Com base nos valores típicos para o comprimento de atenuação de elétrons, isso resulta em uma profundidade de análise de XPS de 5⁻¹⁰ nm para uma superfície plana.

O processamento dos dados foi realizado usando o Advantage v6.5.0 (Thermo Fisher Scientific). Todos os elementos presentes na superfície (exceto H e He, que não são detectados por XPS) foram identificados a partir dos espectros de levantamento. Suas concentrações atômicas foram calculadas usando as intensidades dos picos integrais e os fatores de sensibilidade fornecidos pelo fabricante. As energias de ligação foram referenciadas ao pico C1s a 285,0 eV para hidrocarbonetos alifáticos.

Redução à temperatura programada (RTP)

A fim de observar como os catalisadores reagem a uma atmosfera redutora (H₂), e obter o perfil de redução das amostras para determinar a temperatura a ser utilizada para a ativação do cobalto nos testes catalíticos foi realizada a redução à temperatura programada. Para as análises, uma massa de aproximadamente 300 mg do catalisador foi inserida em um reator de quartzo, no qual ocorre o monitoramento

da temperatura através de um termopar, e o forno é controlado por um programador linear de temperatura. Com o intuito de remover toda umidade da amostra, a temperatura do reator foi elevada até 200 °C, mantida por uma hora sob fluxo de argônio puro (30 mL/min) e então reduzida até a temperatura ambiente. Após este pré-tratamento, a temperatura do reator foi novamente elevada até a temperatura de 1000°C a uma taxa de 10 °C/min sob fluxo de uma mistura de 10% H₂/Ar (50 mL/min). A redução à temperatura programada (TPR) foi conduzida usando um sistema Altamira AMI-300HP, Georgia, EUA, equipado com um detector TCD.

Microscópio eletrônico de transmissão (MET)

Para a aquisição de imagens de campo claro, padrões de difração de área selecionada (SAD) e espectros de energia dispersiva de raios-X (EDS) das amostras, utilizamos o microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEOL JEM-F200, equipado com uma fonte de emissão a frio (CFEG - Cold Cathode Field Emission Gun). O TEM foi operado a uma aceleração de 200 kV para garantir resolução e detalhes adequados nas imagens. A fonte CFEG, uma Cold Cathode Field Emission Gun, desempenha um papel crucial na geração de elétrons de alta energia necessários para a obtenção de imagens de alta resolução. Utilizamos a CFEG para adquirir imagens de campo claro, que proporcionam informações detalhadas sobre a morfologia e a estrutura das amostras. Essas imagens foram fundamentais para a análise visual da microestrutura das amostras em estudo.

Padrões de Difração de Área Selecionada (SAD):

Os padrões de SAD foram obtidos para investigar a cristalinidade das amostras. A CFEG foi utilizada para selecionar áreas específicas das amostras, e a análise dos padrões de difração proporcionou percepções valiosas sobre a organização e orientação cristalina das estruturas.

Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS):

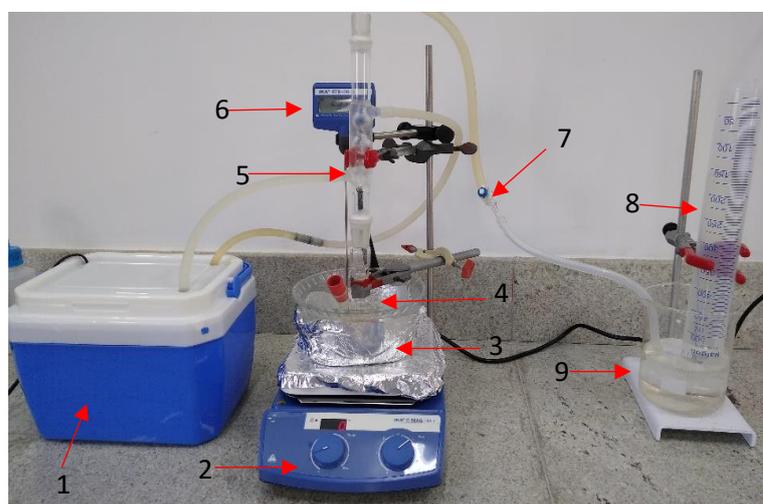
O espectrômetro de EDS, equipado com dois detectores da JEOL, foi empregado para analisar a composição elementar das amostras. A técnica EDS fornece informações quantitativas sobre os elementos presentes nas áreas analisadas, contribuindo para uma compreensão mais profunda da composição química. Essas metodologias permitiram uma caracterização abrangente das amostras, proporcionando dados cruciais para a compreensão de sua estrutura, composição e propriedades. O uso do TEM operando a 200 kV, em conjunto com a

fonte CFEG e os detectores EDS, destacou-se como uma abordagem eficaz para investigar as características nanoestruturais e químicas das amostras em estudo.

4.4 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DA HIDRÓLISE DO BOROHIDRETO DE SÓDIO

Os testes catalíticos de produção de H_2 foram realizados em um reator tipo batelada sob pressão autógena. O volume de gás produzido foi determinado através do método de deslocamento de água usando o aparato apresentado na Figura 14, o qual foi anteriormente usado com sucesso por Zanchetta e colaboradores (Zanchetta et al. 2007). Em um procedimento típico, 20 mg de catalisador foram dispersas por agitação magnética em 10 mL de água destilada. Em seguida, 40 mg de $NaBH_4$ foram adicionadas ao reator e a suspensão foi mantida sob forte agitação até o final da reação. O momento da adição do $NaBH_4$ é considerado como o início do teste catalítico. Todas as amostras foram testadas para três diferentes temperaturas de reação (27, 37 e 47 °C).

Figura 14 – Aparato para medida de volume de gás produzido usado nos testes catalíticos de desidrogenação.



Os números indicados na figura são, respectivamente: 1) cooler para fluxo contínuo de água com bomba de aquário; 2) placa aquecedora com agitação (IKA C-MAG HS 7); 3) recipiente de vidro para o banho de água; 4) "reator" balão de duas bocas de 25 mL; 5) condensador do tipo bola; 6) termômetro (IKA ETS-D5); 7) válvula para o controle do gás produzido; 8) proveta de 500 mL e 9) béquer de 1000 mL contendo água.

Através dos dados obtidos nos experimentos, podemos calcular valores importantes como a taxa de formação de hidrogênio, definida comumente como a taxa específica de produção de hidrogênio (r) e a frequência de turnover (TOF, do inglês

Turnover Frequency). Dessa forma, TOF é calculado a partir do produto da pressão e do volume de hidrogênio produzido, dividido pelo produto da constante dos gases ideais, a temperatura, o número de mols dos sítios catalíticos ativos e o tempo de reação. Este cálculo permite quantificar a eficiência do catalisador em termos de sua atividade, proporcionando uma métrica essencial para a avaliação e comparação de diferentes sistemas catalíticos, de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). É importante notar que o TOF não deve ser confundido com a constante de velocidade cinética da reação (k), pois são parâmetros diferentes utilizados em cinética química (Yüksel Alpaydın, Gülbay, e Ozgur Colpan 2019).

Dados de TOF é comumente adquirido em catalises heterogêneas, e sua definição vem da catálise enzimática, quando a taxa de reação era referida à quantidade de enzima e chamada de número de turnover. O TOF pode ser simplesmente definido como o número de revoluções do ciclo catalítico por unidade de tempo. A unidade de tempo geralmente utilizada é o segundo, entretanto outras unidades de tempo podem ser utilizadas, como horas e minutos. Neste trabalho será utilizada o minuto como a unidade de tempo (Boudart 1995).

A fórmula para a determinação da taxa de formação de hidrogênio (r) é dada a seguir:

$$r = \frac{V \cdot H_2}{t \cdot m_{cat}} \quad (\text{unidade: mL}_{H_2} \text{ min}^{-1} \text{ g}_{cat}^{-1}) \quad (27)$$

Onde: V_{H_2} = volume de H_2 produzido em mL;

t_{min} = tempo da reação em minutos;

M_{cat} = massa de catalisador utilizado em grama.

De acordo com (K. Feng et al. 2016) podemos determinar o TOF através da seguinte equação:

$$TOF = \frac{P \cdot V_{H_2} / R \cdot T}{n_{cat} \cdot t} \quad (\text{unidade: n}_{H_2} \text{ n}_{cat}^{-1} \text{ min}^{-1}) \quad (28)$$

Onde: P = pressão do sistema em unidade atmosférica;

V_{H_2} = volume de H_2 produzido em litros;

R = constante dos gases ideais em $L \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;

T = temperatura da proveta em Kelvin;

n_{cat} = número de mols dos sítios catalíticos ativos do catalisador utilizado;

t = tempo da reação em minutos.

Como foi dito anteriormente, o valor de TOF remete a constante de velocidade da reação, e através de dados de TOF a diferentes temperaturas podemos determinar a energia de ativação (E_a) da reação através do gráfico de Arrhenius, obtido a partir da

modificação da equação de Arrhenius. A seguir temos a equação de Arrhenius e a equação da reta de Arrhenius.

$$K = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (29)$$

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) \quad (30)$$

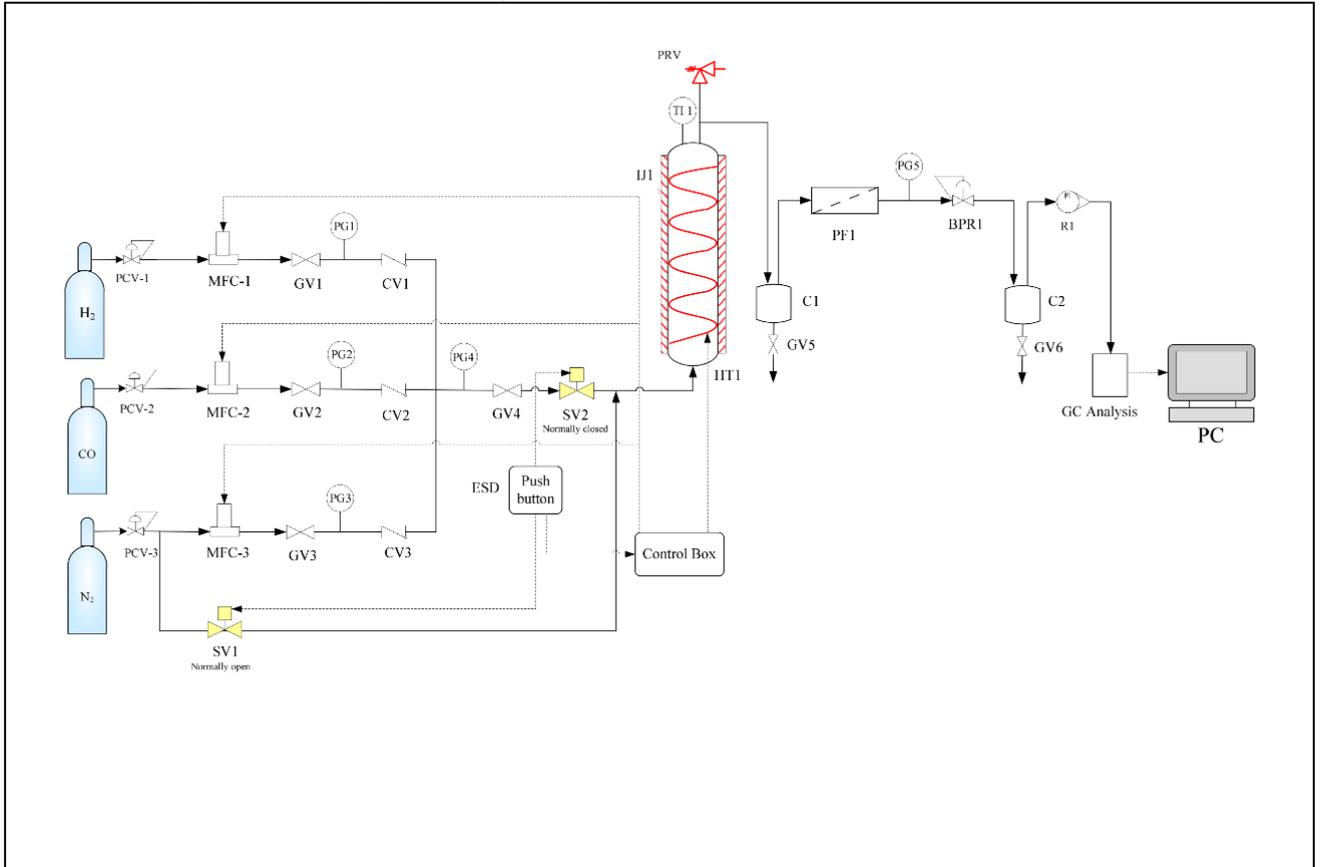
4.5 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os experimentos de SFT foram realizados em um reator de leito fixo instalado no Departamento de Engenharia Química na Polytechnique de Montreal. A unidade consiste em reator de inonel com três controladores de fluxo de massa (Brooks) que controlam H₂ (32N mL min⁻¹ 99,9% de pureza), CO (16N mL min⁻¹, 99,9% de pureza) e N₂ (interno padrão, 5N mL min⁻¹, 99,99% de pureza) em um misturador contínuo. Em um procedimento típico, 9 g de catalisador são depositadas no reator de leito fixo, sendo acomodadas entre dois pedaços de lâ de quartzo. Em seguida, uma mistura de gases contendo 32% de CO, 63% de H₂ e 5% de N₂ é introduzida no reator. Dois termopares tipo K são usados para monitoramento da temperatura, um instalado no forno e outro no reator. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica Bruker modelo Scion 456 GC-TCD com detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID) possui dois canais principais. No primeiro canal, foi utilizada uma coluna para a separação de CO e CH₄, analisados pelo FID, que é mais sensível para hidrocarbonetos e compostos orgânicos voláteis. No segundo canal, foi empregada uma coluna para a separação de H₂, CO₂ e N₂, analisados pelo TCD, que é um detector universal capaz de detectar praticamente todos os gases, exceto o gás de transporte, sendo ideal para análises quantitativas de componentes gasosos.

Na saída do reator, os gases e hidrocarbonetos não condensáveis passam por um condensador. Os hidrocarbonetos C₅+ e a água condensada são capturados em uma armadilha, composta por um resfriador de 0,13 L, com uma jaqueta externa refrigerada a água a 278K. Um regulador de pressão pneumático mantém o reator em 2MPa. Para evitar a condensação dentro do cromatógrafo gasoso (GC), a água é removida do gás de saída usando drierita, um dessecante à base de sulfato de cálcio. Além disso, o GC é calibrado com padrões internos de CO, CO₂, H₂ e CH₄ antes da execução dos experimentos. O início experimental é considerado quando os

parâmetros experimentais atingem os pontos de ajuste de temperatura e pressão no tempo zero.

Figura 15 – Representação esquemática da unidade catalítica.



Legenda	Descrição	Range	Unidade
BPR 1	Regulador de contrapressão	300	psi
C 1	Coletor de líquido 1	-	-
C 2	Coletor de líquido 2	-	-
CV 1	Válvula de retenção 1	-	-
CV 2	Válvula de retenção 2	-	-
CV 3	Válvula de retenção 3	-	-
EB 1	Botão de emergência	ON-OFF	-
IJ 1	Jaqueta isolante	-	-
HT 1	Fita de aquecimento	up to 450	°C
MDV 1	Válvula de drenagem manual 1	ON-OFF	-
MDV 2	Válvula de drenagem manual 2	ON-OFF	-
MFC 1	Controlador de fluxo de massa 1	0-2	L/min

MFC 2	Controlador de fluxo de massa 2	0-2	L/min
MFC 3	Controlador de fluxo de massa 3	0-2	L/min
MGV 1	Válvula gaveta manual 1	ON-OFF	-
MGV 2	Válvula gaveta manual 2	ON-OFF	-
MGV 3	Válvula gaveta manual 3	ON-OFF	-
MGV 4	Válvula gaveta manual 4	ON-OFF	-
PF 1	Filtro de partícula 1	-	-
PG 1	Medidor de pressão 1	0-500	Psi
PG 2	Medidor de pressão 2	0-500	Psi
PG 3	Medidor de pressão 3	0-500	Psi
PG 4	Medidor de pressão 4	0-500	Psi
PG 5	Medidor de pressão 5	0-500	Psi
PRV 1	Válvula de alívio de pressão 1	0-380	Psi
R 1	Rotâmetro 1	0-2	L/min
TI 1	Termopar (dentro)	0-1000	°C
SV 1	Válvula solenóide 1	ON- OFF	-
SV 2	Válvula solenóide 2	ON- OFF	-

Fonte: O autor (2024).

A representação esquemática da unidade catalítica pode ser vista na Figura 15. Antes da reação propriamente dita, todos os catalisadores testados foram ativados com o gás de síntese nas proporções (CO/H₂/N₂: 150 mL min⁻¹) e rampa de 5 °C min⁻¹ até as temperaturas mostradas na Tabela 7. Após a redução, o sistema foi resfriado até 210 °C, sob atmosfera de Ar. Assim, ao atingir a temperatura de 210 °C, a amostra foi purgada sob atmosfera inerte (Ar ou N₂ 30 mL min⁻¹), por 30 minutos. As condições de reação utilizadas para avaliação dos catalisadores no reator foram: Pressão: 20 atm; Razão H₂/CO: 2,0; Vazão de CO/H₂/N₂: 150 mL min⁻¹ sendo CO=30 mL min⁻¹ H₂=60 mL min⁻¹ e N₂=60 mL min⁻¹ (N₂ é utilizado como padrão interno).

A conversão de CO foi calculada usando a Equação 31 (Eran et al. 2022).

$$X_{CO} = \left(1 - \frac{A_{CO,sai}}{f_{CO}} \times \frac{f_{N_2}}{A_{N_2,sai}} \times \frac{f_{CO}}{A_{CO,entra}} \times \frac{A_{N_2,entra}}{f_{N_2}} \right) \times 100 \quad (31)$$

Onde A_{CO,sai} e A_{N₂,sai} são as áreas integradas dos picos no cromatograma de saída de CO e N₂, respectivamente, A_{CO,entra} e A_{N₂,entra} são as áreas integradas dos picos dos respectivos gases no cromatograma de entrada, e f_{CO} e f_{N₂} são os fatores

de resposta para CO e N₂. O desempenho da hidrogenação de CO sobre o catalisador monometálico (CB) e o catalisador bimetálico (F6C4B) de cobalto e ferro foi obtido nas condições descritas na Tabela 8, onde observamos o tempo após a estabilização do sistema, ou seja, no tempo de residência de 20 h (TOS = 20 h) para cada temperatura de CB, totalizando 60h para as três temperaturas analisadas, ou seja, (TOS = 20h). Para a amostra F6C4B, inicialmente seguimos a mesma ordem de aquecimento. No entanto, não observamos uma conversão significativa de CO nas temperaturas de 200 °C e 250 °C, mesmo após 12 horas de reação em cada uma dessas temperaturas. Portanto, os resultados apresentados foram obtidos a uma temperatura de 300 °C, com um tempo de residência de 48 horas (TOS = 48h).

Tabela 7 – Parâmetros experimentais dos testes realizados com os catalisadores produzidos para a Síntese Fischer-Tropsch.

Parâmetros experimentais								
Catalisador	T _{act} °C	T _{reaçã} o °C	Mass a (g)	Gases e volume s na ativaçã o (mL)	Gases e volume s na reaçã o (mL)	Pressã o (bar)	Tempo de ativaçã o (h)	Temp o de reaçã o
F6C4B	35 0	200, 250 e 300	9,0	30 CO/ 60 H ₂ / 60 N ₂	30 CO/ 60 H ₂ / 60 N ₂	20	8	48
CB	30 0	200, 250 e 300	9,0	30 CO/ 60 H ₂ / 60 N ₂	30 CO/ 60 H ₂ / 60 N ₂	20	8	60

Fonte: O autor (2024).

A seletividade (S) do produto i é baseada no número total de átomos de carbono no produto e, portanto, é definida como:

$$S_i(\%) = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \times 100 \quad (32)$$

Onde n_i é o número de átomos de carbono no produto i, M_i é a porcentagem do produto i.

Avaliamos a atividade ([mol de carbono (HC) produzido] / [g cat / h]), a seletividade de hidrocarbonetos (porcentagem de CO convertido que aparece como produto hidrocarboneto) e, para cada catalisador sob condições de síntese de Fischer-Tropsch (F-T). O processo FT produz dióxido de carbono, água e hidrocarbonetos na

faixa C1-C16 seguindo a distribuição de Anderson-Schulz-Flory, onde a distribuição de probabilidade de massa, w , varia com o número de unidades monoméricas, k , e uma constante empírica, α , variando entre 0 e 1.

$$w_{\alpha}(k) = \alpha^{k-1} k (1 - \alpha)^2 \quad (33)$$

Metano e dióxido de carbono são subprodutos indesejados. Em complexos industriais em grande escala, reatores operam com baixa conversão e reciclam gás para alcançar alta seletividade para os produtos desejados. Neste trabalho, avaliamos metano, CO₂, hidrocarbonetos leves (C₂+ a C₅-) e hidrocarbonetos de cadeia mais longa (C₅+). Após a ativação, o reator FT levou 12 horas para atingir o estado estacionário. Aqui, relatamos dados coletados após esse período inicial.

Calibração de Produto Líquido

A análise da composição dos produtos líquidos resultantes de reações é realizada por cromatografia gasosa. Assim como na calibração para produtos gasosos de reação, a calibração do cromatograma é essencial para obter os coeficientes de resposta dos hidrocarbonetos. Utilizamos três soluções comerciais de hidrocarbonetos em concentrações conhecidas. A primeira contém hidrocarbonetos de C₅ a C₆, a segunda de C₇ a C₁₀, e a terceira de C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆. Misturamos as três soluções comerciais em quantidades diferentes para preparar quatro soluções. Com as concentrações conhecidas dos hidrocarbonetos nas soluções comerciais e a quantidade adicionada, podemos determinar as concentrações dos diferentes hidrocarbonetos nas soluções de calibração.

Utilizamos o tolueno como padrão interno para cada solução de calibração, adicionando-o de modo que sua concentração em massa na solução seja de 90%. Manter a mesma quantidade de amostra ao injetor do cromatógrafo entre cada medição pode ser desafiador, pois a quantidade de analitos detectados é proporcional à quantidade de amostra, o que pode afetar a repetibilidade das medições. No entanto, a utilização de um padrão interno pode minimizar essa limitação e garantir medições mais consistentes. Mesmo que a quantidade de amostra adicionada varie entre as medições, a relação das concentrações dos analitos para o tolueno permanece constante. Portanto, em vez de relatar a área de pico dos analitos em relação às suas concentrações de massa na amostra, expressamos a relação das áreas de pico dos analitos e do tolueno em relação à concentração de massa dos analitos na amostra. Assim, a partir das quatro soluções de calibração, obtemos as equações de calibração de hidrocarbonetos na forma,

Com:

$$\frac{A_{\text{hidrocarboneto}}}{A_{\text{Tolueno}}} = aC_{\text{hidrocarboneto}} + b \quad (34)$$

Hidrocarboneto é a área de superfície do pico de hidrocarboneto.

Tolueno é a área de superfície do pico de tolueno.

A concentração de hidrocarboneto (C) representa a concentração de massa de hidrocarboneto na amostra analisada.

As variáveis 'a' e 'b' correspondem, respectivamente, à inclinação e à ordenada no eixo y da curva de calibração.

Cada solução comercial passa por análises duplicadas, e os valores médios da razão das áreas de superfície dos picos de hidrocarboneto e tolueno a partir das duas medições são considerados para estabelecer as curvas de calibração. Para a análise, são injetados 0,1 µL da amostra em análise.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

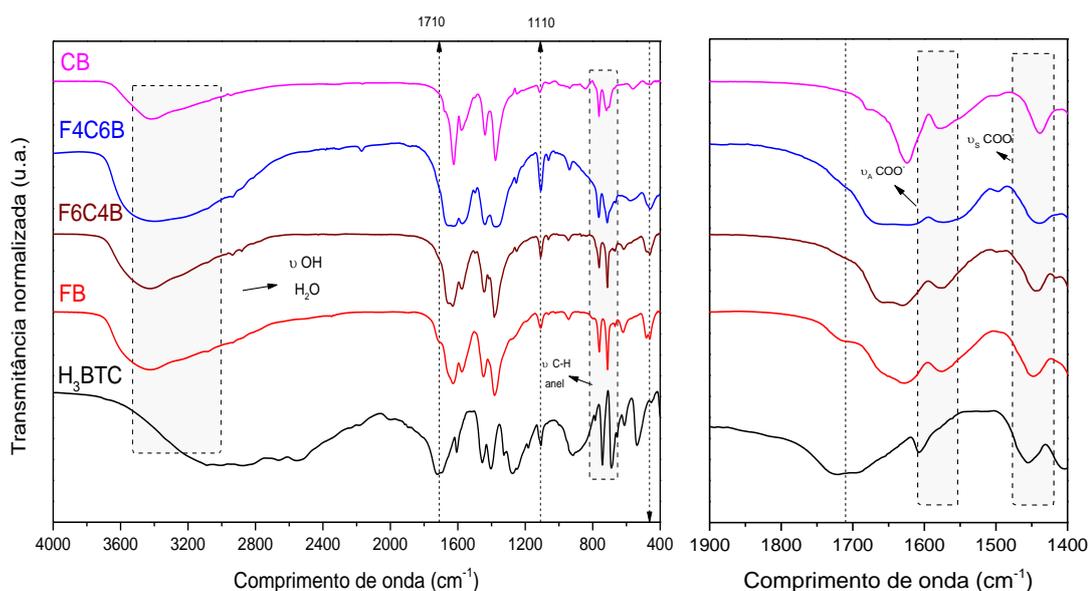
Neste segmento, são delineados os resultados da caracterização dos materiais produzidos. Em seguida, estão demonstradas as avaliações da performance catalítica das amostras. Foram realizados testes utilizando as amostras preparadas na produção de hidrogênio através da desidrogenação do borohidreto de sódio e na hidrogenação de CO, respectivamente.

5.1 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS M-BTC [M = Fe e/ou Co]

5.1.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 16 são apresentados os espectros de infravermelho do ácido trimésico (H_3BTC), utilizado como precursor do ligante orgânico, e das MOFs produzidas. A banda larga entre $3600-3000\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao estiramento de O-H da água coordenada. A banda em 1649 cm^{-1} corresponde ao estiramento de C=O. A vibração de deformação angular de O-H é observada em 1449 cm^{-1} . O estiramento de C-O aparece em 1369 cm^{-1} . As vibrações de estiramento C=C do anel benzênico são observadas por volta de 1500 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . As vibrações de estiramento Fe-O são detectadas em 484 cm^{-1} , enquanto a vibração de estiramento Co-O ocorre em uma região semelhante, entre $500-600\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, as bandas localizadas em 1100 cm^{-1} e na região de $866-715\text{ cm}^{-1}$ contêm vibrações de estiramento dos grupos C-C, bem como as vibrações de deformação no plano e fora do plano dos grupos C-H no anel benzênico (Mahalakshmi e Balachandran 2014; Mahmoodi et al. 2018).

Figura 16 – Espectros de infravermelho das amostras CB, F6C4B, F4C6B e FB e do ácido trimésico.



Fonte: O autor (2024).

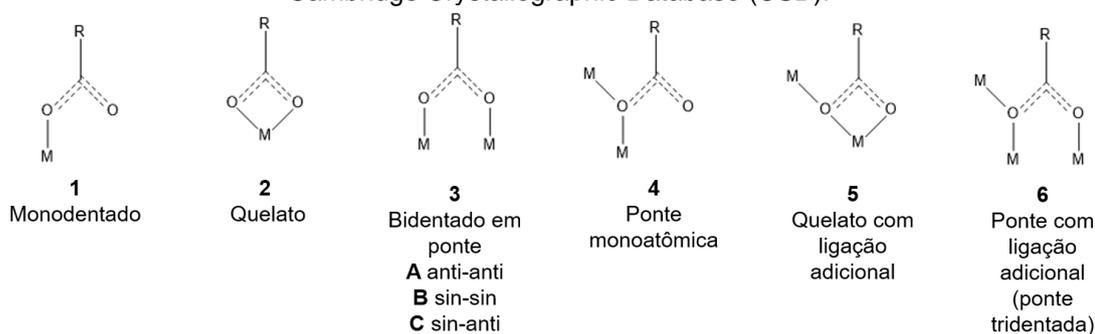
As bandas entre 1710–1716 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ não reagido do ácido trimésico como ligante orgânico. A banda característica da carbonila dos grupos carboxílicos, que aparece em aproximadamente 1710 cm^{-1} no espectro do ácido trimésico, não é observada nos espectros das amostras CB, F4C6B e F6C4B. Devido à provável desprotonação desse grupo, espera-se que essa banda seja deslocada para menores valores de número de onda, o que é confirmado pelo infravermelho. No entanto, essa banda ainda é observada como um ombro no espectro da amostra FB (linha vermelha), sugerindo a presença de ligante não reagido.

Em resumo, o FTIR das MOFs mostra a desprotonação e formação da rede metalorgânica dos materiais, sugerindo a formação de ligações com o metal. A presença do grupo O-H nos espectros está possivelmente relacionada à existência de água na estrutura, e não ao O-H dos grupos carboxílicos. Isso pode ser inferido pela natureza das bandas de estiramento O-H observadas. O estiramento O-H da água normalmente aparece como uma banda larga no espectro devido à forte ligação de hidrogênio entre as moléculas de água. Por outro lado, as bandas de estiramento O-H dos grupos carboxílicos seriam mais estreitas e bem definidas. Além disso, as bandas características de estiramento O-H dos grupos carboxílicos foram suprimidas e substituídas por bandas correspondentes à espécie desprotonada, sugerindo que o O-H detectado é de fato da água presente na estrutura.

Na Figura 16 também são apresentados os valores das bandas de estiramento simétrico e assimétrico dos íons carboxilatos do ligante. A diferença entre estas frequências ($\Delta\nu = \nu_{as} - \nu_s$) pode fornecer informações sobre a coordenação do carboxilato ao metal. No caso estudado, observamos que o estiramento assimétrico (ν_{as}) ocorre por volta de 1550 cm^{-1} , e o estiramento simétrico (ν_s) aparece por volta de 1380 cm^{-1} . A diferença $\Delta\nu$ é de 170 cm^{-1} . Esta diferença sugere a coordenação bidentada do carboxilato ao metal, especificamente um modo de coordenação em ponte ($\mu_2\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1$). O " μ_2 " (ou simplesmente " μ ") denota que o ligante faz uma ponte entre dois centros metálicos. O " $\eta^1\text{:}\eta^1$ " especifica que cada um dos dois átomos de oxigênio de um grupo carboxilato coordena a um íon metálico diferente (S. J. Liu et al. 2016; Yu Liu et al. 2012).

Para o H_3BTC , os três grupos carboxilato podem coordenar a múltiplos centros metálicos de várias formas de ponte, levando à formação de estruturas altamente conectadas e porosas, típicas de MOFs. Trabalhos anteriores correlacionam essas diferenças nos valores dos picos com o modo de coordenação, indicando que diferenças próximas a $170\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ são características de modos bidentados em ponte (Farkaš, Terranova, e De Leeuw 2020; Qian et al. 2023; Raptopoulou 2021; Yuan et al. 2018). Como vemos na Figura 17 as representações dos possíveis modos de coordenação metal-carboxilato observados em estruturas metalorgânicas.

Figura 17 – Principais modos de coordenação metal-carboxilato reportados encontrados no Cambridge Crystallographic Database (CSD).



Fonte: Adaptado D. Martínez, Motevalli, e Watkinson (2010).

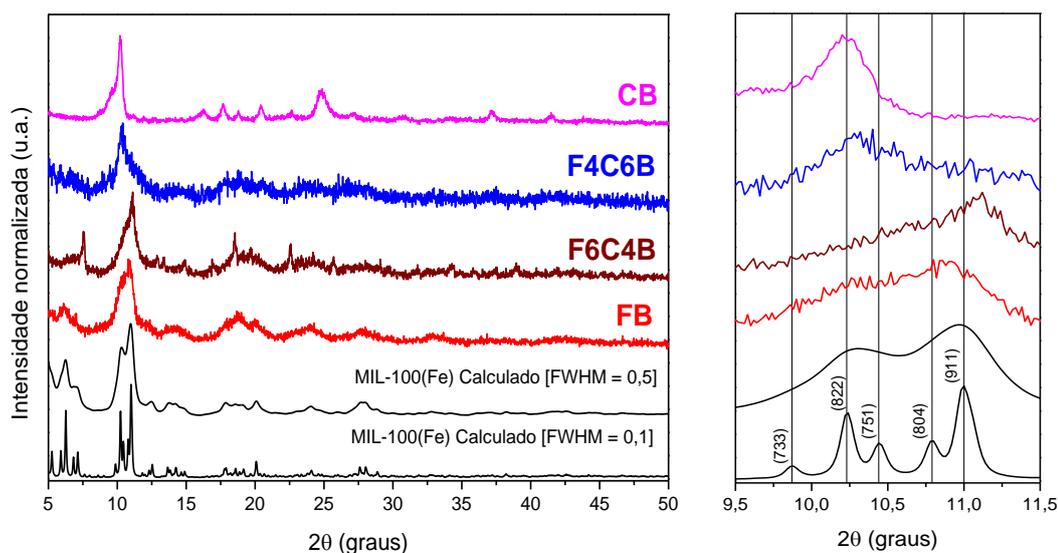
5.1.2 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 18 são apresentados os difratogramas de raios-X experimentais das amostras M-BTC [M = Fe e/ou Co], bem como o difratograma calculado da MOF MIL-

100(Fe). De forma geral, percebe-se que todos os difratogramas experimentais apresentam o mesmo conjunto de picos de difração, estando em boa concordância com o conjunto de picos observados no difratograma calculado, sugerindo a cristalização de uma estrutura tipo MIL-100(Fe). Entretanto, também é visível que a largura dos picos de difração difere entre as amostras analisadas. Por este motivo, dois padrões de difração simulados foram calculados usando valores de largura a meia altura (FWHM) de 0,2 e 3, respectivamente.

Devido a sobreposição de picos quando estes são mais largos, é possível observar uma pequena diferença nos perfis de difração, principalmente nos de maior intensidade, à medida que o teor de ferro aumenta na amostra. Ou seja, enquanto o difratograma da amostra CB se assemelha mais ao difratograma calculado com FWHM igual a 0,2, o difratograma da amostra FB é mais parecido com o difratograma calculado com FWHM igual a 3. Como a largura dos picos de difração está relacionada com o tamanho de cristalito das amostras, pode-se assumir que o aumento no teor de ferro causa uma diminuição do tamanho médio de cristalito. Adicionalmente, também é possível observar um deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ à medida que a concentração de ferro aumenta, o que pode estar associado a mudanças nos valores dos parâmetros de rede da estrutura.

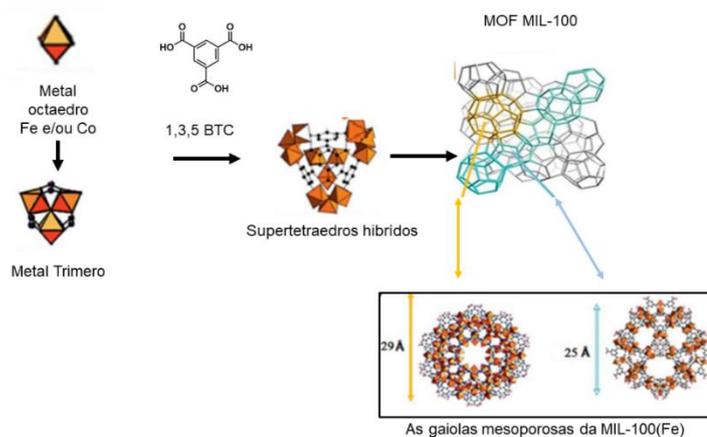
Figura 18 – Difratogramas de raios-X experimentais das MOFs M-BTC (M = Fe, Co) preparadas com diferentes razões molares Fe:Co. Para efeito de comparação também são plotados os difratogramas da MOF MIL-100(Fe) calculados com diferentes valores de FWHM.



Fonte: O autor (2024).

A estrutura cristalina da MOF MIL-100(Fe) é caracterizada pela presença de trímeros de octaedros (FeO_6) que compartilham um átomo de oxigênio $\mu_3\text{-O}$ e são coordenados por seis ânions trimesato, duas moléculas de água e um ânion OH. Os trímeros se organizam em supertetraedros que, por sua vez, originam gaiolas mesoporosas (Figura 19). Esta MOF se cristaliza com estrutura cúbica, grupo espacial Fd-3m e parâmetro de rede igual 73,34 Å (Horcajada et al. 2007).

Figura 19 – Unidades de construção presentes na estrutura de MOF MIL-100(Fe).



Fonte: Adaptada de Horcajada et al. (2007).

O FWHM dos picos de difração mais intensos foi usado no cálculo do tamanho médio de cristalito das amostras por meio da equação de Scherrer (Scherrer 1918). Os valores calculados para as amostras CB, F4C6B, F6C4B e FB foram 11,6, 10,7, 6,7 e 7 nm, respectivamente. Estes resultados sugerem que a presença de ferro atua de alguma forma nos processos de nucleação e crescimento dos cristalitos, levando a uma diminuição no tamanho médio dos mesmos (Barros et al. 2018).

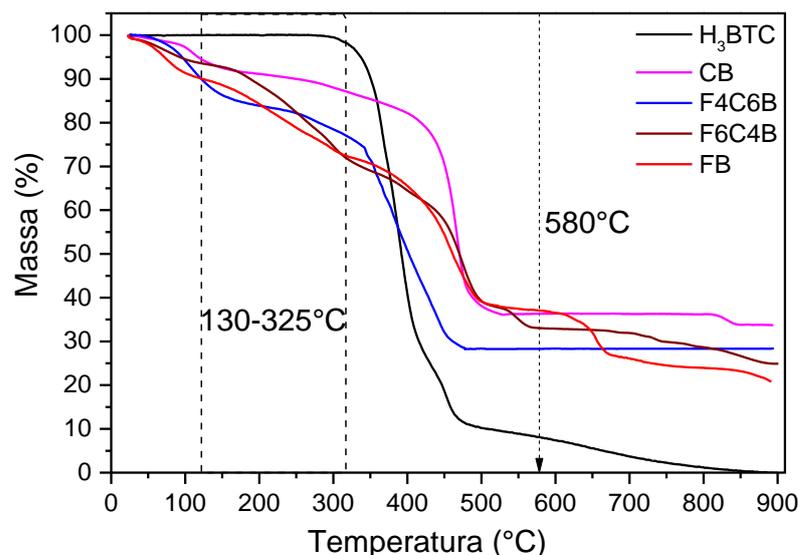
5.1.3 Análise termogravimétrica (ATG)

O comportamento térmico das amostras foi avaliado via análise termogravimétrica (TG) conduzida em atmosfera inerte de nitrogênio. As curvas de TG das MOFs e do ácido trimésico são apresentados na Figura 20. O ácido trimésico (1,3,5- H_3BTC) se decompõe quase que totalmente em um único evento na faixa de 300-500 °C, onde observamos aproximadamente 90 % de perda de massa. A partir de 500 °C a perda de massa passa a ocorrer de forma menos expressiva até a total decomposição por volta de 860 °C.

A curva de TG da amostra FB apresenta três eventos mais significativos de perda de massa, 6,8 % na faixa de 50-130 °C, 21,8 % na faixa de 130-325 °C, 38,6 % na faixa de 325-580 °C. O primeiro evento está associado a perda de moléculas de solvente adsorvidas na superfície das partículas. Já o segundo evento, provavelmente corresponde a perda de moléculas de solvente alojadas nos poros, que desorvem a temperaturas mais baixas, e moléculas de solvente estrutural coordenadas aos sítios metálicos, que são desorvidas a temperaturas mais elevadas. O terceiro evento pode ser atribuído ao colapso da rede cristalina via decomposição de sua parte orgânica. Vale salientar que nesta faixa observam-se mudanças significativas de inclinação da curva de perda de massa em função da temperatura, o que pode sugerir que o evento ocorre em mais de uma etapa. Estas mudanças de comportamento podem estar associadas a reações envolvendo o ferro, tais como formação e transformações envolvendo carbono amorfo, óxidos e carvão (D. Chen et al. 2017). Acima de 650 °C, observa-se uma pequena perda de massa adicional, provavelmente relacionada com a decomposição total de toda fase orgânica remanescente, o que está em acordo com o termograma do ligante puro. A curva de TG da amostra F6C4B apresenta um perfil muito similar ao da FB, também com três eventos principais de perda de massa aproximadamente nas mesmas faixas de temperatura.

O perfil de decomposição da amostra F4C6B também apresenta três eventos de perda de massa, de 13 % na faixa de 50-150 °C, de 14 % na faixa de 150-310 °C e de 45 % na faixa de 310-500 °C. Estes eventos estão associados a perda de solvente não coordenado, coordenado e a decomposição da parte orgânica, respectivamente.

Figura 20 – Imagens das curvas TG obtidas para a amostra MOF M-BTC (M = Fe, Co) comparadas com o ligante H₃BTC.



Fonte: O autor (2024).

No termograma da amostra CB podemos identificar pelo menos três eventos de perda de massa de 8 % na faixa de 50-160 °C, de 8 % na faixa de 160-380 °C e de 48 % na faixa de 380-550 °C. O primeiro e segundo eventos estão associados a perda de moléculas de solvente não coordenado e coordenado, respectivamente. O terceiro e mais importante evento corresponde a decomposição da parte orgânica com consequente colapso da estrutura. É provável que a decomposição desta MOF leve a formação de produtos óxidos e/ou carbono amorfo. Na Tabela 8 são apresentadas as respectivas perdas de massa para cada amostra produzida em relação aos diferentes eventos observados nas curvas de TG.

Tabela 8 – Dados de análise de decomposição térmica dos materiais FB, CB, F4C6B e F6C4B.

Amostra	Ti – Tf (°C)	Δm (%)	Massa Remanescente (%)
FB	50-130	6,8	93,2
	130-325	21,8	71,4
	325-580	38,6	32,8
F6C4B	50-150	8	92
	150-350	24	68
	350-570	31	37
F4C6B	50-150	13	87
	150-310	14	73
	310-500	45	28
CB	50-160	8	92
	160-380	8	84
	380-550	48	36

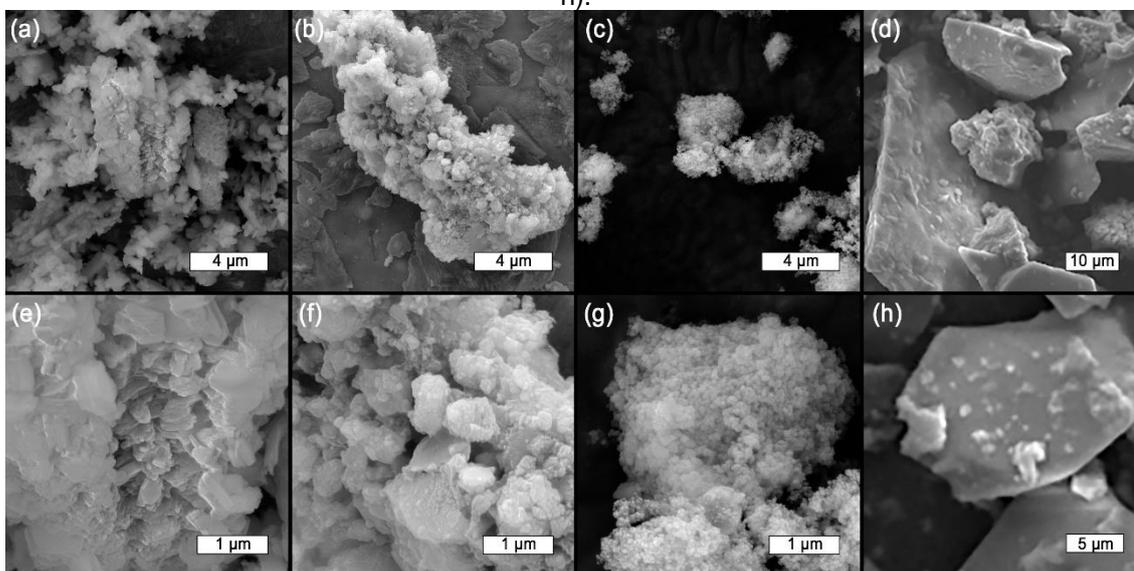
Fonte: O autor (2024).

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características microestruturais das amostras produzidas foram determinadas através de análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as respectivas micrografias são apresentadas na Figura 21. Os pós das amostras contendo cobalto apresentam uma morfologia muito similar, consistindo em aglomerados moles, facilmente desaglomeráveis, formado por partículas de pequeno tamanho e de forma irregular. Além disso, observa-se nestas amostras a presença de porosidade intergranular, que aparentemente aumenta com o incremento do teor de ferro nas amostras CB, F4C6B e F6C4B, respectivamente. Por outro lado, a amostra FB apresenta uma microestrutura caracterizada por aglomerados duros ou microcristais, que são de mais difícil desaglomeração.

O tamanho médio das partículas e/ou microcristais foi aferido a partir das imagens de MEV e os resultados foram usados na construção de histogramas de distribuição do tamanho de partícula (Figura 22).

Figura 21 – Micrografias obtidas por MEV das amostras CB (a, e), F4C6B, (b, f), F6C4B (c, g) e FB (d, h).

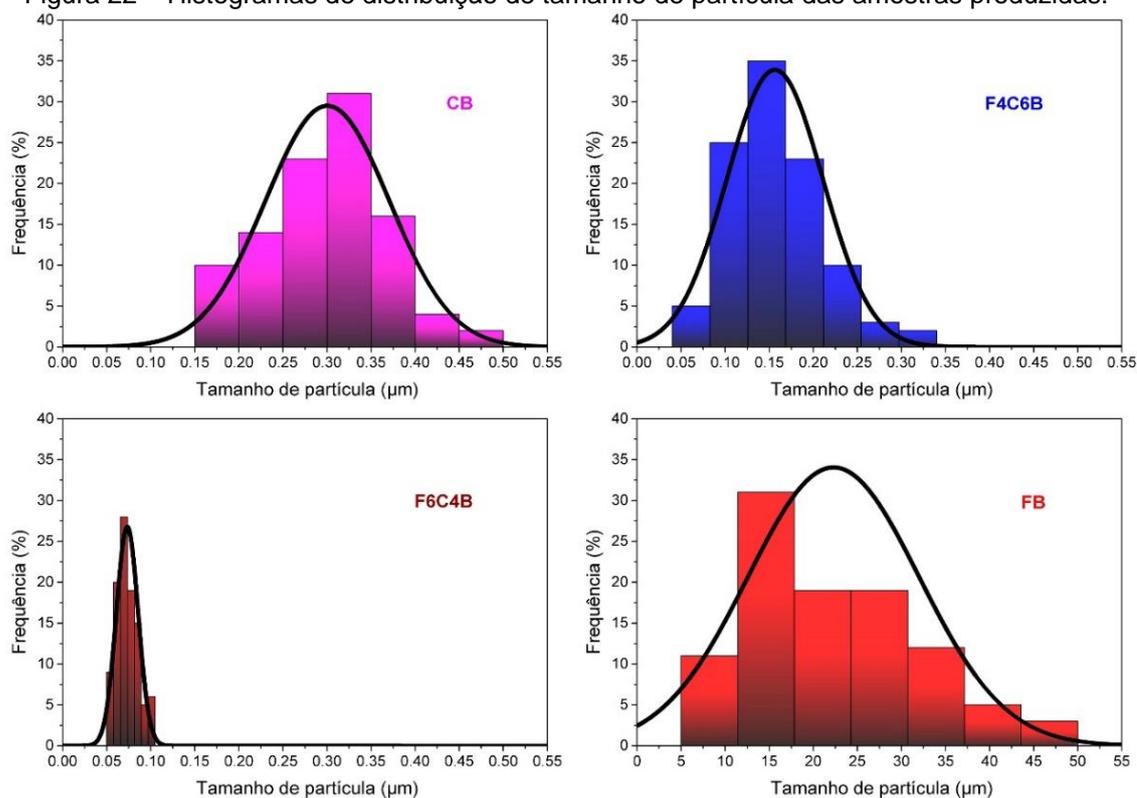


Fonte: O autor (2024).

Percebe-se que todas as amostras contendo cobalto (CB, F4C6B e F6C4B) apresentam partículas de tamanho submicrométrico, com máximo de frequência de distribuição de tamanho de partícula em 0,30, 0,15 e 0,075 µm, respectivamente. Assim, constata-se que a amostra F6C4B apresenta características nanométricas, com partículas de tamanho médio em torno de 75 nm e uma distribuição de tamanhos

muito mais estreita que a observada para as amostras CB e F4C6B. Por outro lado, a amostra FB apresentou o máximo da curva de distribuição de tamanhos em torno de 24 μm , valor muito mais elevado do que o observado para as outras amostras, mas que está em acordo com a presença de aglomerados duros ou microcristais. Também é evidente a larga distribuição de tamanhos de partícula (ou aglomerados) nesta amostra, de 5 a 50 μm .

Figura 22 – Histogramas de distribuição de tamanho de partícula das amostras produzidas.

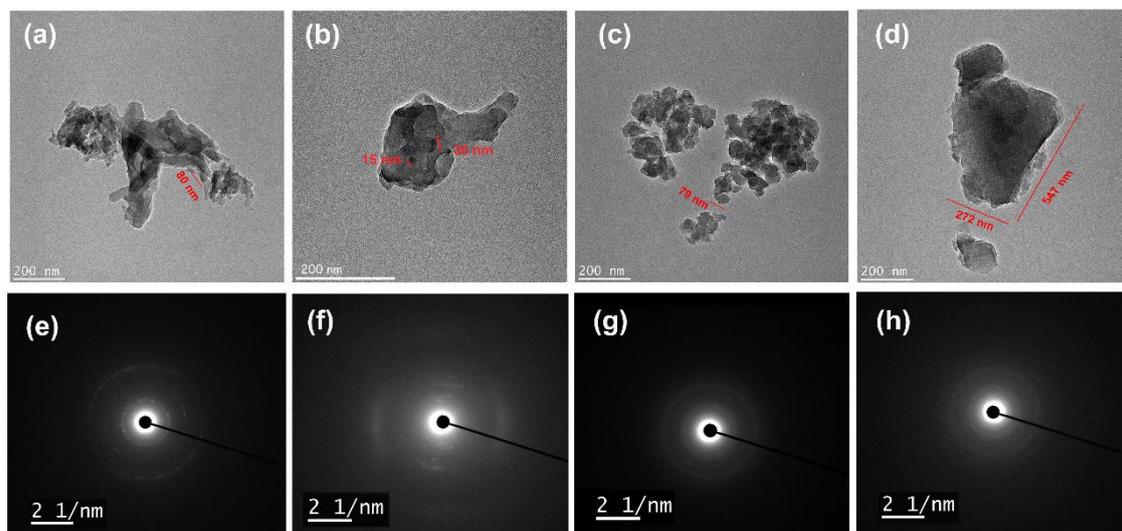


Fonte: O autor (2024).

5.1.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) são apresentadas na Figura 23. As imagens obtidas para as amostras CB, F4C6B e F6C4B apresentam aglomerados formados por partículas nanométricas, com tamanhos em torno 80, 30 e 63 nm, respectivamente. Por outro lado, a imagem da amostra FB apresenta um aglomerado de característica mais dura, de aparente difícil desaglomeração, com maior comprimento de ordem superior a 500 nm.

Figura 23 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão e imagens de difração de elétrons de área selecionada (SAED). Amostra CB (a e e); F4C6B (b e f); F6C4B (c e g) e FB (d e h).



Fonte: O autor (2024).

Os padrões de anéis de difração de elétrons de área selecionada (SAED) (Figura 23) confirmam a cristalinidade do material, exibindo a presença de anéis e manchas brilhantes. A intensidade desses anéis no SAED está diretamente relacionada ao número de elétrons difratados pelos planos cristalinos da amostra, fornecendo indicações sobre características específicas da amostra cristalina analisada, como desordem, regiões amorfas, baixa cristalinidade ou mesmo defeitos estruturais. Neste contexto, CB demonstra a maior cristalinidade, o que está em concordância com os resultados obtidos por DRX.

5.1.6 Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios-X e por energia dispersiva (FRX-ED)

Os pós das MOFs preparadas foram caracterizados por FRX-ED para determinação dos teores relativos de ferro e cobalto. Os resultados são apresentados na Tabela 9 e estão em acordo com os valores esperados, tanto para as amostras monometálicas quanto para as amostras bimetálicas. As pequenas diferenças em relação aos valores teóricos se encontram dentro da faixa de erro esperada para esta técnica.

Tabela 9 – Teores mássicos relativos de Fe e/ou Co nas MOFs produzidas através do FRX-ED.

AMOSTRA	% Fe	% Co
---------	------	------

CB	-	100 %
F4C6B	37,5 %	62,5 %
F6C4B	63,4%	36,6%
FB	100%	-

Fonte: O autor (2024).

5.1.7 Determinação da concentração de metais por ICP-OES nas MOFs

Na tabela 10 são apresentadas as concentrações de ferro e cobalto, bem como as razões molares Fe:Co, calculadas a partir dos resultados das análises de ICP-OES. Os dados apresentados nesta tabela são referentes a valores médios de ensaios feitos em triplicatas, estando em boa concordância com os valores esperados de 100 % de ferro ou cobalto nas amostras monometálicas e 60:40 ou 40:60 % nas amostras bimetalicas.

Tabela 10 – Concentração dos metais Ferro e Cobalto presentes nas MOFs e a razão entre eles.

Amostra	Cobalto (mg/L)	Ferro (mg/L)	Razão Fe:Co (% mássica)
CB	$1632,6 \times 10^{-3}$	-	100:0
F4C6B	$1151,6 \times 10^{-3}$	$793,4 \times 10^{-3}$	59:41
F6C4B	$619,7 \times 10^{-3}$	$854,8 \times 10^{-3}$	42:58
FB	-	$158,0 \times 10^{-3}$	0:100

Fonte: O autor (2024).

A Tabela 11 a seguir tem o valor calculado usando os dados de concentração encontrado no ICP e os valores teóricos calculados através das massas dos reagentes usados para síntese das MOFs. Os valores experimental e teórico são aproximados para as amostras, exceto para a amostra FB, teoricamente espera-se 15,9% de metal ativo, mas o valor encontrado foi 2,3%. Sendo esse valor muito menor do que esperado, pois de acordo com os valores encontrados na análise termogravimétrica não há grande variação de perda total de massa entre as quatro amostras analisadas, a amostra FB foi preparada em duplicata e cada réplica analisada em triplicata para garantir a confiabilidade dos resultados.

Tabela 11 – Quantificação teórica e experimental dos metais Ferro e Cobalto presentes nas MOFs por ICP-OES, com percentuais em massa.

Amostra	%Cobalto	% Ferro	Material Ativo Experimental (%)	Material Ativo Teórico (%)
CB	26,2	-	26,2	28,07
F4C6B	12,1	8,3	20,4	25,6

F6C4B	7,4	10,1	17,5	20,5
FB	-	2,3	2,3	15,9

Fonte: O autor (2024).

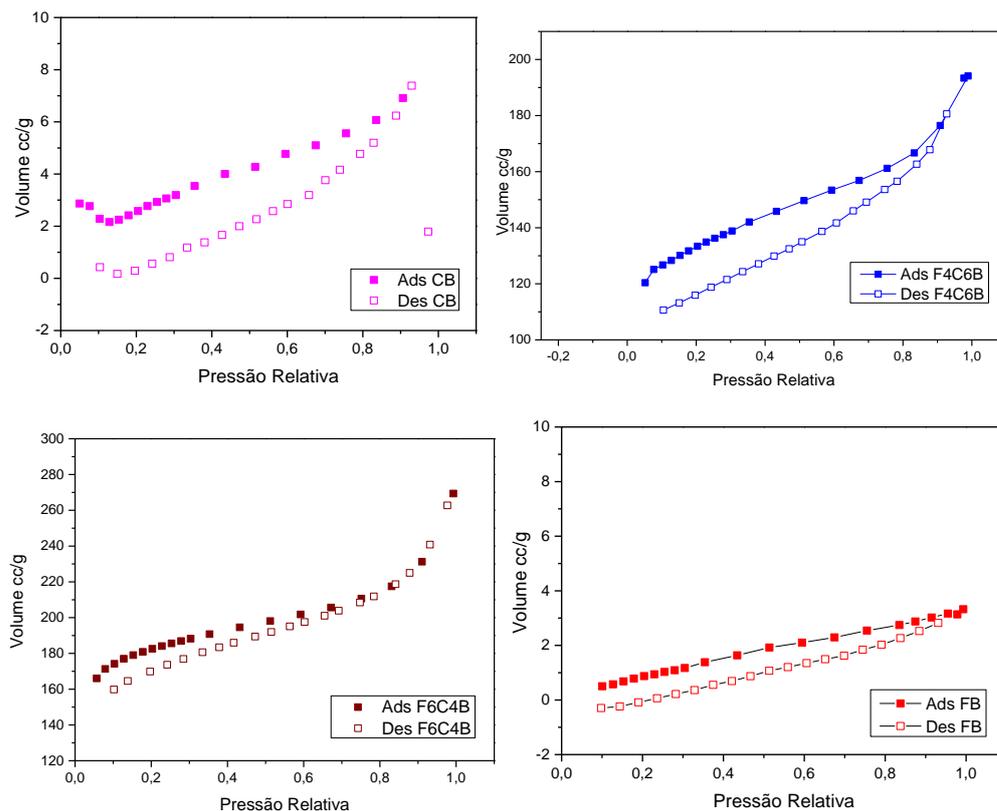
5.1.8 Fisissorção de N₂

Esta técnica foi usada no estudo das características texturais das MOFs, permitindo a determinação do tipo e do volume médio de poros, bem como da área de superfície específica. As respectivas curvas de adsorção-dessorção de N₂ são apresentadas na Figura 24. Para todas as curvas é possível observar o fenômeno de histerese devido a condensação capilar em estruturas mesoporosas e microporosas. De acordo com a classificação feita pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), a curva registrada para a amostra F4C6B apresenta uma isoterma do tipo II, enquanto para as outras amostras as isotermas são do tipo IV (Sing et al. 1985).

As amostras bimetálicas possuem uma alta área de superfície específica mostradas na (Tabela 12) baseado no modelo BET, enquanto as monometálicas possuem baixa área superficial. Estes resultados revelam que as MOFs (Fe/Co) têm uma área de superfície específica elevada e uma estrutura mesoporosa.

Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ do tipo IV, segundo a IUPAC, são típicas de materiais mesoporosos e macroporosos em que ocorre processo de adsorção em monocamada a baixas pressões seguida de adsorção em multicamadas com o aparecimento do ponto de inflexão a partir de pressões relativas intermediárias associadas à condensação capilar nos mesoporos. Neste ponto, a quantidade de gás adsorvido aumenta abruptamente com pequena variação de pressão devido à condensação das moléculas do adsorbato abaixo de sua pressão de vapor. O adsorbato no estado líquido preenche mesoporos primários até o ponto em que a inclinação da curva diminui formando um patamar quase horizontal. O volume adsorvido a baixas pressões corresponde à adsorção em múltiplas camadas sobre a parede dos poros e não indicam fases microporosas, nestes materiais, a presença da histerese nas análises texturais destes materiais, por meio de isotermas de adsorção de nitrogênio, apresenta relação direta com o diâmetro de poros (Branton et al. 1996; Rouquerol et al. 2013).

Figura 24 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co).



Fonte: O autor (2024).

A Tabela 12 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros usando o método de BJH, e a área específica usando o método de BET.

Tabela 12 – Análise textural das MOFs - área específica e volume de poros calculados via modelo BET.

Material	Área S_{BET} (m^2/g)	Total V_p (cm^3/g)
CB	5,008	3,526
F4C6B	323,894	112,987
F6C4B	570,550	188,186
FB	4,851	3,194

Fonte: O autor (2024).

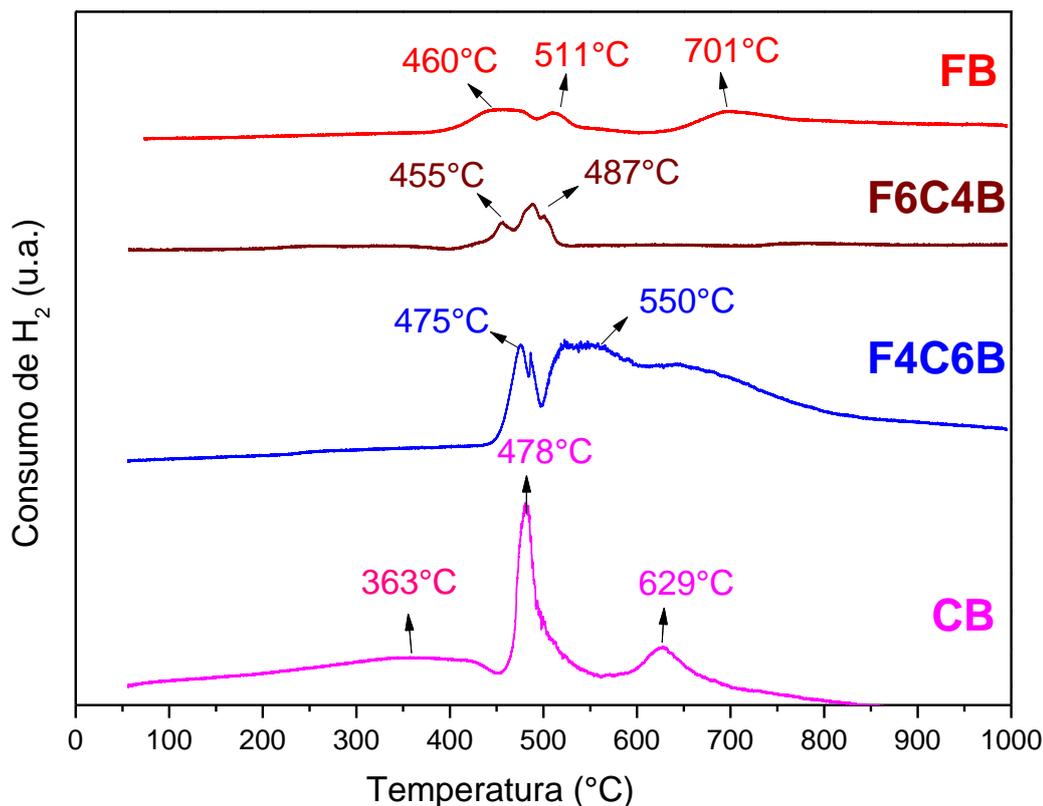
Podemos observar que as amostras bimetálicas apresentam uma área de superfície e um volume de poros dezenas de vezes maiores que os valores obtidos para as amostras monometálicas. Além disso, o aumento do teor de ferro nas

amostras bimetálicas também é acompanhado de aumentos nos valores de área de superfície e volume de poros. A maior área de superfície específica dentre as amostras produzidas foi observada para a amostra F6C4B, aproximadamente 570 m²/g.

5.1.9 Redução à temperatura programada

Investigamos a redutibilidade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos usando H₂-TPR (Figura 25). O perfil do catalisador CB revela três eventos de redução iniciando em 363°C com máximo ocorrendo a 478 e 629 °C, sugerindo a redução de cátions Co³⁺ para Co²⁺ e então para Co⁰, respectivamente. Para catalisadores bimetálicos Co-Fe, a redução pode ser dividida em dois estágios 455 e 487°C (F6C4B): o pico de redução de baixa temperatura para M³⁺ a M²⁺, seguido pela redução de íons M²⁺ para íons M⁰ (M = Co, Fe), o mesmo ocorre para F4C6B nas temperaturas 475 e 550°C porém com um pico alongado por volta de 630 °C, o que pode ser explicado pela variação na proporção de metais, que pode afetar a interação entre os metais, a formação de fases de óxidos mistos, além da distribuição e dispersão dos metais. A presença de uma maior quantidade de cobalto no F4C6B causa a formação de espécies de óxidos mais estáveis que requerem temperaturas mais altas para serem completamente reduzidas, e indica também interações fortes entre Co e Fe (Adhikari e Lin 2014; Pirola, 2018).

Diante disso observamos também um leve deslocamento na posição do pico de redução de alta temperatura para uma temperatura mais baixa ao equilibrar a razão molar de Co/Fe nos catalisadores, indicando um sutil aumento na capacidade de redução dos catalisadores bimetálicos Co-Fe (Adhikari e Lin 2014; Zhang et al. 2016). O catalisador FB também pode ser dividido em três estágios de redução, pico entre 460 e 511 °C, seguido pelo pico a 701 °C, respectivamente, envolvendo a conversão de íons Fe³⁺ em íons Fe²⁺, e então para Fe⁰ (Rashed et al. 2022).

Figura 25 – Perfis H₂-TPR de MOFs mono e bimetálicas.

Fonte: O autor (2024).

5.1.10 Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

A composição química e os estados de oxidação das espécies atômicas presentes nas amostras foram determinados por meio da análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Os espectros exploratórios (varredura ampla) são disponibilizados na Figura 53 e 54 (APÊNDICE A). Os resultados confirmaram a presença dos elementos Fe, Co, O, N e C.

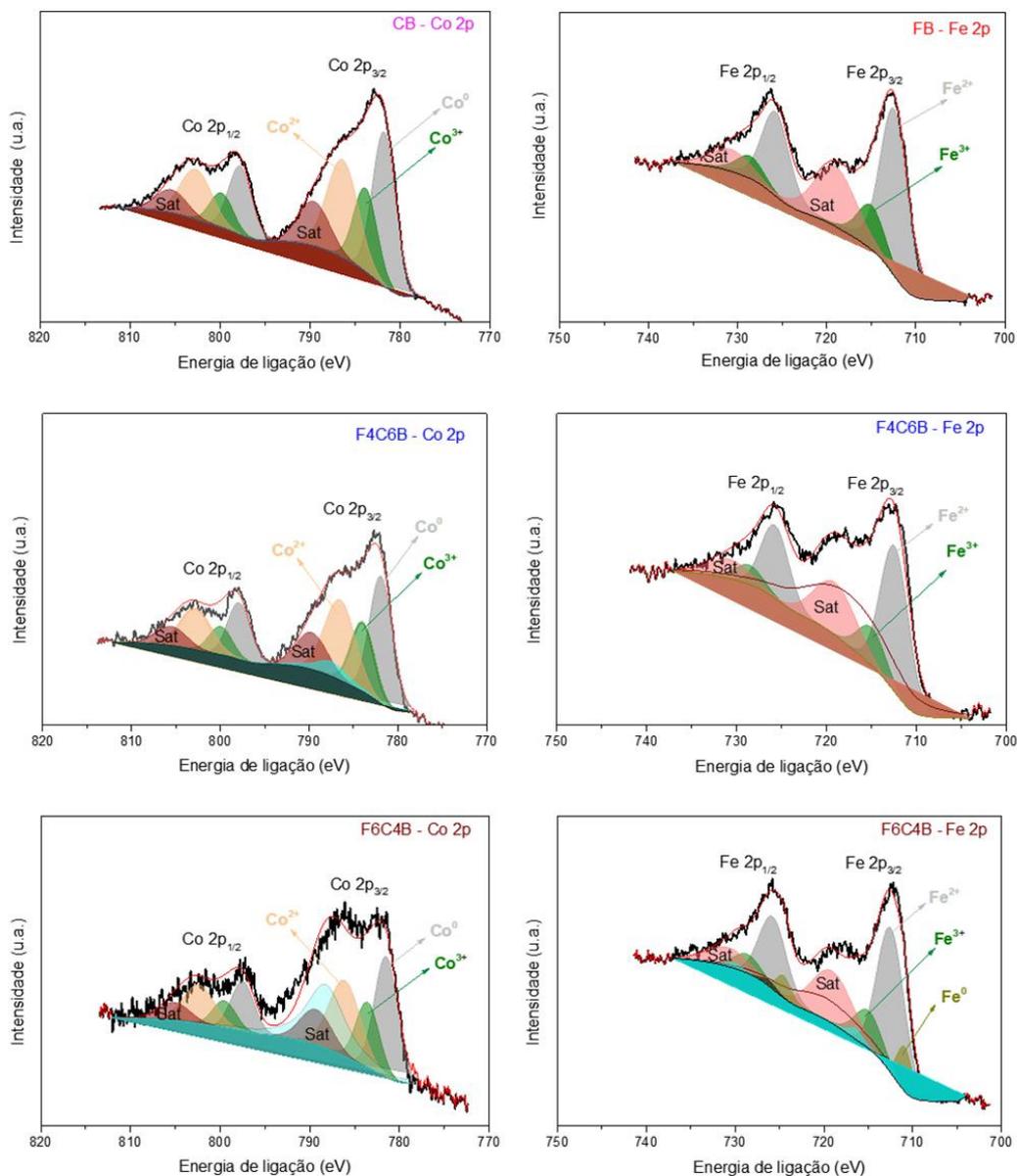
Na Figura 26 são apresentados os espectros de alta resolução para os elementos cobalto (Co 2p) e ferro (Fe 2p). No espectro obtido da amostra CB podemos observar duas bandas características do duplete 3/2 (baixa energia) e 1/2 (alta energia) do estado 2p do cobalto. Estas bandas foram deconvoluídas usando quatro picos. A banda de baixa energia $2p^{3/2}$ é formada pela sobreposição de picos com máximo em 778, 780,2, 781,6 e 786,1 eV, atribuídos às espécies Co^0 , Co^{2+} , Co^{3+} e a um pico satélite, respectivamente (Y. Li et al. 2018).

Os espectros obtidos das amostras F4C6B e F6C4B também apresentam estes quatro picos com relações de intensidade muito semelhantes as observadas na

amostra CB. Todavia, um quinto pico é observado em aproximadamente 787,6 eV, com intensidade diretamente proporcional ao teor de ferro destas amostras. A presença desse pico no espectro XPS das amostras contendo ferro e cobalto sugere uma interação significativa entre esses metais na estrutura da MOF. Este pico pode indicar a formação de espécies mistas, como óxidos Co-Fe, resultando em novos estados de oxidação ou ambientes químicos. A intensidade do pico proporcional ao teor de ferro sugere que o ferro influencia o estado químico do cobalto, possivelmente devido à sinergia entre os íons, alterando a distribuição eletrônica e a química do cobalto, detectável pelo XPS. Também é interessante mencionar que, o pico mais intenso observado nestas amostras por volta de 778 eV sugere grande quantidade de cobalto metálico, o que não era esperado para uma MOF.

Os espectros de Fe 2p obtidos das amostras FB e F4C6B são muito similares, apresentando duas bandas relacionadas ao duplete 3/2 (baixa energia) e 1/2 (alta energia). Estas bandas foram deconvoluídas usando três picos de referência. A banda de baixa energia é formada pela sobreposição de picos em aproximadamente 712,6 e 715,3 eV, associados às espécies Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, bem como de um pico satélite observado em aproximadamente 719,5 eV. Como esperado para uma MOF, não foi observada a presença de ferro metálico nestas amostras. O espectro Fe 2p obtido da amostra F6C4B também é similar ao das amostras FB e F4C6B, entretanto, as bandas foram deconvoluídas usando quatro picos. O quarto pico, que não está presente nos espectros das outras duas amostras, é observado em aproximadamente 711 eV quando consideramos a deconvolução da banda de baixa energia ($2p_{3/2}$). Este pico de baixa intensidade está associado ao ferro metálico (Fe^0). A presença de cobalto pode afetar a oxidação do ferro, resultando na formação de ferro metálico em uma amostra e não em outra, dependendo da natureza específica dessas interações (Artyushkova et al. 2007; Yuanjun Liu et al. 2020).

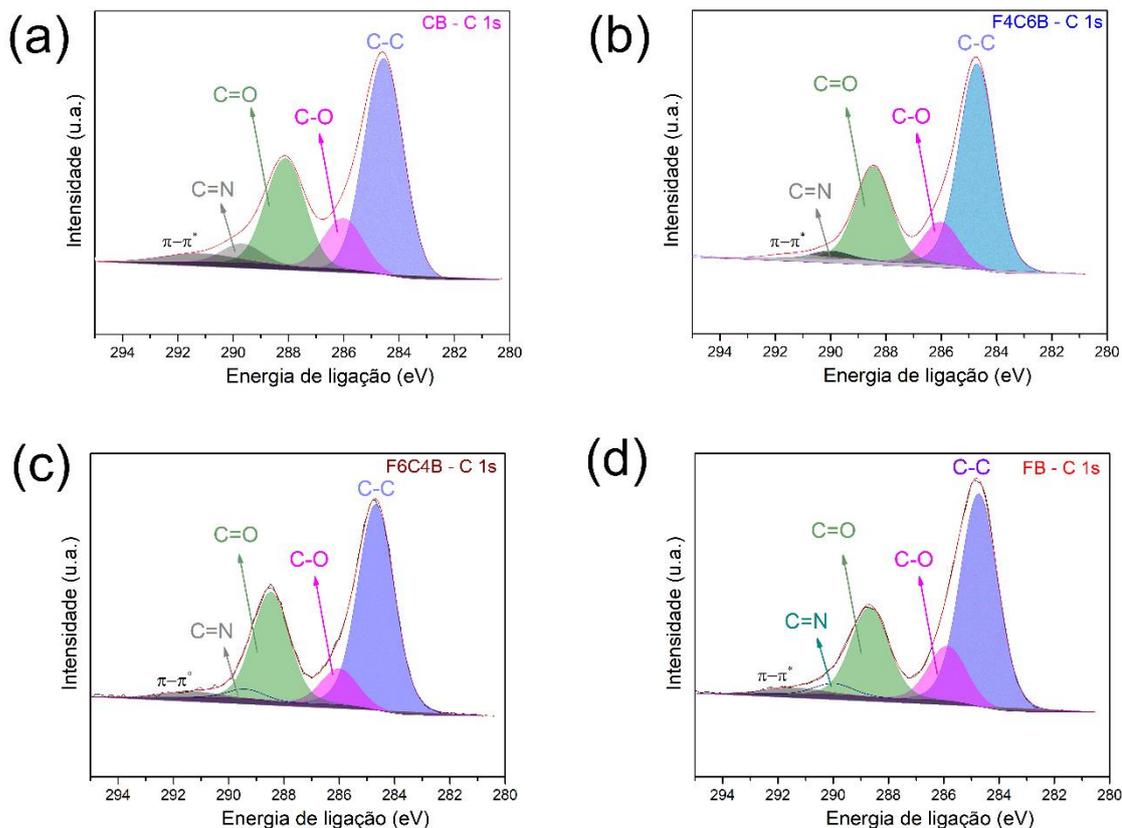
Figura 26 – Espectros de XPS de alta resolução de (Co 2p para CB), (Co 2p e Fe 2p para F4C6B e F6C4B) e (Fe 2p para FB).



Fonte: O autor (2024).

Na Figura 27, são apresentados os espectros de XPS de alta resolução do C 1s. Todos os espectros foram deconvolvidos utilizando 5 picos, atribuídos às unidades C=C–C em 284,6 eV, C–O em 285,4 eV, C=O em 288,3 eV, N–C=N em 289,4 eV. O discreto pico em 291,6 eV representa a fraca energia de ligação correspondente ao carbono conjugado contido nos anéis de benzeno, ou seja, $\pi-\pi^*$ (Lefebvre et al. 2019; Meng et al. 2023; Song et al. 2021).

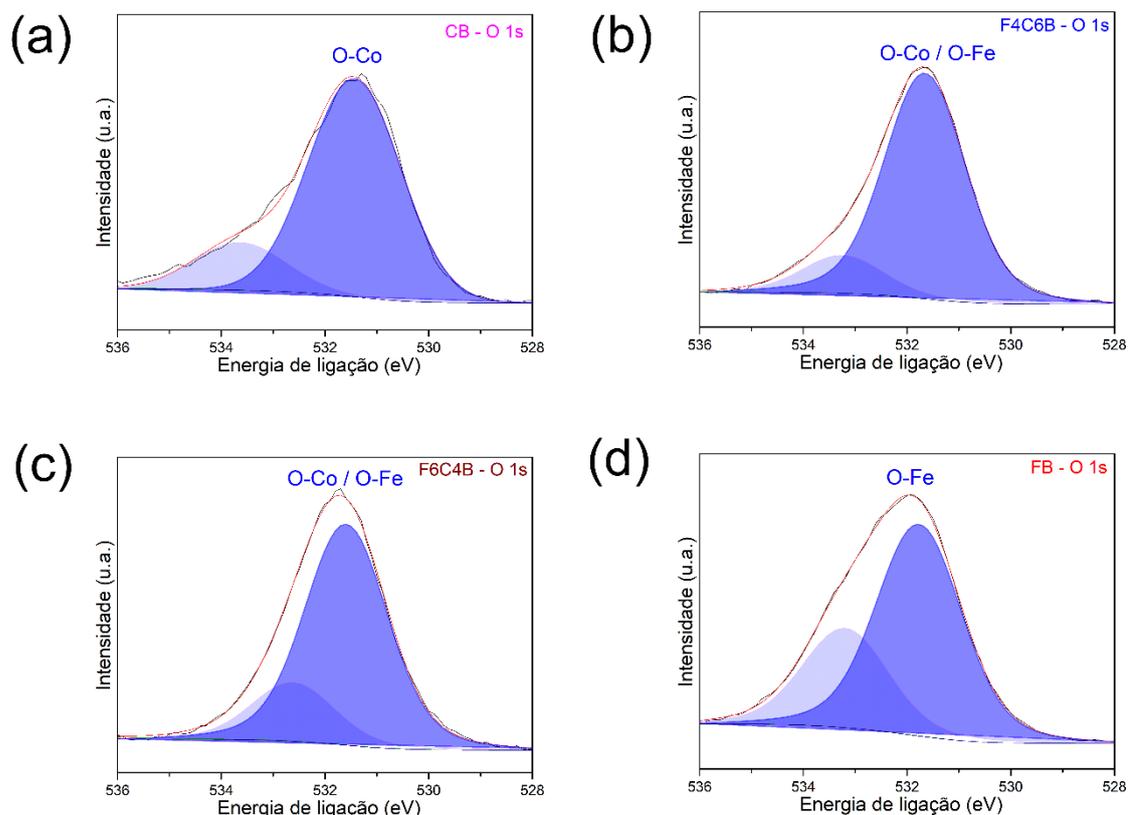
Figura 27 – Espectros de XPS de alta resolução de C 1s.



Fonte: O autor (2024).

Os espectros de alta resolução de O 1s, apresentados na Figura 28, foram deconvoluídos em dois picos distintos. O primeiro pico, em torno de 531,8 eV, corresponde às ligações Fe-O e/ou Co-O. Já o segundo pico, em aproximadamente 533,6 eV, está relacionado aos componentes de oxigênio nos grupos carboxilato (COO^-) do ligante H_3BTC (Geng et al. 2021).

Figura 28 – Espectros de XPS de alta resolução de O 1s.

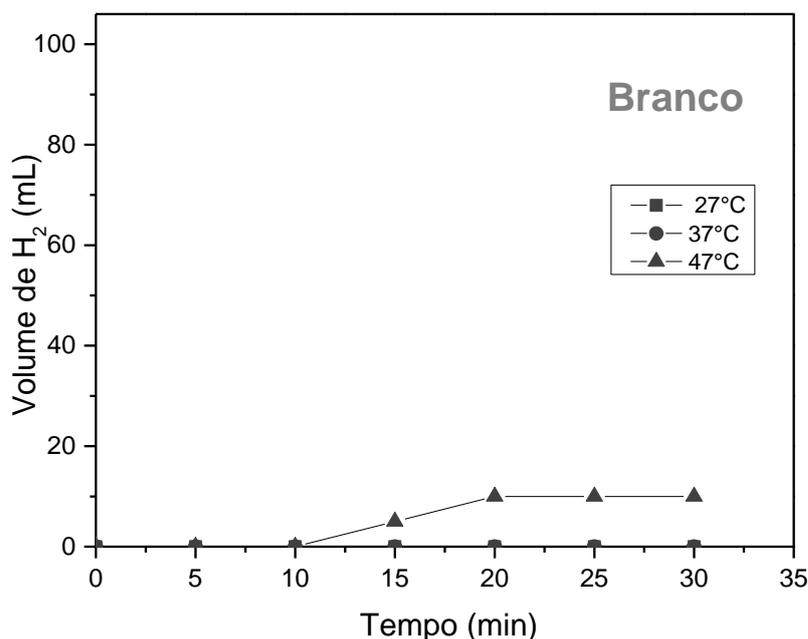


Fonte: O autor (2024).

5.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NaBH_4 – MOFS

A hidrólise do NaBH_4 é uma reação exotérmica que gera como produtos o hidrogênio gasoso (H_2) e uma solução aquosa de $\text{NaB}(\text{OH})_4$. A taxa ou velocidade com que esta reação ocorre depende de diversos fatores, dentro os quais a temperatura, a concentração de NaBH_4 e a concentração de íons hidrogênio (H^+). Foram realizados testes no intuito de avaliar a reação de auto-hidrólise do NaBH_4 na ausência de um catalisador a diferentes temperaturas (27, 37 e 47 °C). Nos experimentos realizados a 27 e 37 °C, não foi observada a formação de gás no sistema, sugerindo que a temperatura igual ou inferior a 37 °C a auto-hidrólise do NaBH_4 não é possível. Por outro lado, a 47 °C observou-se a formação de 10 mL de hidrogênio ao longo dos 30 min, com a primeira bolha de gás sendo formada aproximadamente 2 min após o início do teste. Apesar da formação de hidrogênio ter sido observada, o baixo rendimento obtido indica a necessidade de um catalisador para aumentar de forma significativa a taxa de reação. Na Figura 29 são apresentadas as curvas de evolução de H_2 ao longo do tempo para as três temperaturas avaliadas.

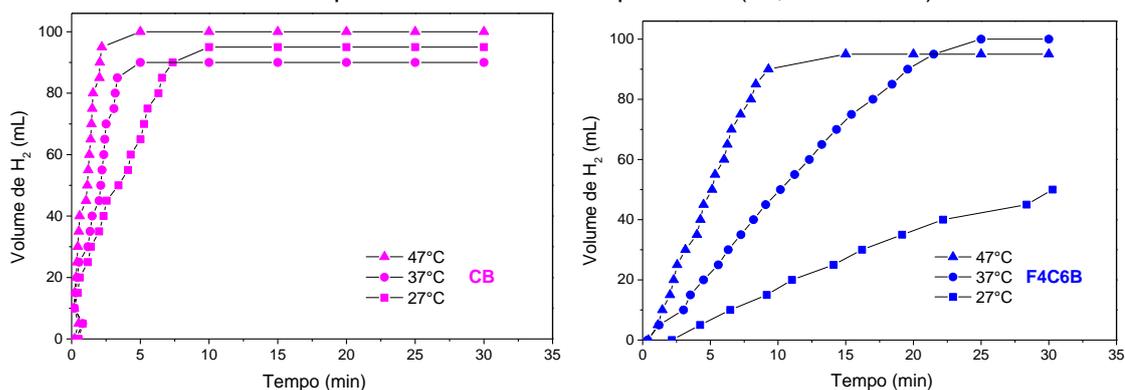
Figura 29 – Volume cumulativo de hidrogênio produzido ao longo do tempo na ausência de catalisador para três diferentes temperaturas (27, 37 e 47 °C).

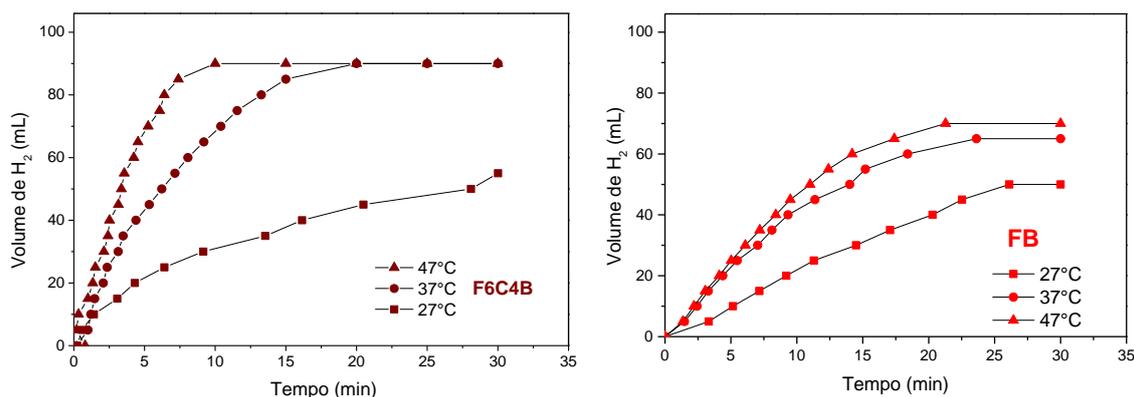


Fonte: O autor (2024).

Ao notarmos a necessidade do uso de catalisador, os mesmos testes foram repetidos na presença das MOFs previamente preparadas e caracterizadas. Todos os testes foram realizados em duplicata nas temperaturas de 27, 37 e 47 °C. Para todas as amostras utilizadas nos testes de produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH_4 os tempos de reação e volume de produção estão no (APÊNDICE A), esses valores auxiliam no cálculo do TOF, que é importante para a determinação da energia de ativação do sistema. Na Figura 30 são apresentadas as curvas de evolução de H_2 ao longo do tempo para as três temperaturas avaliadas na presença dos catalisadores preparados.

Figura 30 – Volume cumulativo de hidrogênio produzido ao longo do tempo na presença de um catalisador para três diferentes temperaturas (27, 37 e 47 °C).





Fonte: O autor (2024).

A amostra CB apresentou os melhores resultados em termos de performance catalítica. A produção máxima de hidrogênio foi atingida após apenas 10 min de reação, cerca de 95, 90 e 100 mL de H₂ nas temperaturas de 27, 37 e 47 ° C, respectivamente. Apesar de não esperada, o maior rendimento em hidrogênio observado a 27 °C em relação ao teste realizado a 37 °C está dentro da faixa de erro da medida. Isto pode indicar que diferenças de temperatura tão pequenas quanto 10 °C podem ser insignificantes dependendo da performance do catalisador.

A amostra FB apresentou a produção de aproximadamente 50 mL de H₂ a 27 °C, que foi atingido após 20 min de reação. Para as temperaturas de 37 e 47 °C observou-se um aumento contínuo da quantidade de hidrogênio produzida atingindo 65 e 75 mL, respectivamente, ao final dos 30 min de reação.

Para as amostras F6C4B e F4C6B foi observado um comportamento similar, com produção de aproximadamente 50-55 mL a 27 °C ao longo dos 30 min de reação e algo em torno de 90 mL nas temperaturas de 37 e 47 °C. Vale salientar que a quantidade máxima de H₂ foi atingida mais cedo em 47 °C para ambas as amostras, o que é esperado do ponto de vista termodinâmico. Os cálculos de rendimento dos experimentos de produção de hidrogênio via hidrólise do borohidreto de sódio foram realizados levando-se em consideração a reação apresentada abaixo:



Uma vez que temos uma relação NaBH₄:H₂ de 1:4, a hidrólise completa de 40 mg de borohidreto ($1,57 \times 10^{-3}$ mols) conduziria à produção de $4,23 \times 10^{-3}$ mols de H₂, valor máximo teórico. Os valores experimentais foram obtidos a partir dos volumes de gás medidos e posteriormente convertidos para número de mols a partir da equação dos gases ideias:

$$PV = nRT \quad (36)$$

Onde, P é a pressão do sistema, igual a 1 atm, V é o volume de gás medido, n é o número de moles, R é a constante dos gases ($R = 8,314 \text{ JKmol}^{-1}$) e T a temperatura ambiente, estimada para todos os experimentos em $27 \text{ }^\circ\text{C}$.

O valor da constante cinética determinada a $27 \text{ }^\circ\text{C}$ para o sistema catalisado por CB 5 vezes maior do que no caso de outros materiais utilizados. A taxa de geração de hidrogênio pode ser organizada da seguinte forma: $\text{CB} > \text{FB} > \text{F6C4B} > \text{F4C6B}$ (Tabela 14). O valor de HGR determinado para a reação catalisada por CB foi quase 6 vezes maior do que no caso do sistema baseado em FB. No entanto, quando consideramos a TOF, a diferença entre os catalisadores é menos significativa. O aumento de temperatura em $10 \text{ }^\circ\text{C}$ teve um efeito positivo nos valores de HGR e TOF no caso da reação catalisada por todos os materiais testados. Os maiores valores de HGR e TOF sob condições experimentais foram determinados para a reação catalisada por CB a $47 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a maior eficiência foi obtida para a hidrólise realizada na presença de FB (74% a $47 \text{ }^\circ\text{C}$). Os valores de energia de ativação calculados a partir da equação de Arrhenius foram maiores para os sistemas bimetálicos do que para os baseados em monometálicos. Entre os catalisadores testados, o menor valor de energia de ativação foi avaliado para o sistema baseado em FB. No entanto, esse catalisador não proporciona os resultados ótimos. O comportamento inesperado pode ser descrito em termos de HGR (Taxa de Geração de Hidrogênio), que é a quantidade de hidrogênio que pode ser produzida em um intervalo de tempo dado e é afetada pela atividade do catalisador. Nesta situação, ele não se comporta de forma semelhante a CB, F4C6B e F6C4B. À medida que a temperatura aumenta, os valores de HGR para CB, F4C6B e F6C4B triplicam ou quadruplicam, enquanto FB permanece quase constante, sua produção de hidrogênio é de 50 mL a 27°C , 65 mL a 37°C e 70 mL a 47°C . O aumento na produção e, portanto, no rendimento para FB à medida que a temperatura aumenta também é menos significativo do que para CB, que tem um rendimento entre 82, 87 e 92% nas três temperaturas respectivamente. A resposta das amostras bimetálicas é mais estável com a adição de ferro, que tem um rendimento baixo de aproximadamente 49% a 37°C e cerca de 90% a 47°C . Os valores de R^2 foram de 0,92 para FB, 0,992 para CB, 0,996 para F4C6B e 0,989 para F6C4B. Por fim, a microestrutura da amostra FB consiste em aglomerados sólidos ou microcristais. Esses aglomerados podem impedir a difusão de NaBH_4 , diminuindo a área superficial acessível para a reação, resultando

em uma taxa mais lenta de geração de H₂. Essas influências podem limitar a eficiência da produção de hidrogênio nesta amostra quando comparada a outras amostras com uma microestrutura mais favorável. O valor que obtivemos é semelhante ou comparável a outros catalisadores à base de ferro para hidrólise de NaBH₄ (como exemplos: Co-Fe-B - 29,09 kJ/mol (Y. P. Wang et al. 2010), Co-Fe-P - 25 kJ/mol (Oh et al. 2019)).

Analisando os valores de TOF encontrados na Tabela 14, temos que os valores obtidos ao utilizar a amostra FB são os mais baixos, com relação aos valores de TOF obtidos quando utilizados os outros materiais. Isto demonstra mais uma vez que materiais contendo ferro na estrutura não possuem entre os catalisadores testados a melhor atividade catalítica na reação de produção de hidrogênio, via desidrogenação do NaBH₄. Na Tabela 13, estão dispostos os valores para taxa específica de produção de hidrogênio, quantidade maior de volume (mL) do gás hidrogênio em relação ao tempo e massa do catalisador que foram encontrados para as MOFs.

Tabela 13 – Dados calculados para energia de ativação, frequência de rotação e rendimento nas diferentes temperaturas e taxa específica de produção de hidrogênio (r) (mL H₂ / Min x g/Catalisador).

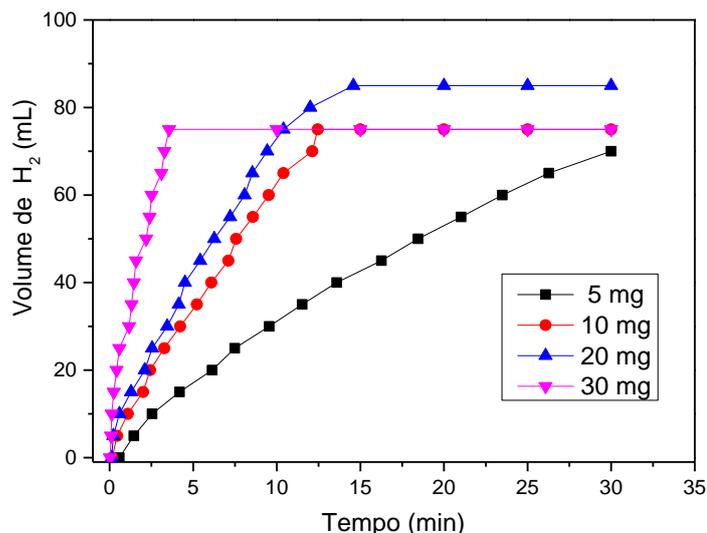
Catalisador	Temperature (°C)	HGR (mL min ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	TOF (mol min ⁻¹ mol _{as} ⁻¹)	Efficiency (%)	E _a (kJ mol ⁻¹)
CB	27	586.7	2.7	87.3	46,5
	37	1223.6	5.6	82.5	
	47	1806.1	8.2	92.2	
F4C6B	27	82.9	1.1	48.5	69,9
	37	223.4	3.1	92.2	
	47	483.3	6.7	87.3	
F6C4B	27	91.5	1.3	53.4	64,8
	37	278.0	4.0	82.5	
	47	583.0	8.4	82.5	
FB	27	95.7	2.3	49.4	34.9
	37	137.6	2.6	64.3	
	47	176.2	2.9	74.2	

Fonte: O autor (2024).

O catalisador CB demonstrou a maior atividade na hidrólise de NaBH₄ e, portanto, foi selecionado para investigações mais aprofundadas. Para determinar a quantidade ideal da MOF no sistema catalítico, foram realizados testes de produção de hidrogênio utilizando diferentes quantidades de CB (Figura 31). Aumentar a quantidade do catalisador teve um impacto positivo na geração de hidrogênio. A

desidrogenação foi concluída em aproximadamente 25 minutos na presença de 5 mg do catalisador, enquanto que, com 30 mg, o tempo de reação foi reduzido em cerca de cinco vezes. A massa do catalisador também afetou a eficiência da reação, sendo que o maior rendimento na geração de hidrogênio (82,5%) foi obtido com 20 mg de CB. Esta quantidade de catalisador foi escolhida para os experimentos subsequentes.

Figura 31 – Geração de hidrogênio a partir de NaBH_4 com utilização de diferentes quantidades de CB.



Fonte: O autor (2024).

Após as análises serem realizadas, notamos alterações das cores de todos os materiais catalíticos, mudança de coloração dos materiais, FB de vermelho-tijolo para preto, ou seja, reduziu de +3 para +2, CB de roxo para preto e dos materiais F6C4B e F4C6B de marrom para preto, em todas as temperaturas analisadas, possivelmente pelo fato dos metais como Fe^{3+} e Co^{2+} serem facilmente reduzidos pelo NaBH_4 em solução (Jeong et al. 2005). Testamos o contato com um ímã de neodímio, observamos que os materiais negros foram rapidamente atraídos ao campo magnético do ímã, mostrando uma característica de material paramagnético e/ou ferromagnético, essas propriedades magnéticas são interessantes para catalisadores heterogêneos em reações líquidas, visto sua facilidade de separação e reuso após finalizar a reação. O efeito de atração não foi observado nas amostras antes de iniciarmos os testes catalíticos como vemos na Figura 32.

Figura 32 – Comportamento magnético das MOFs observado antes (esquerda) e após (direita) a reação de desidrogenação do NaBH_4 , na presença de um campo magnético gerado por um ímã de neodímio.

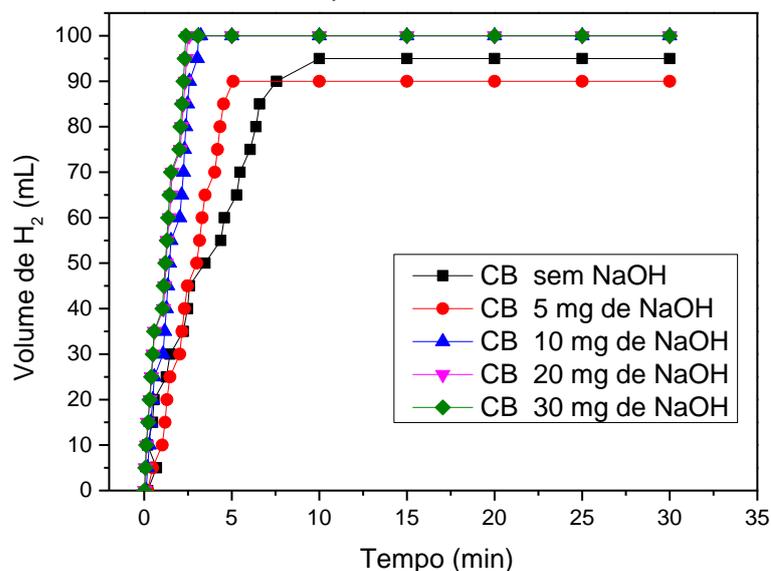


Fonte: O autor (2024).

5.2.1 Produção de hidrogênio via desidrogenação do NaBH_4 em meio básico

Devido à sua instabilidade em solução aquosa, o borohidreto de sódio é geralmente armazenado em condições básicas (Abdelhamid 2021). Neste contexto, investigou-se o efeito do hidróxido de sódio na geração de hidrogênio. Conforme ilustrado na Figura 33, a presença da base no sistema catalisado por CB aumentou significativamente a eficiência da produção de hidrogênio.

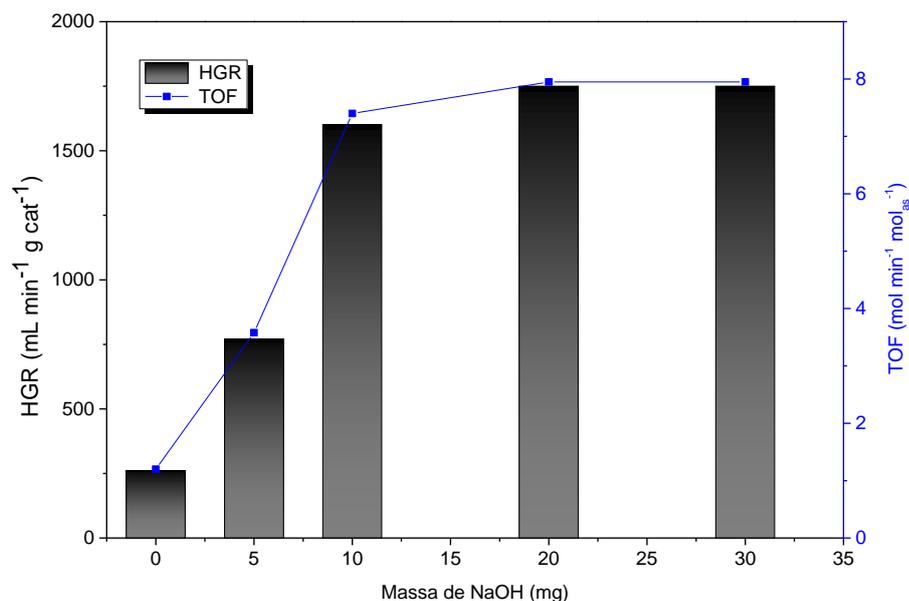
Figura 33 – Geração de hidrogênio a partir de NaBH_4 catalisada por CB (20 mg) na presença de diferentes quantidades de NaOH.



Fonte: O autor (2024).

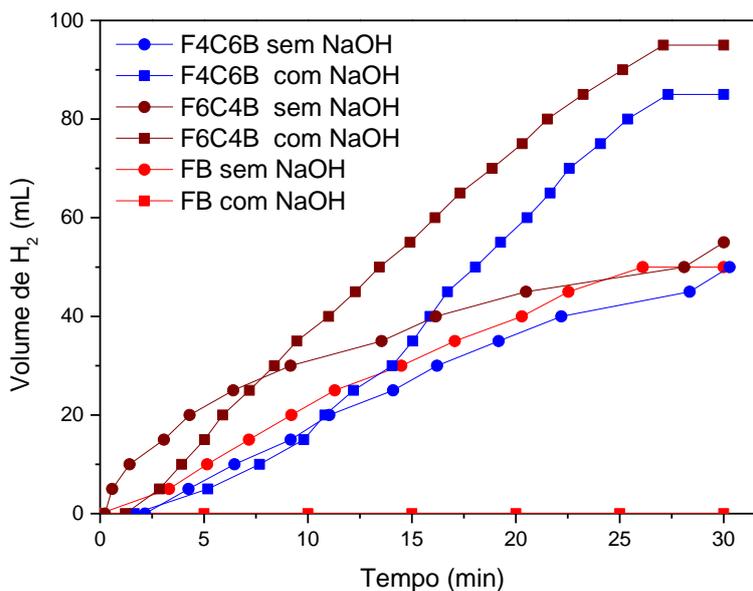
Sob condições básicas, o tempo de reação foi consideravelmente reduzido, enquanto os valores de taxa de geração de hidrogênio (HGR) e frequência de turno (TOF) aumentaram (Figura 34). Embora não tenham sido observadas diferenças expressivas no volume total de gás gerado, HGR e TOF entre os sistemas testados na presença de 20 e 30 mg de NaOH, 20 mg de NaOH foi considerado uma quantidade adequada para o sistema catalisado por CB. A adição dessa quantidade de base às reações catalisadas por materiais bimetálicos também resultou em um aumento na eficiência de geração de hidrogênio (Figura 35). No entanto, no caso do sistema catalisado por FB, não foi observada formação de gás, indicando a desativação do material à base de ferro em condições básicas.

Figura 34 – A influência da massa de NaOH na taxa de geração de hidrogênio e frequência de reação



Fonte: o autor (2024).

Figura 35 – Geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH₄ catalisada por F4C6B, F6C4B e FB na ausência e presença de NaOH 27 °C.



Fonte: O autor (2024).

Da mesma forma que em condições neutras, a geração de hidrogênio catalisada por M-BTC na presença de uma base segue o modelo cinético de ordem zero (Figura 35). A reação catalisada por CB apresentou uma constante de taxa mais de 8 vezes maior do que os sistemas bimetálicos testados nas mesmas condições. A adição da base resultou em um aumento de 2-2,5 vezes nos valores da constante de taxa para todos os sistemas contendo cobalto, em comparação com as condições

neutras. Além disso, a presença de NaOH diminuiu os valores de energia de ativação da reação catalisada em comparação com as condições neutras (Tabela 14), com o efeito mais perceptível observado para a reação catalisada por F6C4B ($\Delta = 35,6 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabela 14 – Desempenho catalítico de M-BTC (M = Fe e/ou Co, 20 mg) na hidrólise de NaBH_4 na presença de NaOH (20 mg).

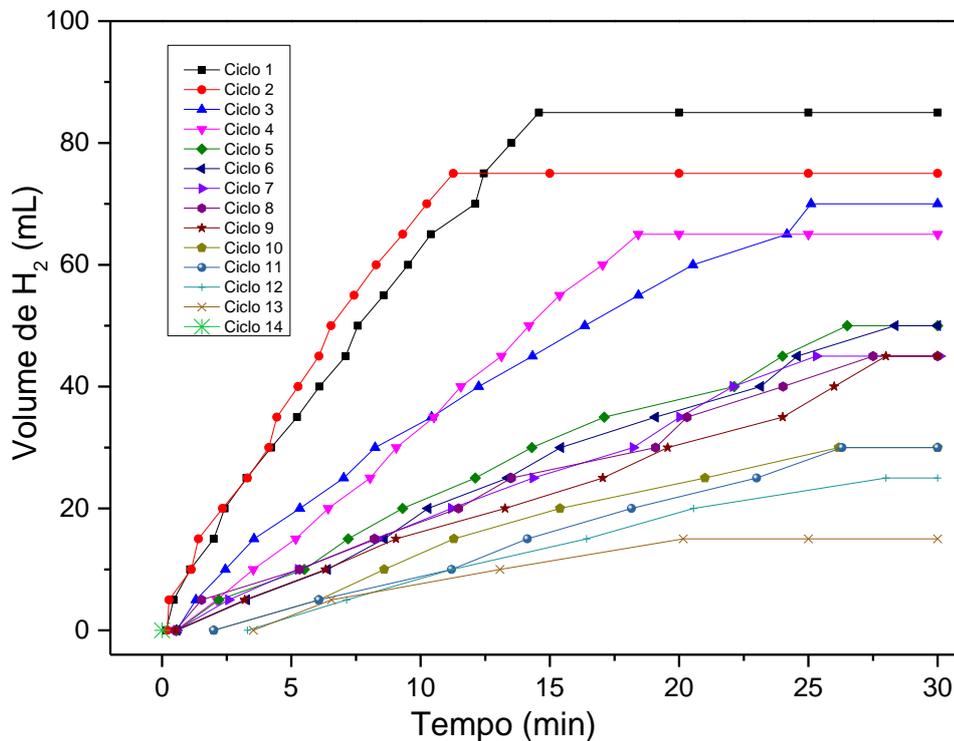
Catalisador	Temperatura (°C)	HGR (mL $\text{min}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	TOF (mol $\text{min}^{-1} \text{mol}_{\text{as}}^{-1}$)	Efficiência (%)	E_a (kJ mol^{-1})
CB	27	1340.5	6.1	97.0	21.4
	37	1842.7	8.4	97.0	
	47	2092.5	9.5	97.0	
F4C6B	27	155.5	2.2	82.5	40.0
	37	456.1	6.3	97.0	
	47	397.0	5.4	97.0	
F6C4B	27	175.3	2.5	92.2	29.8
	37	211.7	3.0	92.2	
	47	364.6	5.2	92.2	

Fonte: O autor (2024).

5.2.2 Testes catalíticos em ciclos

Devido aos promissores resultados de taxa de formação de hidrogênio e TOF para a MOF CB, este material foi selecionado para avaliar sua estabilidade catalítica em análises em ciclos realizados em duplicata a temperatura ambiente (27 °C). Cada análise em ciclo foi realizada num tempo total de 30 min, sendo contabilizado o volume de hidrogênio produzido no sistema em cada ciclo. Não houve entre os ciclos a lavagem do catalisador. Podemos observar que há uma diminuição gradual na quantidade de hidrogênio produzido de um ciclo para o outro, demonstrando a estabilidade e alta atividade do catalisador testado alcançado um total de 13 ciclos com produção de hidrogênio formado. O gráfico de volume de hidrogênio produzido versus tempo de reação para os ensaios realizados em diferentes ciclos é mostrado na Figura 36.

Figura 36 – Curvas de produção de hidrogênio pela hidrólise do NaBH_4 , em diferentes ciclos a 27°C usando como catalisador o CB.



Fonte: O autor (2024).

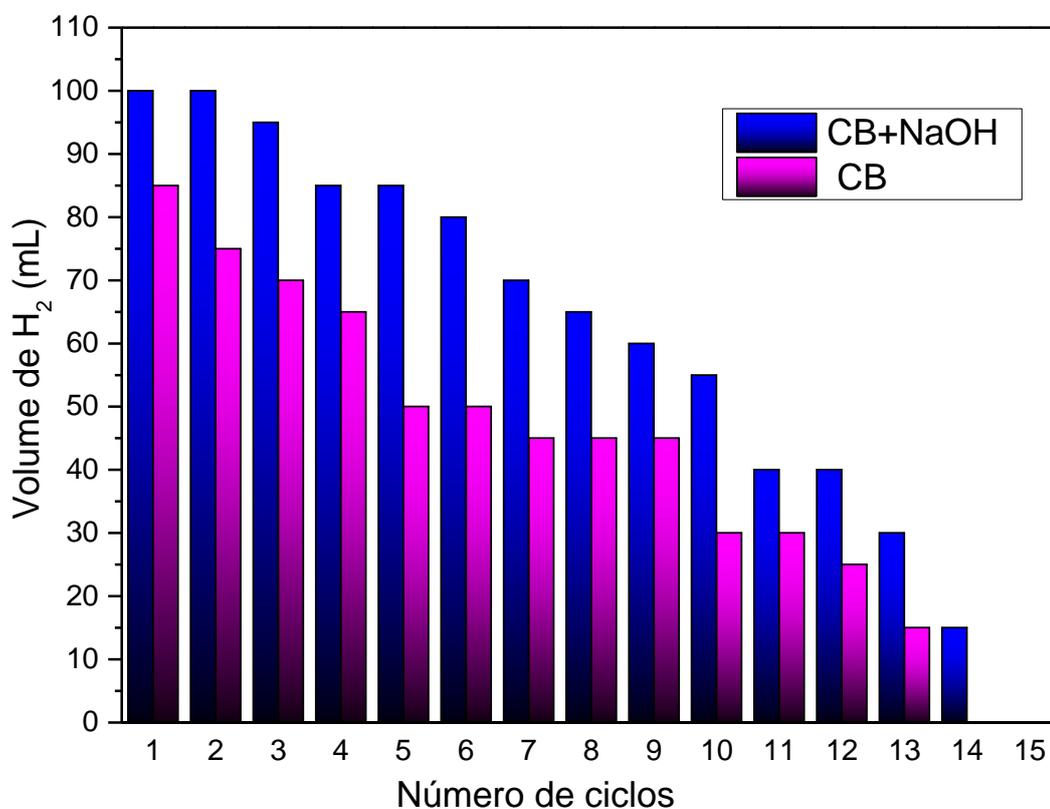
Na Figura 36 observamos a redução na quantidade de hidrogênio produzida a cada ciclo, bem como a diminuição do coeficiente angular de cada linha. Os dados mostram que a produção de hidrogênio catalisada pela amostra CB é satisfatória e promissora. Em comparação com outros estudos relatados na literatura, um deles executou cinco ciclos, mas entre esses ciclos, houve a lavagem do catalisador (Haixia Wang et al. 2016). No artigo em questão, o valor do volume de hidrogênio produzido pela hidrólise da amônia borana, catalisado pelo material Co/N-C, diminui constantemente nos cinco ciclos analisados. Independentemente dos substratos usados serem diferentes, amônia borana *versus* borohidreto de sódio, a metodologia utilizada para a determinação do hidrogênio produzido no artigo citado foi semelhante ao utilizado no presente trabalho, assim como a temperatura do sistema.

A Figura 37 representa a produção de hidrogênio pela hidrólise do NaBH_4 por volume produzido, demonstrando a eficiência e reprodutibilidade do catalisador em questão. Para avaliar a reciclabilidade do catalisador mais promissor, o CB, entre os ciclos, uma nova porção de borohidreto de sódio foi adicionada sem a necessidade de lavagem do catalisador. Em condições neutras, observou-se uma perda gradual de

eficiência nos ciclos subsequentes. Após o quarto ciclo, a eficiência caiu abaixo de 60%. Embora o material tenha garantido a geração de hidrogênio em treze ciclos, no último ciclo o rendimento foi de cerca de 24%. A perda de atividade pode ter resultado da desativação do catalisador pela deposição de metaborato de sódio na superfície e aumento da viscosidade da solução (B. Chen et al. 2018).

Sob condições básicas, a atividade do catalisador foi maior, com 97% de rendimento nos três primeiros ciclos. Posteriormente, observou-se uma perda de eficácia, porém, os resultados foram superiores aos obtidos na ausência de NaOH. Após cinco execuções consecutivas, o material manteve 90% da sua eficácia inicial. Patel et al. (Patel, Fernandes, e Miotello 2009) afirmaram que o NaOH pode aumentar a dessorção do metaborato de sódio da superfície do catalisador, resultando no desbloqueio dos sítios ativos. No nosso caso, o material pôde ser reutilizado dez vezes, mantendo um rendimento satisfatório de hidrogênio (acima de 60%). No décimo quarto ciclo, a eficiência caiu para cerca de 19%.

Figura 37 – Ciclos de produção de hidrogênio pela hidrólise de NaBH_4 em volume produzido a 27°C utilizando CB e CB+NaOH como catalisador.



Fonte: O autor (2024).

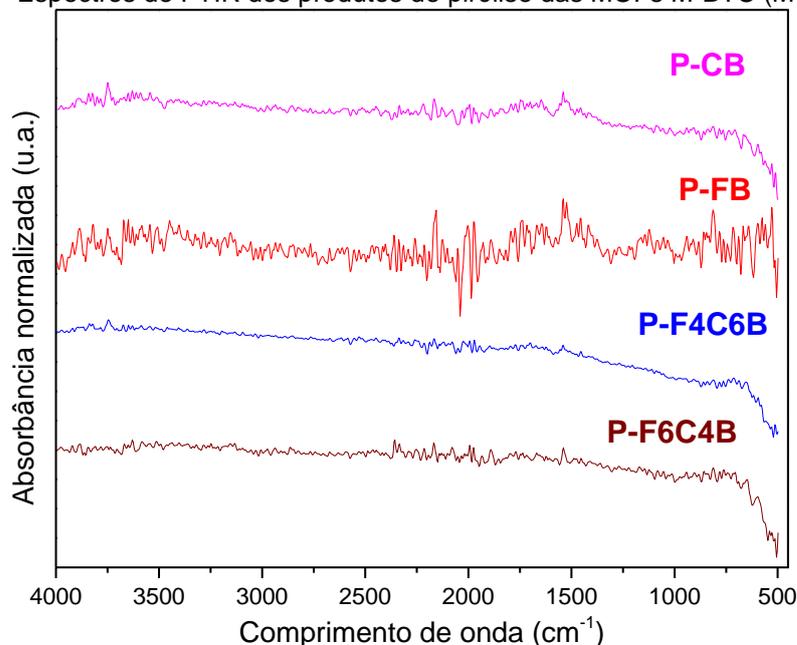
5.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS RESULTANTES DA PIRÓLISE DAS MOFS

Nesta sessão, serão discutidos os resultados das amostras pirolisadas. Características como a caracterização textural, composição química e tamanho de partícula esses resultados podem variar de acordo com a técnica utilizada na síntese do material e tipo de decomposição térmica escolhidos. As análises desses resultados comprovam que a caracterização completa dos produtos de pirólise é um processo bastante minucioso, uma vez que um material bem caracterizado deve ter suas propriedades químicas, físicas, espectroscópicas e estruturais bem conhecidas.

5.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 38 são apresentados os espectros de FTIR das amostras pirolisadas. Nenhuma banda característica das MOFs é observada, o que sugere a completa decomposição destes materiais. A aparente presença de uma banda em torno de 500 cm^{-1} pode estar relacionada as vibrações metal-oxigênio, o que indicaria a presença de óxidos.

Figura 38 – Espectros de FTIR dos produtos de pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe, Co).

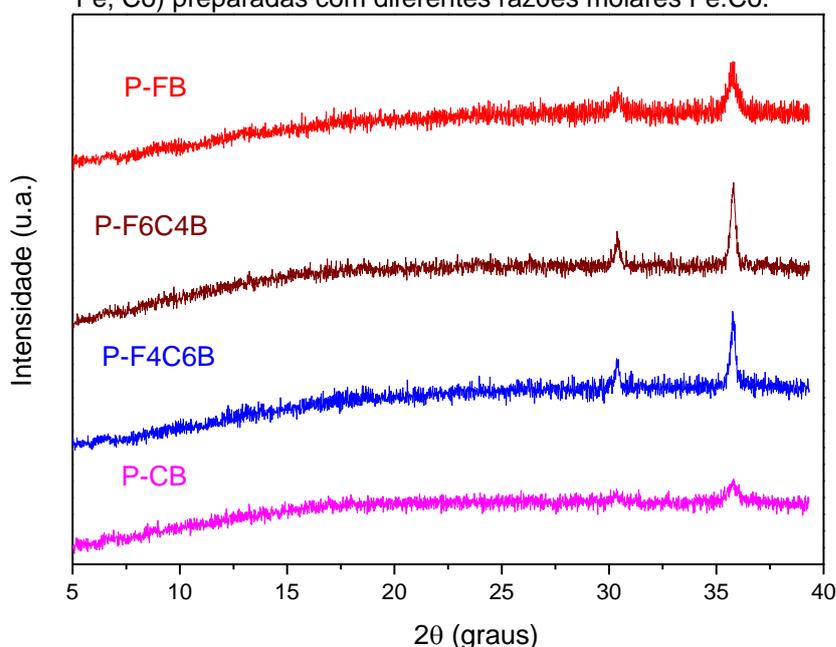


Fonte: O autor (2024).

5.3.2 Difração de raios-X (DRX)

Na Figura 39 são apresentados os difratogramas de raios-X dos produtos de pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe, Co). De maneira geral, os difratogramas apresentam uma baixa relação sinal/ruído, normalmente associada a baixa cristalinidade das amostras. Além disso, apenas dois picos de difração são observados em aproximadamente 30 e 36° (2θ). Estes picos estão provavelmente associados a estruturas do tipo espinélio, comuns para óxidos contendo cobalto e/ou ferro. Neste sentido, a posição dos picos está em boa concordância com a posição dos picos de difração das fichas COD n° 1526734 (Co_3O_4), 1011032 (Fe_3O_4) e 1533162 (FeCo_2O_4), todas representando estruturas tipo espinélio.

Figura 39 – Difratogramas de raios-X experimentais dos produtos da pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe, Co) preparadas com diferentes razões molares Fe:Co.



Fonte: O autor (2024).

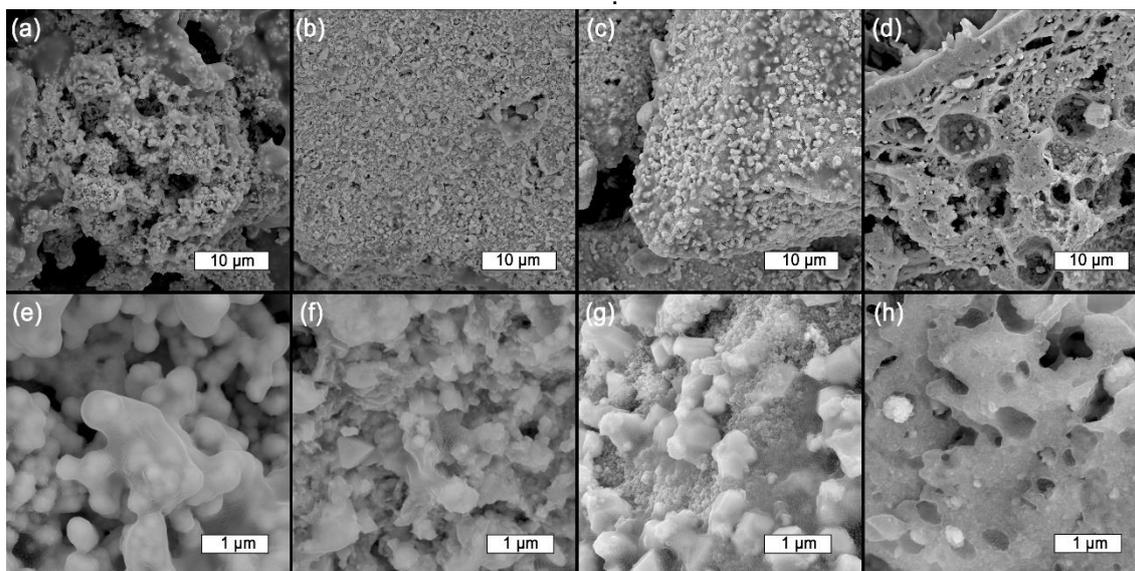
O FWHM dos dois picos de difração foi usado no cálculo do tamanho médio de cristalito das amostras por meio da equação de Scherrer (Scherrer 1918). Os valores calculados para as MOFs CB, F4C6B, F6C4B e FB foram 11,6, 10,7, 6,7 e 7 nm, respectivamente. Já para as amostras pirolisadas P-CB, P-F4C6B, P-F6C4B e P-FB, foram calculados valores da ordem de 10,55, 36,76, 26,96 e 7,67, respectivamente.

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos materiais foi investigada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias das amostras pirolisadas P-CB, P-F4C6B, P-F6C4B e P-

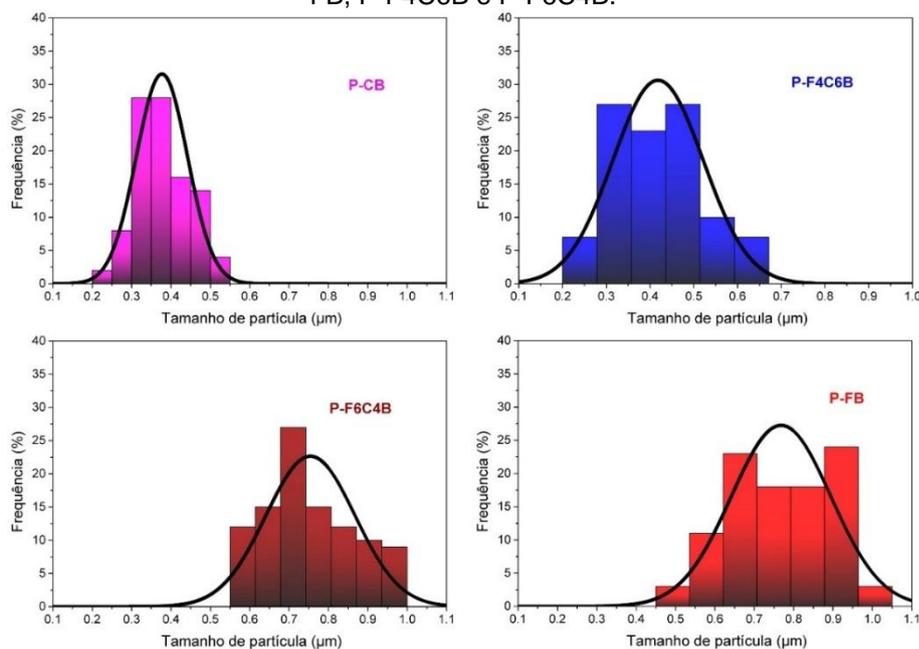
FB são apresentadas na Figura 40. Percebemos que, após pirólise, os produtos resultantes apresentam uma morfologia muito similar, consistindo em aglomerados moles, facilmente desaglomeráveis, formado por partículas de pequeno tamanho e de forma irregular. O tamanho médio das partículas foi aferido a partir das imagens de MEV e os resultados foram usados na construção de histogramas de distribuição do tamanho de partícula (Figura 41).

Figura 40 – Micrografias das amostras (a, e) P-CB, (b, f) P-F4C6B, (c, g) P-F6C4B e (d, h) P-FB.



Fonte: O autor (2024).

Figura 41 – Histograma de distribuição de tamanho de partículas obtidos para as amostras P-CB, P-FB, P-F4C6B e P-F6C4B.



Fonte: O autor (2024).

Percebe-se similaridade de perfil entre amostra monometálica de cobalto e bimetalálica com maior proporção deste metal e mesmo perfil ocorre na distribuição dos produtos de pirólise mono e bimetalálico de ferro, com máximo da curva de distribuição de tamanho de partícula em 0,35, 0,40, 0,75 e 0,75 μm , (P-CB, P-F4C6B, P-FB e P-F6C4B), respectivamente.

5.3.4 Análise química por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX-ED)

As análises químicas (FRX-ED) são mostradas na Tabela 15.

Tabela 15 – Teores relativos de Fe e/ou Co nos produtos de pirólise através do FRX-ED.

MOF	Fe (%)	Co (%)
P-CB	-	100
P-F4C6B	35	65
P-F6C4B	56	44
P-FB	100	-

Fonte: O autor (2024).

Durante a análise, foi observada uma leve variação na concentração dos metais ferro e cobalto em relação às MOFs, que servem como material de partida. Os valores obtidos por espectroscopia por fluorescência de raios X nos óxidos encontram-se dentro da faixa de proporção esperada. Esse resultado indica uma estabilidade relativa na concentração dos metais após a pirólise e sugere que o processo não alterou significativamente a composição dos óxidos em relação ao material de origem.

5.3.5 Determinação da concentração de metais por ICP-OES nos materiais pirolisados.

Abaixo na Tabela 16 veremos os resultados das concentrações dos metais analisados através da espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, a baixa concentração do ferro chama a atenção e é uma possível explicação para a baixa atividade catalítica das amostras pirolisadas, que será apresentado mais adiante.

Tabela 16 – Concentração dos metais ferro e cobalto presentes nas MOFs pirolisadas.

Amostra	Cobalto (mg/L)	Ferro (mg/L)
---------	----------------	--------------

P-CB	$372,2 \times 10^{-3}$	-
P-F4C6B	$554,9 \times 10^{-3}$	$384,6 \times 10^{-3}$
P-F6C4B	$716,2 \times 10^{-3}$	$871,7 \times 10^{-3}$
P-FB	-	$120,4 \times 10^{-3}$

Fonte: O autor (2024).

A Tabela 17 a seguir tem o valor calculado usando os dados de concentração encontrado no ICP-OES para as MOFs pirolisadas.

Tabela 17 – Valores experimentais dos metais Ferro e Cobalto nos produtos da pirólise.

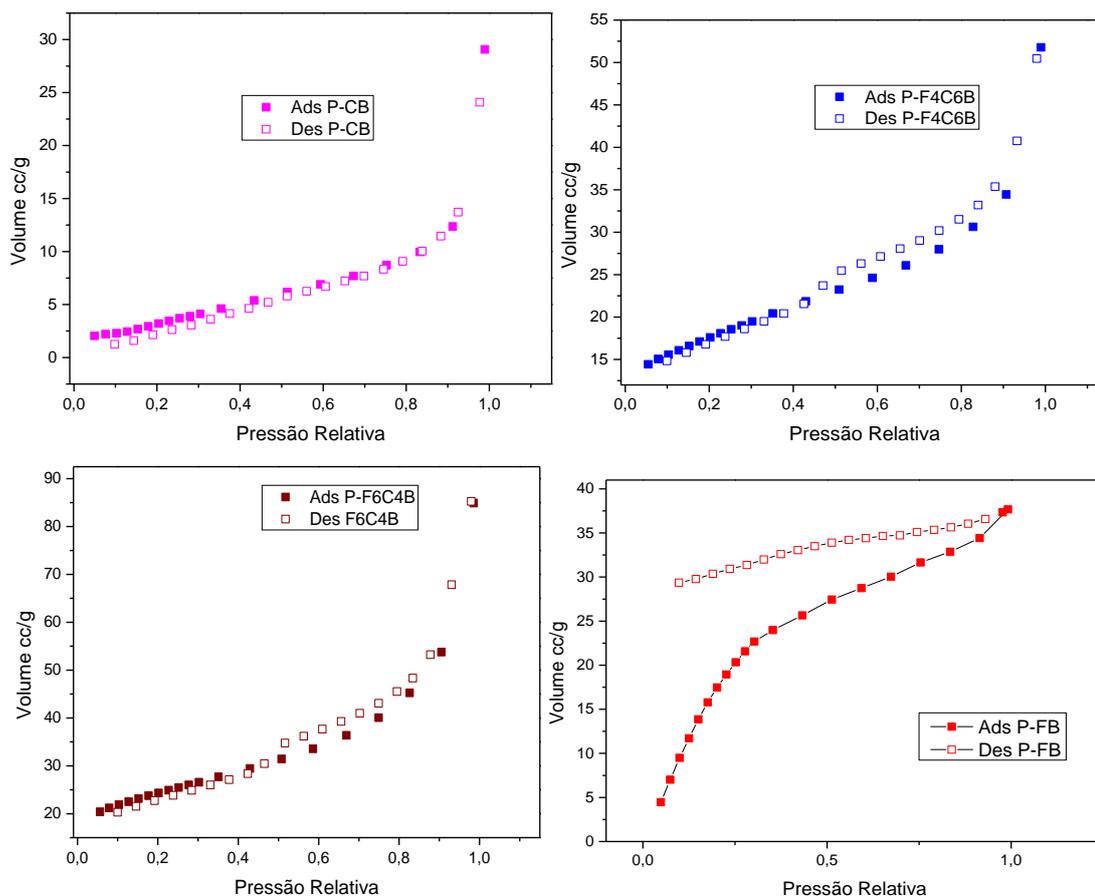
Amostra	Co (%)	Fe (%)	Material Ativo Experimental (%)
P-CB	10,8	-	10,8
P-F4C6B	54,7	29,5	84,2
P-F6C4B	21,9	19,43	41,33
P-FB	-	3,96	3,96

Fonte: O autor (2024).

5.3.6 Fisissorção de N₂

A Figura 42 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras pirolisadas MOFs (Fe e/ou Co). As curvas apresentam claramente uma isoterma do tipo III, resultante de materiais nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao material a capacitação de avançar de forma contínua de uma adsorção em monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar. Nota-se também um decaimento na área superficial das amostras pirolisadas bimetalicas, enquanto para as monometálicas há um pequeno aumento para P-CB, e um aumento considerável pra P-FB a área anterior é 5,00 m² /g e passa a ser 119,9 m² /g.

Figura 42 – Isotermas adsorção-dessorção das amostras dos produtos da pirólise das MOFs M-BTC (M = Fe e/ou Co).



Fonte: O autor (2024).

Na Tabela 18 encontramos os resultados calculados a partir das isotermas e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras pirolisadas.

Tabela 18 – Análise textural das amostras pirolisadas - área específica e volume de poros calculados via modelo BET.

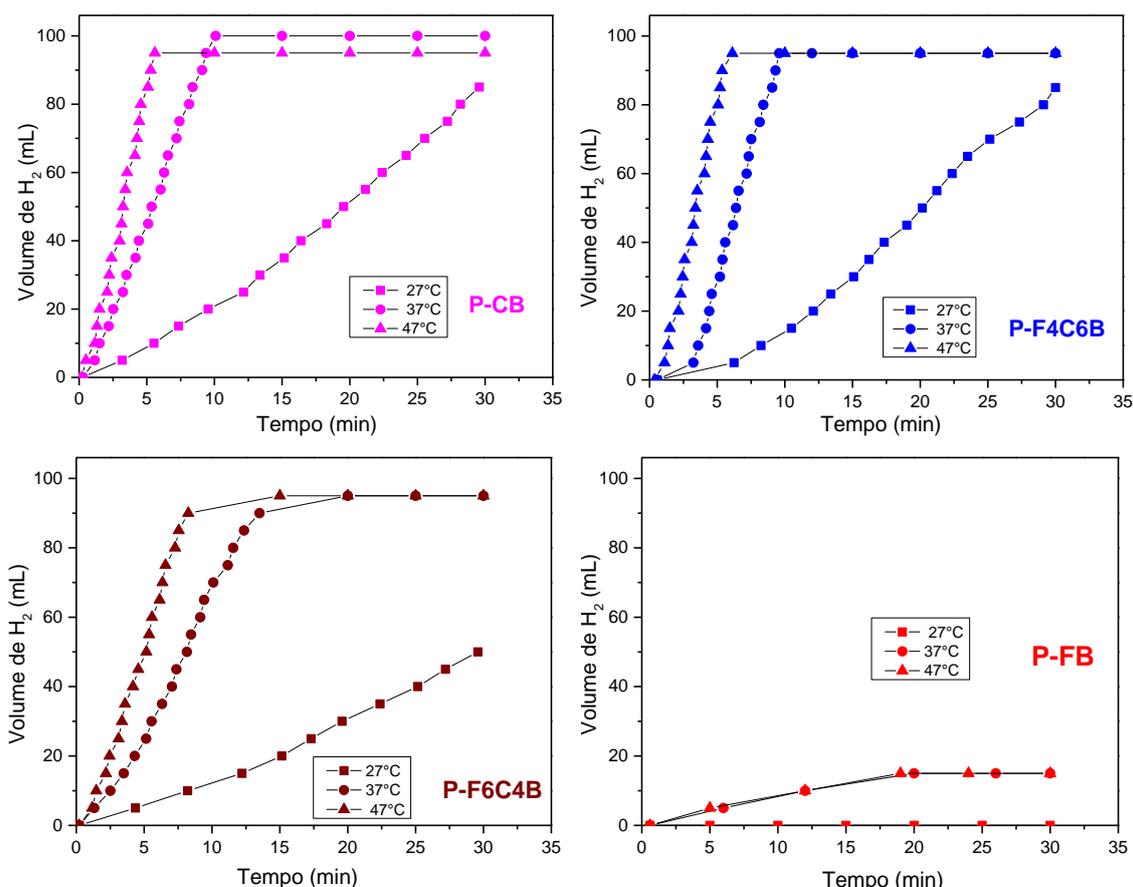
Material	Área S_{BET} (m^2 / g)	Total V_p (cm^3 / g)
P-CB	12,99	8,71
P-F4C6B	58,18	20,6
P-F6C4B	77,90	27,11
P-FB	119,9	84,9

Fonte: O autor (2024).

5.4 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA DESIDROGENAÇÃO DO NaBH_4 – PRODUTOS DE PIRÓLISE

Na Figura 43 veremos os valores dos testes catalíticos nas três temperaturas para as amostras resultantes da pirólise das MOFs.

Figura 43 – Geração de hidrogênio via hidrólise de NaBH_4 a 27, 37 e 47 ° C para as amostras dos produtos da pirólise.

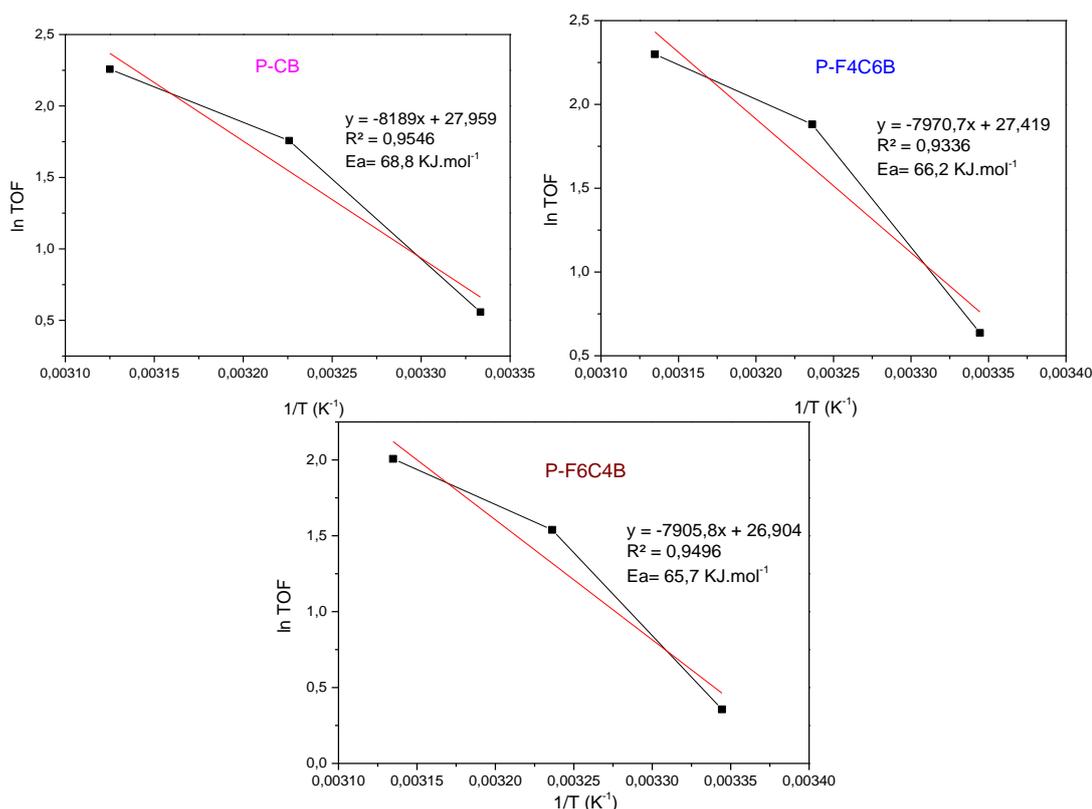


Fonte: O autor (2024).

A amostra CB apresentou os melhores resultados em termos de performance catalítica. A produção máxima de hidrogênio foi atingida após 28, 10 e 6 minutos de reação, cerca de 85, 100 e 95 mL de H_2 nas temperaturas de 27, 37 e 47 °C, respectivamente. Para as amostras F6C4B e F4C6B foi observado um comportamento similar, exceto a 27 °C com produção de aproximadamente 60-80 mL ao longo dos 30 min de reação, porém produção em torno de 100 mL nas temperaturas de 37 e 47 °C. Vale salientar que a quantidade máxima de H_2 foi atingida mais cedo em 47 °C para ambas as amostras, o que é esperado. Já a amostra P-FB

não apresentou atividade catalítica para a temperatura de 27 °C e apenas 15 mL após 20 minutos para as temperaturas de 37 e 47 °C, o que, provavelmente está relacionado com a auto-hidrólise do NaBH_4 .

Figura 44 – Gráficos de linearização da equação Arrhenius para o cálculo da energia de ativação da hidrólise do NaBH_4 usando produtos de pirólise como catalisadores.



Fonte: O autor (2024).

Os valores de r-quadrado (Figura 44) obtidos nos experimentos são próximos a 1, indicando que o modelo se ajusta aos dados obtidos, e que os dados estão próximo da linha de regressão ajustada. Os resultados obtidos de E_a dos materiais estão em concordância com os resultados de atividade catalítica, sendo avaliadas as quantidades de hidrogênio produzidas e valores de TOF. A E_a calculada para CB foi de 68,8 KJ/mol, enquanto os valores calculados para as amostras bimetálicas ficam acima da 65 KJ/mol, o que indica boa atividade catalítica na desidrogenação do borohidreto de sódio (Tabela 19).

A Tabela 19 apresenta os resultados da energia de ativação dos produtos da pirólise. Não encontramos estudos que utilizem MOFs e seus produtos de pirólise (semelhantes a desenvolvidas nesse trabalho) na catálise de desidrogenação do borohidreto de sódio. No entanto, os resultados obtidos com os materiais CB, F4C6B

e F6C4B são satisfatórios quando comparados com alguns catalisadores que possuem os mesmos metais ativos. Comparamos esses valores de energia de ativação com os dados da literatura para materiais contendo ferro e cobalto, conforme apresentado na Tabela 19. Os valores de TOF também estão apresentados na Tabela 19, e é possível observar que os valores obtidos ao utilizar a amostra pirolisada P-FB são os mais baixos entre os catalisadores testados. Para essa amostra, em temperatura ambiente não há reação, ao contrário do que ocorre com os outros materiais. A Tabela 20 apresenta os valores para a taxa específica de produção de hidrogênio, sendo que o maior volume (em mL) do gás hidrogênio em relação ao tempo e à massa do catalisador foram encontrados para P-CB.

Tabela 19 – Dados calculados para energia de ativação, frequência de rotação e rendimento nas diferentes temperaturas.

MOF	Energia de ativação (KJ/mol)	Rendimento em 27 °C	TOF 27°C	Rendimento em 37 °C	TOF 37 °C	Rendimento em 47 °C	TOF 47 °C
P-CB	68,8	82%	1,75	96%	5,99	91%	10,2
P-F4C6B	66,2	76%	1,89	91%	6,79	91%	10,63
P-F6C4B	65,7	47%	1,43	91%	4,82	91%	7,94
P-FB	-	-	-	4,7%	0,33	9,67%	0,43

Fonte: O autor (2024).

Tabela 20 – Dados calculados para r (mL H₂ / Min x g/Catalisador) temperaturas para o material pirolisado.

MOF	r 27 °C	r 37 °C	r 47 °C
P-CB	720,34	2500,00	4248,65
P-F4C6B	405,68	1458,30	2282,77
P-F6C4B	262,60	1034,85	1703,7
P-FB	-	148,81	187,97

Fonte: O autor (2024).

Esses resultados demonstram claramente que as MOFs discutidas anteriormente e seus produtos pós-pirólise podem ser uma alternativa promissora para catalisador não nobre para a reação de geração de hidrogênio. Observou-se que, quanto maior a concentração de cobalto, no sistema bimetálico preparado, maior foi a atividade observada para a reação de geração de hidrogênio em comparação com o ferro. Nesta perspectiva, as características dos catalisadores preparados foram investigadas e a taxa de geração de hidrogênio foi medida em função da temperatura da solução, carregamento do catalisador, concentração de NaBH₄ usando o catalisador correspondente preparado e analisado.

Na Tabela 21, temos alguns catalisadores relatados e seus diferentes modos de preparo, ensaios produzidos com tempo de preparo similar ao usado nesse trabalho. Ao analisarmos, vemos que a energia de ativação aqui atingida em cada catalisador produzido, é similar a outros estudos que usam os metais Fe e/ou Co como fase ativa do catalisador. Esta é mais uma indicação que este estudo está em consonância com outros já publicados, se mostrando eficiente para a produção de hidrogênio.

Tabela 21 – Sistemas catalisadores, método de preparação, condições de reações e o valor de energia de ativação para reações com catalisadores previamente relatados.

Catalisador	Método de preparação	E_a (kJ mol⁻¹)	Tempo(min)	Referências
Co	Catalisadores em quatro formas foram testados para cada metal: pó metálico fino, sal metálico, boreto metálico e metal de Raney.	41,9	30	(Bin Hong Liu, Li, e Suda 2006)
Fe-B	Testes catalíticos de nanopartículas de Fe-B suportadas em espuma de Ni porosa - sintetizada por uma técnica de redução química simples.	64,26	30	(Ocon et al. 2013)
Co-B	Solução aquosa alcalina de NaBH ₄ , o catalisador CoCl ₂ (Co-B) foi preparado pelo método de redução química usando NaBH ₄ como produto químico de redução.	64,87	30	(Jeong et al. 2005)
Co – Mn – B	Atividade catalítica de nanocompósitos Co – Mn – B eletrodepositados para a hidrólise controlável de borohidreto de sódio.	54,9	50	(Mitov et al. 2007)

Fonte: O autor (2024).

5.5 MOF MONO (Co) E BIMETÁLICA (Fe e Co) PARA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Para o catalisador CB, a temperatura foi incrementada até 200°C e mantida por 20h (Figura 46). Em seguida, aumentou-se a temperatura para 250°C e manteve-se por mais 20 horas, finalmente aumentando para 300°C com uma espera de 20h. A conversão de CO no CB aumentou mediante cada incremento sucessivo de temperatura, de 9% a 200°C para cerca de 16% a 250°C e finalmente atingindo 88% a 300°C.

A evolução temporal na conversão de CO para os catalisadores de Fe-Co é apresentada na Figura 45. Como citado anteriormente, não observamos uma conversão significativa de CO nas temperaturas de 200 °C e 250 °C, mesmo após 12 horas de reação em cada uma dessas temperaturas. Portanto, para este catalisador, toda a reação apresentada será em única temperatura, 300 °C, e, após atingir o estado estacionário, analisamos o progresso da reação por 48 horas, com conversão de CO em torno de 67%. Independentemente da conversão de CO e temperatura, não foi observada desativação para ambos os catalisadores.

Tendências claras no desempenho do catalisador são observadas para o CB à medida que a temperatura aumenta, levando a um aumento na conversão de CO de 9% para 88%, acompanhado por um aumento significativo na seletividade de CH₄ de 10% para 57% nos produtos de hidrocarbonetos. Ao analisar o F6C4B, uma comparação com o CB na mesma temperatura revela uma diminuição na conversão de CO de 87% para 67% e uma diminuição na seletividade de CH₄. No final da reação, as amostras bimetálicas e monometálicas formaram uma fase líquida mais densa, sendo a bimetálica em maior quantidade. Vale mencionar que, para ambos os catalisadores, as atividades catalíticas são notáveis em comparação com outros estudos que utilizam MOF como catalisador. Ambos os materiais apresentam estabilidade significativa dentro do tempo de reação analisado. Os resultados também demonstram que o catalisador com adição de ferro apresenta desempenho catalítico equiparado com outro catalisador contendo apenas cobalto.

Todos os catalisadores exibiram atividade FT e seletividade para hidrocarbonetos, sendo a faixa principal os hidrocarbonetos C₅+. Quando adicionamos ferro a MOF e comparamos F6C4B e CB a 300 °C, observamos uma diminuição na conversão de CO, como mencionado anteriormente ao adicionar ferro.

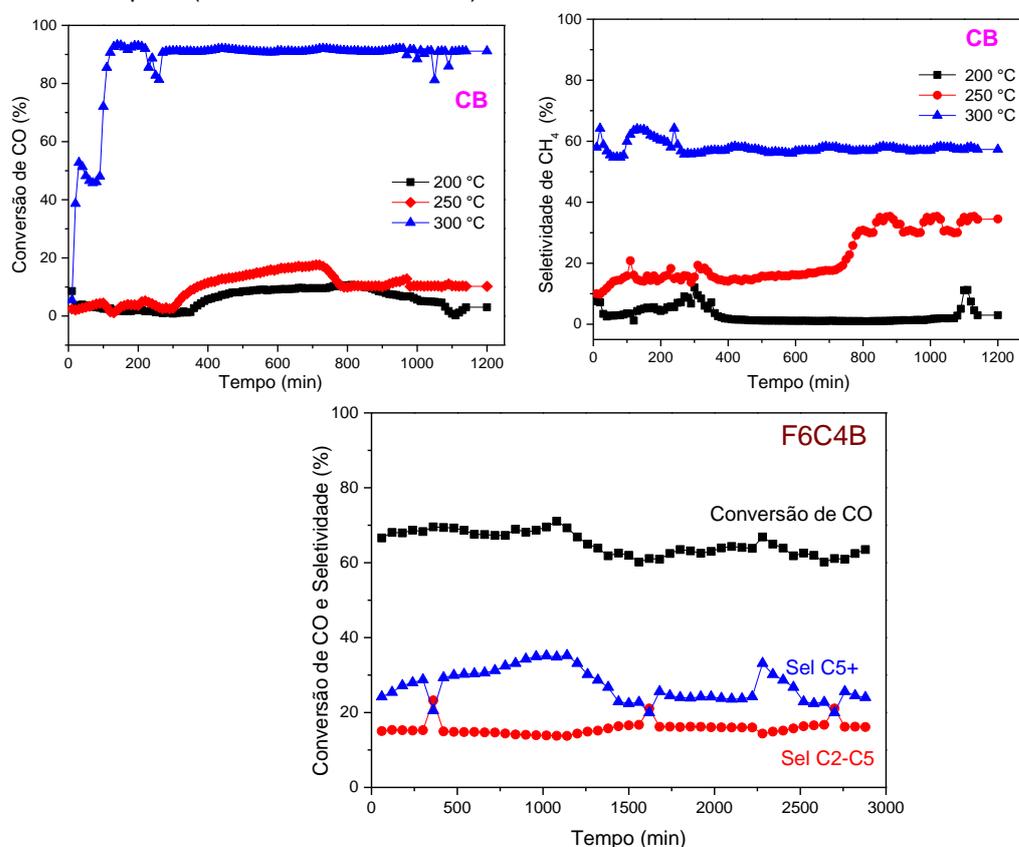
Uma possível explicação é que a MOF contendo apenas cobalto funciona bem em uma faixa de temperatura de 200-300 °C devido à alta atividade catalítica e à boa estabilidade térmica do cobalto. No entanto, a adição de ferro pode introduzir fatores que diminuem a eficiência do catalisador a temperaturas abaixo de 300 °C. Isso pode ser devido a diferenças na ativação catalítica, modificações estruturais na MOF e alterações na química de superfície que desfavorecem a catálise a temperaturas mais baixas.

Na SFT, a temperatura de operação e o tipo de catalisador são cruciais para determinar os produtos formados. A síntese FT com catalisadores à base de ferro em altas temperaturas, em torno de 300 a 350 °C, leva à produção de gasolina sintética e outros produtos químicos, tais como olefinas e oxigenados. Por outro lado, a faixa de temperaturas mais baixas (200 a 250 °C), com catalisadores à base de cobalto, conduz à formação de ceras que podem ser submetidas ao craqueamento para produzir naftas sintéticas, querosene ou diesel. Esta combinação foi e continua sendo uma tendência na síntese FT, de modo a aumentar o rendimento de destilados médios (Spath e Dayton 2003).

Observamos a tendência oposta para seletividades ao CO₂ (Figura 46), gasolina (hidrocarbonetos C₅-C₉). O pentadecano (C₁₅), por exemplo, hidrocarboneto com maior concentração na fase líquida analisada, o mesmo pode ser utilizado como componente em combustíveis, principalmente o biodiesel; entretanto, a seletividade para hidrocarbonetos CH₄ e C₂-C₄ diminuiu monotonicamente com o aumento da temperatura do CB.

A MOF monometálica CB, ativada a 300 °C, demonstrou resultados catalíticos consistentes em todas as temperaturas testadas (200 °C, 250 °C e 300 °C), refletindo uma ativação eficaz dos sítios catalíticos. Esse comportamento indica uma distribuição homogênea dos metais na estrutura da MOF, facilitando a ativação dos sítios ativos e permitindo a ocorrência da reação em uma ampla faixa de temperaturas. Por outro lado, a MOF bimetálica (F6C4B), ativada a 350 °C, não apresentou atividade catalítica significativa em 200 °C e 250 °C. Essa diferença pode ser atribuída às interações mais complexas entre os metais cobalto e ferro na MOF bimetálica, exigindo uma temperatura mais elevada para ativar efetivamente os sítios catalíticos.

Figura 45 – Resultados para a síntese de Fischer-Tropsch sobre dois catalisadores. As reações foram realizadas em três temperaturas diferentes para CB (200, 250 e 300°C) e 300°C para F6C4B com gás de síntese puro (razão molar 2:1 H_2/CO) a uma taxa de fluxo de 150 mL/min.



Fonte: O autor (2024).

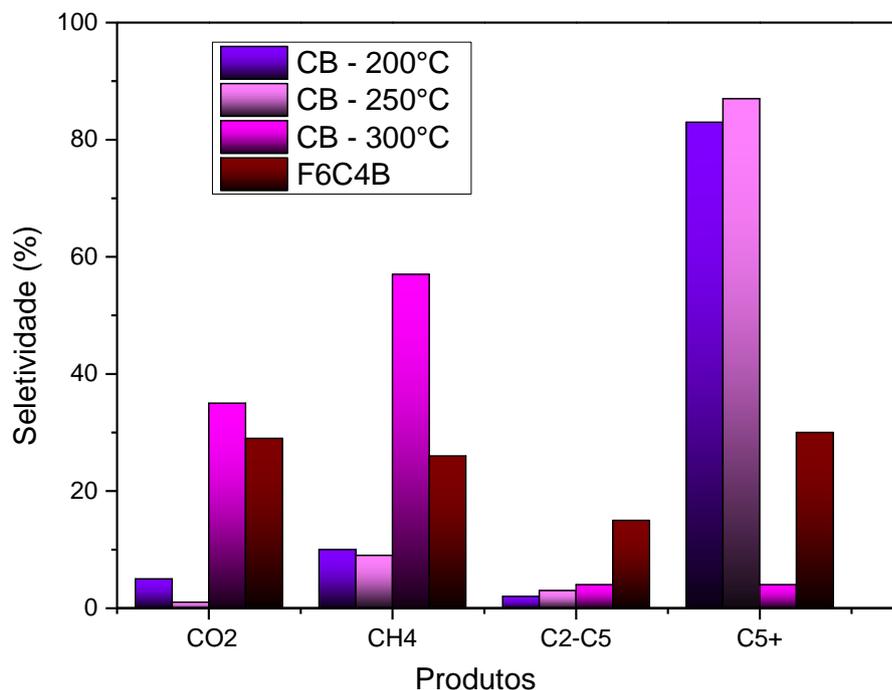
Esses resultados estão em concordância com os dados de TPR, onde a MOF monometálica de cobalto apresentou um pico de redução em temperaturas mais baixas, indicando uma redução mais eficiente e uma maior disponibilidade de sítios ativos. Por outro lado, a MOF bimetálica apresentou um pico de redução inicial em torno de 450 °C, sugerindo uma redução menos eficiente ou uma ativação menos completa dos sítios catalíticos. Essa diferença pode indicar que a ativação dos sítios na MOF bimetálica pode não ter sido tão eficiente quanto na MOF monometálica, contribuindo para a falta de atividade catalítica observada em temperaturas mais baixas.

A caracterização e os resultados de desempenho catalítico apresentados destacam o grande potencial dos catalisadores baseados em MOFs contendo ferro e/ou cobalto para a síntese de Fischer-Tropsch (FTS). Esses catalisadores exibem uma excelente dispersão da fase ativa, o que ajuda a evitar fenômenos indesejados de desativação. Além disso, as MOFs aqui testadas possuem uma alta estabilidade térmica, resistência à sinterização e uma boa interação entre o metal ativo e a

estrutura orgânica do suporte. Essas características contribuem para a durabilidade do catalisador. O catalisador com adição de Fe tem uma maior probabilidade de crescimento de cadeia e, conseqüentemente, menor seletividade para metano, em concordância com estudos anteriores (Torres Galvis, Bitter, Davidian, et al. 2012).

Em resumo, demonstramos que as MOFs representam uma rota promissora para o design preciso de catalisadores FTS baseados em catalisadores de Fe e/ou Co. A alta atividade catalítica dos sólidos apresentados aqui é destacada ainda mais ao comparar sua produtividade com dados disponíveis sobre catalisadores comerciais de referência, nomeadamente catalisadores Sasol (Maitlis e de Klerk 2013) para FTS em alta temperatura. A comparação mostra que os sólidos baseados em MOF exibem produtividades, com base no peso total do catalisador, uma ordem de magnitude superior a esses valores de referência, mesmo quando esses catalisadores contêm uma quantidade menor de ferro. Essa estratégia de design simples e potencialmente universal abre portas para a fabricação controlada de nanopartículas metálicas altamente dispersas e estáveis em matrizes porosas, um dos principais desafios na ciência de materiais e catálise industrial (Torres Galvis, Bitter, Khare, et al. 2012).

Figura 46 – Desempenho catalítico de todos os catalisadores estudados com um tempo de operação de 60 horas (20 horas a 200°C, 20 horas a 250°C e 20 horas a 300°C para CB) e 48 horas a 300°C para F4C6B. Atividade catalítica e seletividade do produto: CO₂, CH₄, C₂-C₅ e C₅+



Fonte: O autor (2024).

5.5.1 Difração de raios-X após reação

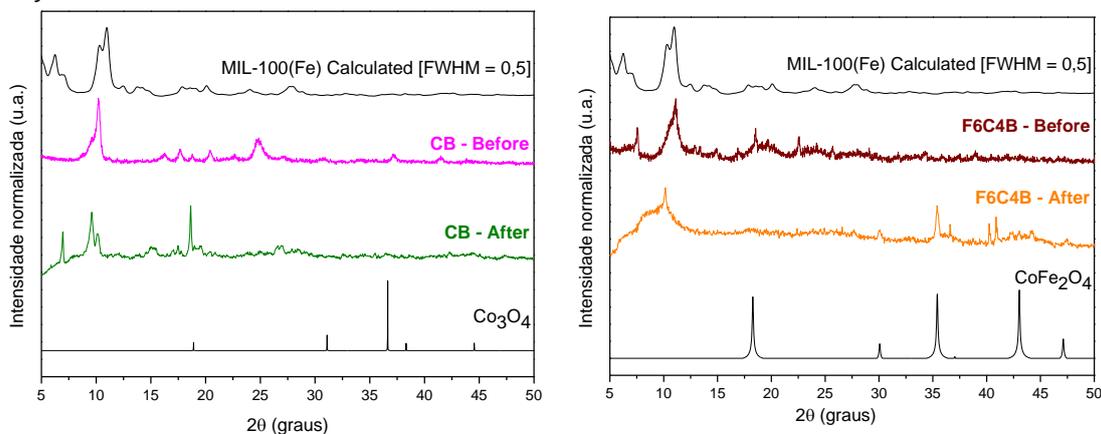
A análise dos difratogramas de raios-X antes e depois das reações indica a formação de óxido de ferro e óxido de cobalto no MOF bimetálico. A formação desses óxidos durante a síntese de Fischer-Tropsch pode variar dependendo das condições específicas de síntese, como temperatura, pressão e composição do catalisador. Durante a síntese de Fischer-Tropsch, CO e H₂ são adsorvidos na superfície do catalisador, levando à formação de espécies intermediárias. Átomos de carbono adsorvidos interagem então com átomos de ferro/cobalto na superfície do catalisador, formando espécies precursoras de óxidos, podendo ser explicado pela presença de oxigênio no material, possivelmente proveniente da ligação do metal com o oxigênio durante a síntese (Oar-Arteta et al. 2017; Cheng et al. 2015)

A presença de óxidos também pode ser atribuída a reações secundárias, oxidação ou transformações de fase durante o processo. Ferro e cobalto podem interagir com os reagentes e sofrer oxidação sob certas condições, particularmente na presença de água na reação. A catálise de Fischer-Tropsch pode induzir mudanças na estrutura cristalina dos metais dentro do MOF. Por exemplo, o MOF inicial pode

conter fases de ferro e cobalto de uma forma específica, mas após a reação de Fischer-Tropsch, a estrutura cristalina pode sofrer alterações, levando à formação de óxidos desses metais, como observado na análise de DRX. Além disso, reações secundárias entre produtos catalíticos, reagentes residuais ou impurezas presentes podem contribuir para a formação de óxidos (Bulavchenko e Vinokurov 2023).

As análises de Difração de Raios-X (DRX) foram realizadas para os catalisadores CB e F6C4B, ambos após reação a 300°C. Os padrões de difração obtidos mostraram que a posição dos picos está em boa concordância com os picos de difração das fichas COD no 9005890 (Co_3O_4) e 1535820 (CoFe_2O_4). Essa concordância sugere que os materiais presentes nos catalisadores são consistentes com a presença de óxidos de cobalto e ferro, respectivamente. A análise por DRX confirma a formação desses compostos durante o processo de síntese e ativação dos catalisadores.

Figura 47 – Comparação dos difratogramas de raios-X de MOFs mono e bimetalícos antes e após a reação.



Fonte: O autor (2024).

5.5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão após reação

Na Figura 48 são apresentadas as imagens de TEM obtidas para as amostras CB e F6C4B antes da síntese de Fischer-Tropsch e na Figura 49 as imagens pós catalise. Comparando-as podemos observar mudanças na estrutura das nanopartículas do catalisador. Para CB pós a síntese de Fischer-Tropsch, as imagens revelam partículas menores do que as presentes antes da catálise, indicando a formação de nanopartículas de Co. Essa redução no tamanho das partículas pode ser atribuída à redistribuição e reestruturação dos componentes ativos durante o processo

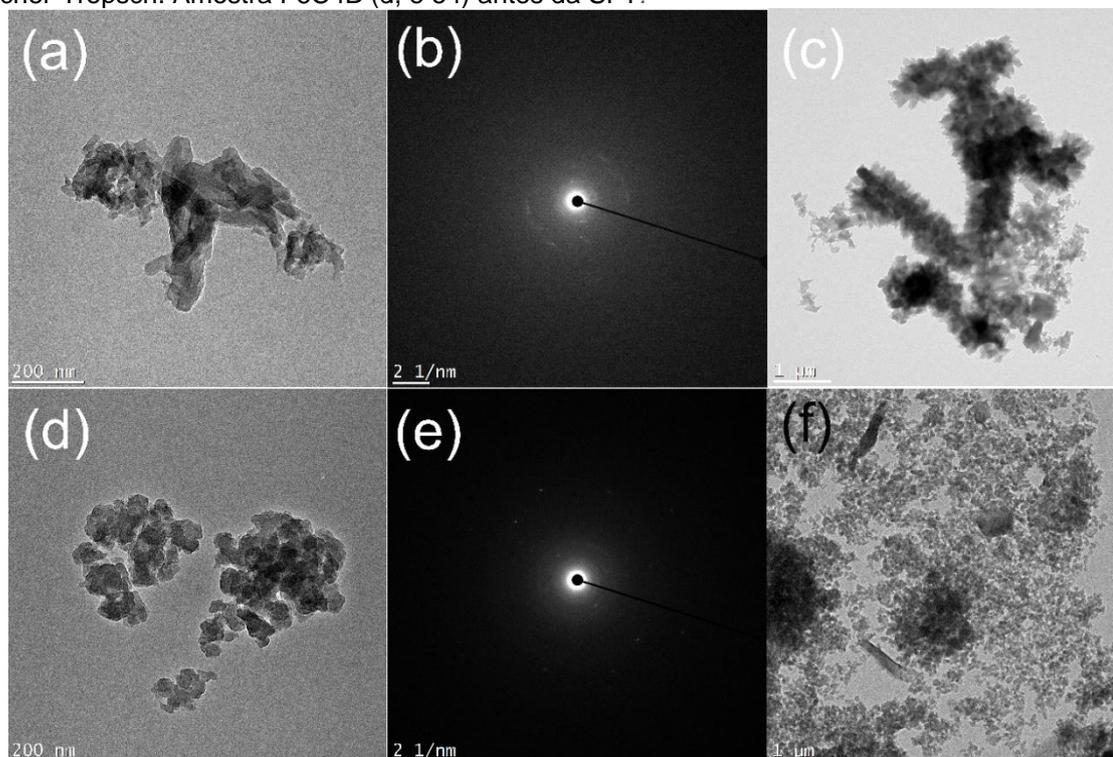
catalítico, promovendo a formação de nanopartículas mais finas e uniformes. A presença de nanopartículas de cobalto pode ter um impacto significativo nas propriedades do catalisador, influenciando diretamente sua eficiência e seletividade na síntese de Fischer-Tropsch.

Essas nanopartículas agem como catalisadores eficazes, fornecendo uma área de superfície aumentada e sítios ativos para reações químicas, o que foi confirmado pela eficiência catalítica observada no processo de FT. Para compreender os mecanismos de formação dessas nanopartículas em MOFs, é fundamental considerar os processos durante a síntese do catalisador e posteriormente a ativação/reação do mesmo. Durante a ativação com gases reativos como hidrogênio e monóxido de carbono, ocorrem reações que promovem a formação e crescimento das nanopartículas de cobalto.

Observamos também a presença de filamentos carbonáceos (Figura 49) que podem surgir durante o processo inicial de ativação do material ou durante a reação de Fischer-Tropsch. Esses filamentos podem se formar devido à decomposição de precursores orgânicos presentes no catalisador ou no ambiente reacional. Em altas temperaturas, esses precursores orgânicos se decompõem, liberando carbono que se deposita e forma os filamentos. Além disso, a aglomeração de partículas de metal também pode contribuir para a formação desses filamentos, onde as partículas se fundem e se estendem para formar estruturas filamentosas de carbono. Esses filamentos carbonáceos têm um papel importante na estrutura e na atividade do catalisador, podendo afetar sua eficiência e seletividade durante a reação de Fischer-Tropsch.

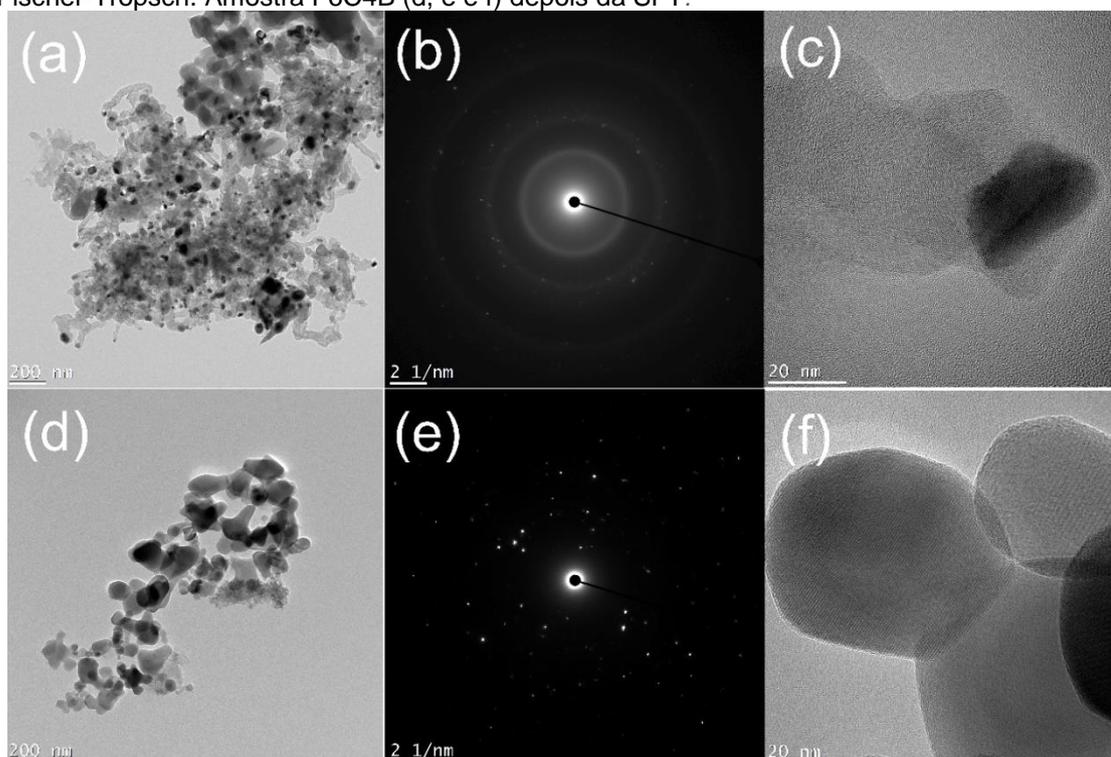
Padrões de difração de elétrons de área selecionada (SAED) (Figura 49 b e e) confirmam a cristalinidade dos catalisadores. O aumento no número de pontos, principalmente pós reação, é um aspecto importante a ser mencionado, pois representam planos cristalográficos. Esses padrões (anéis) são característicos de materiais policristalinos, enquanto pontos são típicos de materiais monocristalinos nos padrões de (SAED). A Figura 50 b indica um aumento nos planos cristalinos, que pode estar relacionado à formação de outros compostos de cobalto, conforme também confirmado por difração de raios X (DRX).

Figura 48 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (esquerda e direita), imagens de difração eletrônica de área selecionada (SAED) (centro). Amostra CB (a, b e c) antes da síntese de Fischer-Tropsch. Amostra F6C4B (d, e e f) antes da SFT.



Fonte: O autor (2024).

Figura 49 – Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (esquerda e direita), imagens de difração eletrônica de área selecionada (SAED) (centro). Amostra CB (a, b e c) depois da síntese de Fischer-Tropsch. Amostra F6C4B (d, e e f) depois da SFT.

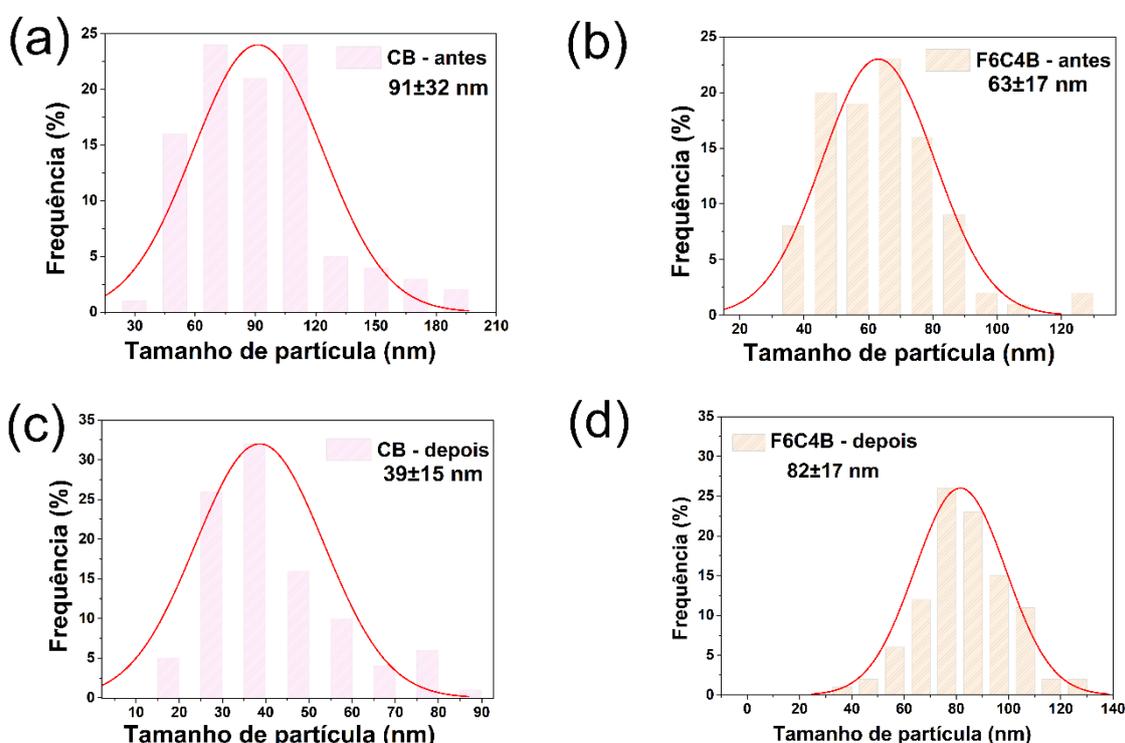


Fonte: O autor (2024).

Imagens de TEM das MOFs antes e pós-catálise evidenciam que a morfologia e o diâmetro médio das partículas permaneceram relativamente estáveis ao longo das 48 horas (F6C4B) e 60 horas (CB) de reação de Fischer-Tropsch (Figura 48 e 49), para analisar mais detalhadamente as mudanças nas partículas, construímos os histogramas de distribuição de partículas com as imagens obtidas por TEM (Figura 50). No caso do CB, como mencionado anteriormente, observamos uma redução no tamanho das partículas do material, de 91 nm antes da síntese de Fischer-Tropsch para 39 nm após o processo, a redução no tamanho médio das partículas foi acompanhada por uma maior uniformidade na distribuição, indicando uma transformação estrutural mais homogênea durante o processo catalítico.

Para F6C4B, notamos um aumento modesto de 63 nm para 81 nm no tamanho médio das partículas. Esses resultados indicam uma interação robusta entre cobalto (Co) e ferro (Fe), contribuindo para a maior estabilidade do tamanho das partículas ao longo do tempo de reação sugere uma interação estável entre os componentes do catalisador, corroborando a observação da interação robusta entre

Figura 50 – Histogramas de distribuição de tamanho de partícula (CB e F6C4B) via TEM pré e pós-Síntese de Fischer-Tropsch.



Fonte: O autor (2024).

Observamos que, com o uso dos MOFs CB e F6C4B na síntese de Fischer-Tropsch, alcançamos uma alta conversão de CO, como discutido anteriormente. Além disso, descobrimos que após 60 horas a 200, 250 e 300°C para o CB, e 48 horas para o F6C4B, não houve evidência de desativação para ambos os catalisadores. Compreender a catálise dentro das MOFs é crucial, mas igualmente importante é compreender os casos em que a catálise falha em ocorrer. Também é crucial entender a desativação e a não desativação e os motivos subjacentes a esses fenômenos.

O trabalho de Gorimbo e colaboradores destacou que a deposição de filamento de carbono é uma rota de desativação de catalisadores metálicos. Isso ocorre quando o carbono depositado bloqueia locais ativos da superfície do catalisador, encapsula cristalitos metálicos e obstrui poros, afetando a difusão de olefinas pesadas e parafinas. O trabalho também evidenciou que a cristalinidade do catalisador fresco foi confirmada pela análise de HRTEM e difração de elétrons de área selecionada (SAED), que mostrou diferenças entre os catalisadores antes e após o uso, nota-se que as fases policristalinas das partículas diminuem nos catalisadores gastos, provavelmente devido à deposição de carbono durante a reação de FT após um longo período de reação. Apesar da deposição de filamentos de carbono durante a reação de FT, o estudo atual não apresentou sinais de desativação, esses resultados sugerem que o processo de desativação pode variar dependendo das condições específicas de síntese e do tipo de catalisador utilizado (Gorimbo et al. 2018).

5.5.3 Fisissorção de N₂ após reação

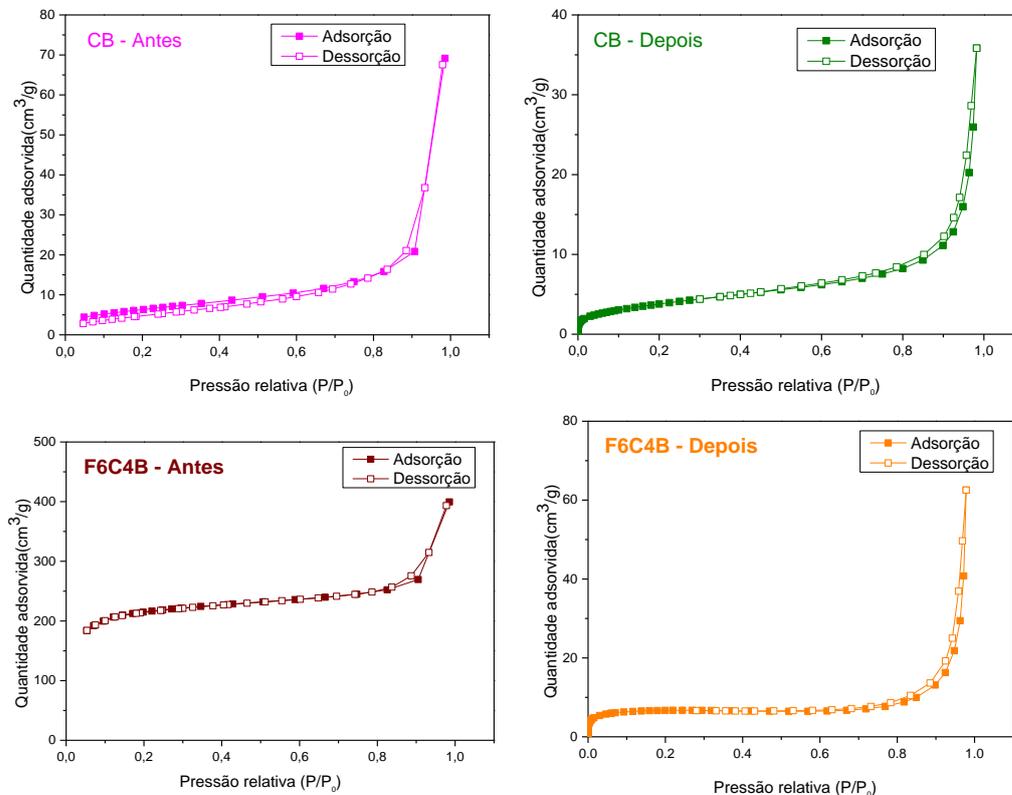
As áreas antes e depois da reação (Figura 51) destacam variações consideráveis nas propriedades de porosidade de FB e F6C4B antes e depois de uma reação de Fischer-Tropsch. A MOF bimetálica tem uma área de superfície significativamente maior do que a MOF monometálica (Tabela 22), como mencionado anteriormente.

A área de superfície é uma característica crucial em catalisadores, pois uma área maior oferece mais locais ativos onde os reagentes podem se adsorver e reagir, resultando geralmente em uma maior atividade catalítica. No entanto, em nossos estudos sobre a síntese de Fischer-Tropsch, observamos que o rendimento e o comportamento dos catalisadores são semelhantes, independentemente da área de superfície. Isso sugere que, para este processo específico, outros fatores podem ser

mais determinantes para a eficiência do catalisador. Assim, enquanto a área de superfície aumentada fornece mais locais ativos, ela não se traduz diretamente em um desempenho superior na síntese de Fischer-Tropsch.

Essas variações nos parâmetros de porosidade indicam que a reação causou mudanças significativas na estrutura e porosidade dos materiais. A redução na área de superfície de F6C4B e no volume total de poros após a reação é indicativa de reorganização ou bloqueio de poros causados pelos produtos da reação. Por outro lado, a queda menos perceptível na área de superfície e no volume total de poros de CB poderia indicar uma reação menos disruptiva para a estrutura porosa do material. Notamos ainda no caso da F6C4B, a análise termogravimétrica (TGA) revela que entre 130-350 graus, a MOF degrada significativamente mais que a CB. Isso evidencia que a área superficial e a porosidade do MOF bimetalica são mais afetadas do que as da MOF monometálico a 300°C corroborando com as análises de Fisissorção de N₂ após reação.

Figura 51 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das amostras de MOFs (CB e F6C4B). antes (a e c) e depois (b e d) pós-reação de Fischer-Tropsch.



Fonte: O autor (2024).

Tabela 22 – Área superficial (BET), diâmetro médio dos poros e valores cumulativos de volume de poros de dessorção de CB e F6C4B antes e depois da reação de Fischer-Tropsch.

	CB (antes)	CB (depois)	F6C4B (antes)	F6C4B (depois)
Área S_{BET} (m^2/g)	20	14	664	26
Diâmetro dos poros (nm)	3	20	4	33
V_p Total (cm^3/g)	11	0,05	62	0,09

Fonte: O autor (2024).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, foi possível realizar conclusões significativas sobre a aplicação das MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) e de seus materiais pirolisados como catalisadores heterogêneos para a produção de hidrogênio. Além disso, foram realizados testes das MOFs na síntese de Fischer-Tropsch, permitindo avaliar seu desempenho em diferentes aplicações catalíticas. As conclusões detalhadas dessas análises serão apresentadas a seguir, destacando as contribuições e os *insights* proporcionados por este trabalho para o avanço da pesquisa em catálise e materiais.

MOFs mono e bimetálicas foram sintetizadas com sucesso via método solvotérmico e, posteriormente, pirolisadas. Ambos os materiais, MOFs e produtos de pirólise, foram caracterizados e testados como catalisadores heterogêneos para a produção de hidrogênio. Os resultados obtidos sugerem que os materiais preparados apresentam alta atividade para a reação de desidrogenação de NaBH_4 . Além disso, os mesmos resultados serão usados em um estudo para avaliação da redutibilidade dos catalisadores.

Análises de difração de raios-X pelo método do pó foram realizadas para determinar a composição de fases cristalinas das amostras produzidas. Nos difratogramas de raios-X das MOFs foram identificados apenas um conjunto de picos de difração relacionados a estrutura da MOF MIL-100, independentemente dos teores de Fe e Co presentes. Nestes difratogramas observou-se um significativo alargamento dos picos de difração, sugerindo pequenos tamanhos de cristalito. Já os difratogramas das amostras pirolisadas indicam baixa cristalinidade das fases presentes, caracterizada pela presença de uma banda larga, que se estende por quase toda a faixa de ângulo (2θ) analisada, e uma alta relação sinal/ruído. Além disso, os picos de difração observados, relacionados aos óxidos de ferro e cobalto, apresentam baixa intensidade.

A morfologia dos pós obtidos foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias obtidas para as MOFs evidenciam a formação de aglomerados moles formados por partículas submicrométricas nas amostras com maior teor de cobalto e nanométricas na amostra com menor teor. Por outro lado, na amostra contendo apenas ferro foram observados aglomerados duros de tamanho micrométrico. Assim, constatou-se uma estreita relação entre a composição das

MOFs e a suas características morfológicas. Já os produtos de pirólise apresentaram morfologia muito similar, sem evidência clara do efeito da composição.

A quantificação das espécies ativas, teor de metais nas amostras, foi feita a partir de análises de ICP-OES. Os resultados estão em bom acordo com os valores teóricos esperados para as amostras contendo cobalto. Entretanto, os teores de metais determinados para as amostras contendo apenas ferro, MOF e produto de pirólise, foram significativamente mais baixos que o esperado. Essa diferença pode estar relacionada a dificuldade de quantificação de ferro por esta técnica, sendo necessários ensaios adicionais para a confirmação dos resultados obtidos. As amostras com mais alto teor de cobalto apresentaram maior atividade catalítica para a desidrogenação do NaBH_4 . Entretanto, a baixa atividade demonstrada pela amostra FB, que contém apenas ferro, pode ser uma consequência do baixo teor deste metal, caso os dados de ICP-OES sejam confirmados.

De maneira geral, ambos os tipos de materiais obtidos apresentaram alta atividade para a reação de desidrogenação de borohidretos, constatando-se que a composição desempenha um papel importante sobre as propriedades catalíticas. Esta reação é particularmente valiosa para nosso trabalho pois evidencia uma alternativa de aplicação para os materiais produzidos em sistemas de armazenamento químico de hidrogênio, mais especificamente em sua recuperação. Além disso, a desidrogenação do NaBH_4 também pode ser usada como uma ferramenta valiosa para o estudo de redutibilidade dos catalisadores produzidos.

Em conclusão aos estudos das duas MOFs aplicadas na síntese de Fischer-Tropsch (FTS), revelaram que ambas representam um caminho promissor para o desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes à base de Co e/ou Fe. Essas estruturas mostraram-se viáveis para a produção desses catalisadores, resultando em resultados impressionantes. Independentemente da área superficial e porosidade, ambos os catalisadores apresentaram conversão de CO semelhante. Além disso, demonstraram alta estabilidade térmica e elevados teores de ferro e cobalto, indicando o sucesso do método de preparação quantificados por ICP-OES, FRX-ED e XPS. A dispersão da fase metálica e sua incorporação na estrutura porosa das MOFs contribuíram para uma maior atividade e estabilidade, sem sinais de desativação observados após 48 e 60 horas de reação.

A hidrogenação de CO em catalisadores MOF de cobalto e MOF bimetálica de cobalto/ferro produz produtos de hidrocarbonetos de alto valor e comercialmente

desejáveis. Observamos vantagens no processo ao incorporar o ferro ao material para síntese de FT em comparação ao catalisador contendo apenas cobalto, pois produz um produto de maior valor agregado e que pode ser facilmente aprimorado. A principal desvantagem é a geração de uma proporção relativamente alta de metano, principalmente a partir de CB a 300°C, como esperado. Este problema pode ser mitigado reduzindo a temperatura nos casos em que a MOF incorpora exclusivamente cobalto como metal.

Alternativamente, como demonstrado, a eficiência pode ser melhorada pela introdução de ferro como segundo metal. Mantendo a temperatura constante a 300°C, testamos o catalisador e não observamos atividade catalítica significativa a 200°C e 250°C. Essa diferença pode ser atribuída às interações mais complexas entre os metais cobalto e ferro na MOF bimetalica, exigindo uma temperatura mais elevada para ativar efetivamente os sítios catalíticos. Nas temperaturas de 200°C e 250°C, mesmo após 12 horas de reação em cada uma delas, não foram observados resultados significativos. Portanto, os resultados apresentados foram obtidos a uma temperatura de 300°C, com um tempo de residência de 48 horas (TOS = 48h).

REFERÊNCIAS

- Abdelhamid, Hani Nasser. 2020. "UiO-66 as a catalyst for hydrogen production: Via the hydrolysis of sodium borohydride". *Dalton Transactions* 49(31).
- . 2021. "A review on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride". *International Journal of Hydrogen Energy* 46(1): 726–65.
- Abednatanzi, Sara et al. 2019. "Mixed-metal metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews* 48(9).
- Adesina, Adesoji A. 1996. "Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: Travails and triumphs". *Applied Catalysis A: General* 138(2).
- Adhikari, Abhijit Krishna, e Kuen Song Lin. 2014. "Synthesis, fine structural characterization, and CO₂ adsorption capacity of metal organic frameworks-74". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14(4).
- Ail, Snehash Shivananda, e S. Dasappa. 2016. "Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis - Technology review and current scenario". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58.
- Alaide de Oliveira, Maria et al. 2023. "M-BDC (M = Co and/ or Fe) MOFs as effective catalysts for hydrogen generation via hydrolysis of sodium borohydride". *Applied Surface Science* 628: 157361.
- Amendola, Steven C. et al. 2000. "An ultrasafe hydrogen generator: Aqueous, alkaline borohydride solutions and Ru catalyst". *Journal of Power Sources* 85(2).
- Artyushkova, Kateryna, Stephen Levendosky, Plamen Atanassov, e Julia Fulghum. 2007. "XPS Structural studies of nano-composite non-platinum electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells". *Topics in Catalysis* 46(3–4).
- Aziz, M. A.A. et al. 2014. "Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation". *Applied Catalysis B: Environmental* 147.
- Barbato, Lucia et al. 2014. "Trading Renewable Energy by using CO₂: An Effective Option to Mitigate Climate Change and Increase the use of Renewable Energy Sources". *Energy Technology* 2(5).
- Barros, Bráulio Silva, Otávio José de Lima Neto, Allana Christina de Oliveira Frós, e Joanna Kulesza. 2018. "Metal-Organic Framework Nanocrystals". *ChemistrySelect* 3(26).
- Bechara, Rafah, David Balloy, e Dominique Vanhove. 2001. "Catalytic properties of Co/Al₂O₃ system for hydrocarbon synthesis". *Applied Catalysis A: General* 207(1–2): 343–53.
- Bernskoetter, Wesley H., e Nilay Hazari. 2018. "Hydrogenation and dehydrogenation reactions catalyzed by iron pincer compounds". In *Pincer Compounds: Chemistry and Applications*,.

- Bhadra, Biswa Nath, e Sung Hwa Jung. 2018. "Well-dispersed Ni or MnO nanoparticles on mesoporous carbons: preparation via carbonization of bimetallic MOF-74s for highly reactive redox catalysts". *Nanoscale* 10(31).
- Borg, Øyvind et al. 2008. "Fischer-Tropsch synthesis: Cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution". *Journal of Catalysis* 259(2).
- Boudart, M. 1995. "Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis". *Chemical Reviews* 95(3): 661–66.
- Boyaci San, Fatma Gül et al. 2014. "Evaluation of operating conditions on DBFC (direct borohydride fuel cell) performance with PtRu anode catalyst by response surface method". *Energy* 71.
- Branton, P. J. et al. 1996. "Physisorption of nitrogen by mesoporous modified kanemite". *Langmuir* 12(2).
- Brown, Herbert C., Edward J. Mead, e B. C. Subba Rao. 1955. "A Study of Solvents for Sodium Borohydride and the Effect of Solvent and the Metal Ion on Borohydride Reductions". *Journal of the American Chemical Society* 77(23).
- Budzianowski, Wojciech M. 2016. "A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 54.
- Bulavchenko, Olga A., e Zakhar S. Vinokurov. 2023. "In Situ X-ray Diffraction as a Basic Tool to Study Oxide and Metal Oxide Catalysts". *Catalysts* 13(11): 1421.
- Burstein, G.T. 1992. "Iron oxides in the laboratory, preparation and characterization". *Corrosion Science* 33(7).
- Chaikittisilp, Watcharop, Katsuhiko Ariga, e Yusuke Yamauchi. 2013. "A new family of carbon materials: Synthesis of MOF-derived nanoporous carbons and their promising applications". *Journal of Materials Chemistry A* 1(1).
- Chen, Bo et al. 2018. "Cobalt nanoparticles supported on magnetic core-shell structured carbon as a highly efficient catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis". *International Journal of Hydrogen Energy* 43(19): 9296–9306.
- Chen, Dezhi et al. 2017. "Heterogeneous Fenton-like catalysis of Fe-MOF derived magnetic carbon nanocomposites for degradation of 4-nitrophenol". *RSC Advances* 7(77).
- Chen, Wen Yao et al. 2014. "Mechanistic insight into size-dependent activity and durability in Pt/CNT catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane". *Journal of the American Chemical Society* 136(48).
- Chen, Yu Zhen, Rui Zhang, Long Jiao, e Hai Long Jiang. 2018. "Metal–organic framework-derived porous materials for catalysis". *Coordination Chemistry Reviews* 362: 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.02.008>.

- Cheng, Kang et al. 2015. "Pore size effects in higher temperature Fischer-Tropsch synthesis over supported iron catalysts". *Journal of Catalysis* 328: 139–50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.12.007>.
- Cho, Byung Tae et al. 2006. "Solvent-free reduction of aldehydes and ketones using solid acid-activated sodium borohydride". *Tetrahedron* 62(34).
- Choi, Bonnie et al. 2018. "Two-Dimensional Hierarchical Semiconductor with Addressable Surfaces". *Journal of the American Chemical Society* 140(30).
- Ciobîcă, I. M. et al. 2002. "Mechanisms for chain growth in Fischer-Tropsch synthesis over Ru(0001)". *Journal of Catalysis* 212(2).
- Cullity, Be De. 1978. Addison-Wesley Publishing Company *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. SECOND EDI.
- Czaja, Alexander U., Natalia Trukhan, e Ulrich Müller. 2009. "Industrial applications of metal-organic frameworks". *Chemical Society Reviews* 38(5): 1284–93.
- Dalpozzo, Renato. 2015. "Magnetic nanoparticle supports for asymmetric catalysts". *Green Chemistry* 17(7).
- Dantas Ramos, André Luis, Stefania Tanase, e Gadi Rothenberg. 2014. "Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise". *Química Nova* 37(1): 123–33. http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422014000100021&lng=en&nrm=iso&tlng=pt (28 de março de 2021).
- Davis, Burtron H. 2001. "Fischer-Tropsch synthesis: Current mechanism and futuristic needs". *Fuel Processing Technology* 71(1–3).
- DELANNAY, F. 1984. *Characterization of heterogeneous catalysts*. Marcel Dek. New York.
- Demirci, U. B. et al. 2010. "Sodium borohydride hydrolysis as hydrogen generator: Issues, state of the art and applicability upstream from a fuel cell". *Fuel Cells* 10(3).
- Deng, Hexiang et al. 2010. "Multiple functional groups of varying ratios in metal-organic frameworks". *Science* 327(5967).
- Ding, Mingyue et al. 2008. "Effect of reduction pressure on precipitated potassium promoted iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis". *Applied Catalysis A: General* 345(2).
- Dovì, Vincenzo Giorgio, Ferenc Friedler, Donald Huisingh, e Jiří Jaromír Klemeš. 2009. "Cleaner energy for sustainable future". *Journal of Cleaner Production* 17(10).
- Dry, M. E. 1982. "Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis". *Journal of Molecular Catalysis* 17(2–3).
- Dry, Mark E. 1996. "Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process". *Applied Catalysis A: General* 138(2): 319–44.

- . 2002a. “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”. In *Catalysis Today*,.
- . 2002b. “The Fischer-Tropsch process: 1950-2000”. In *Catalysis Today*,.
- . 2004. “Present and future applications of the Fischer-Tropsch process”. *Applied Catalysis A: General* 276(1–2).
- Eran, Tugce N. et al. 2022. “Metallosilicates as an iron support to catalyze Fischer-Tropsch synthesis”. *Catalysis Today* 404.
- Espinoza, R. L., A. P. Steynberg, B. Jager, e A. C. Vosloo. 1999. “Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective”. *Applied Catalysis A: General* 186(1–2).
- Farkaš, Barbara, Umberto Terranova, e Nora H. De Leeuw. 2020. “Binding modes of carboxylic acids on cobalt nanoparticles”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 22(3).
- Feng, Kun et al. 2016. “Cu_xCo_{1-x}O Nanoparticles on Graphene Oxide as A Synergistic Catalyst for High-Efficiency Hydrolysis of Ammonia-Borane”. *Angewandte Chemie - International Edition* 55(39): 11950–54.
- Feng, Xiaoxiao, Menghao Qin, Shuqing Cui, e Carsten Rode. 2018. “Metal-organic framework MIL-100(Fe) as a novel moisture buffer material for energy-efficient indoor humidity control”. *Building and Environment* 145.
- Fernandes, Fabiano A.N., e Ulisses M. Teles. 2007. “Modeling and optimization of Fischer-Tropsch products hydrocracking”. *Fuel Processing Technology* 88(2).
- Feyzi, Mostafa, Mohammad Mehdi Khodaei, e Jahangir Shahmoradi. 2012. “Effect of preparation and operation conditions on the catalytic performance of cobalt-based catalysts for light olefins production”. *Fuel Processing Technology* 93(1): 90–98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.09.021>.
- Fispq. 2011. *BORO HIDRETO DE SÓDIO FISPQ 019 Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico*. www.multichemie.com.br.———. 2020. “BOROHIDRETO DE SÓDIO”.
- . 2024. *PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E AMBIENTAIS*. chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://sites.ffclrp.usp.br/cipa/fispq/Boro-hidreto de sodio.pdf (28 de junho de 2024).
- Flory, Paul J. 1936. “Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers”. *Journal of the American Chemical Society* 58(10).
- FOGLER, H.S. 1999. *No Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. LTC. Rio de Janeiro.
- Förtsch, Dieter, Kyra Pabst, e Edwin Groß-Hardt. 2015. “The product distribution in Fischer-Tropsch synthesis: An extension of the ASF model to describe common deviations”. *Chemical Engineering Science* 138.

- Galaço, Ayla, Juliana Lima, e Osvaldo Serra. 2018. "OS LANTANÍDEOS NAS REDES METALORGÂNICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS POROSOS". *Química Nova*.
- Galli, S. et al. 2010. "Development of a compact hydrogen generator from sodium borohydride". *International Journal of Hydrogen Energy* 35(14).
- Ganesh, Ibram. 2014. "Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review)". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31.
- Gao, Jiajian et al. 2012. "A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas". *RSC Advances* 2(6).
- Gao, Wen Yang, Matthew Chrzanowski, e Shengqian Ma. 2014. "Metal-metalloporphyrin frameworks: A resurging class of functional materials". *Chemical Society Reviews* 43(16).
- Gassner, Franz, Eckhard Dinjus, Helmar Görls, e Walter Leitner. 1996. "CO₂ activation. 7. Formation of the catalytically active intermediate in the hydrogenation of carbon dioxide to formic acid using the $[(\text{COD})\text{Rh}(\mu\text{-H})_4]/\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ catalyst: First direct observation of hydride migration from rhodium to coordinated 1,5-cyclooctadiene". *Organometallics* 15(8).
- Geng, Nannan et al. 2021. "Insights into the novel application of Fe-MOFs in ultrasound-assisted heterogeneous Fenton system: Efficiency, kinetics and mechanism". *Ultrasonics Sonochemistry* 72.
- Ghodke, N. P., S. Rayaprol, S. V. Bhoraskar, e V. L. Mathe. 2020. "Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles". *International Journal of Hydrogen Energy* 45(33).
- Gorimbo, Joshua, Adolph Muleja, Xinying Liu, e Diane Hildebrandt. 2018. "Fischer–Tropsch synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and catalyst speciation". *International Journal of Industrial Chemistry* 9(4).
- Guo, Lisheng, Jian Sun, Qingjie Ge, e Noritatsu Tsubaki. 2018. "Recent advances in direct catalytic hydrogenation of carbon dioxide to valuable C₂+ hydrocarbons". *Journal of Materials Chemistry A* 6(46): 23244–62.
- Hamelinck, Carlo N., André P.C. Faaij, Herman den Uil, e Harold Boerrigter. 2004. "Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential". *Energy* 29(11).
- Hashem, Zeinab, Laila Abdel-Rahman, Santiago Gómez-Ruiz, e Hany Abdelhamid. 2023. "NaBH₄ Hydrolysis for Hydrogen Generation over Metal-Organic Frameworks (Cu-BTC)". *Sohag Journal of Sciences* 8(3).
- Herranz, Tirma et al. 2006. "Genesis of iron carbides and their role in the synthesis of

- hydrocarbons from synthesis gas". *Journal of Catalysis* 243(1).
- Horcajada, Patricia et al. 2007. "Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores". *Chemical Communications* 100(27): 2820–22.
- Huynh, Keith et al. 2013. "Indirect hydrolysis of sodium borohydride: Isolation and crystallographic characterization of methanolysis and hydrolysis by-products". *International Journal of Hydrogen Energy* 38(14).
- IEA. 2019. 6 International Energy Agency *The Future of Hydrogen for G20. Seizing today's opportunities*.
- Iglesia, Enrique. 1997. "Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts". *Applied Catalysis A: General* 161(1–2).
- Iglesia, Enrique, Stuart L. Soled, e Rocco A. Fiato. 1992. "Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity". *Journal of Catalysis* 137(1).
- Izgi, M. S., O. Baytar, Şahin, e S. Horoz. 2019. "Studies on catalytic behavior of co–cr–b/al₂ o₃ in hydrogen generation by hydrolysis of nabh₄". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 14(4).
- Jeong, S. U. et al. 2005. "A study on hydrogen generation from NaBH₄ solution using the high-performance Co-B catalyst". *Journal of Power Sources* 144(1).
- Jiang, Li-Xue, Xiao-Na Li, e Sheng-Gui He. 2020. "Metal-Dependent Selectivity on the Reactions of Carbon Dioxide with Diatomic Hydride Anions MH – (M = Co, Ni, and Cu)". *The Journal of Physical Chemistry C* 124(11): 5928–33.
- Johnson, Byron G., Calvin H. Bartholomew, e D. Wayne Goodman. 1991. "The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt". *Journal of Catalysis* 128(1): 231–47.
- Jones, Valiant K., Loren R. Neubauer, e Calvin H. Bartholomew. 1986. "Effects of crystallite size and support on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of Fe/carbon". *Journal of Physical Chemistry* 90(20).
- Kandalkar, S. G., D. S. Dhawale, Chang Koo Kim, e C. D. Lokhande. 2010. "Chemical synthesis of cobalt oxide thin film electrode for supercapacitor application". *Synthetic Metals* 160(11–12).
- Kantürk, Aysel, e Sabriye Pişkin. 2007. "Innovation in sodium borohydride production process from borosilicate glass with sodium under hydrogen atmosphere: 'high pressure process'". *International Journal of Hydrogen Energy* 32(16).
- Kassem, Ahlam Azzam, Hani Nasser Abdelhamid, Dina M. Fouad, e Said A. Ibrahim. 2019. "Metal-organic frameworks (MOFs) and MOFs-derived CuO@C for hydrogen generation from sodium borohydride". *International Journal of Hydrogen Energy* 44(59): 31230–38.

- Kaur, Aarshdeep, Dasaraju Gangacharyulu, e Pramod K. Bajpai. 2019. "Kinetic studies of hydrolysis reaction of NaBH₄ with γ -Al₂O₃ nanoparticles as catalyst promoter and CoCl₂ as catalyst". *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 36(2).
- Kavalov, B, e S D Peteves. *STATUS AND PERSPECTIVES OF BIOMASS-TO-LIQUID FUELS IN THE EUROPEAN UNION*. <http://europa.eu.int/> (16 de dezembro de 2020).
- Khatoon, Umme Thahira, Aditya Velidandi, e G. V.S. Nageswara Rao. 2023. "Sodium borohydride mediated synthesis of nano-sized silver particles: Their characterization, anti-microbial and cytotoxicity studies". *Materials Chemistry and Physics* 294.
- Khodakov, Andrei Y. 2009. "Fischer-Tropsch synthesis: Relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance". *Catalysis Today* 144(3–4).
- Kim, Geo Jong, e Hyun Tae Hwang. 2021. "Thermal hydrolysis of solid-state sodium borohydride for noncatalytic hydrogen generation". *Chemical Engineering Journal* 424.
- Kim, Jin Ho et al. 2004. "Production of hydrogen from sodium borohydride in alkaline solution: Development of catalyst with high performance". *International Journal of Hydrogen Energy* 29(3).
- Kitagawa, Susumu. 2017. "Future porous materials". *Accounts of Chemical Research* 50(3).
- de Klerk, Arno. 2008. "Hydroprocessing peculiarities of Fischer-Tropsch syncrude". *Catalysis Today* 130(2–4).
- Klug, Harold P, e Leroy E Alexander. 1955. *8 Acta Crystallographica X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials by H. P. Klug and L. E. Alexander*.
- Ko, Youngdon et al. 2022. "Selective Borohydride Oxidation Reaction on Nickel Catalyst with Anion and Cation Exchange Ionomer for High-Performance Direct Borohydride Fuel Cells". *Advanced Energy Materials* 12(16).
- van der Laan, Gerard P. 1999. University of Groningen *Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis*.
- Lai, Qiwen et al. 2015. "Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Art". *ChemSusChem* 8(17).
- Lai, Qiwen, Damien Alligier, Kondo François Aguey-Zinsou, e Umit B. Demirci. 2019. "Hydrogen generation from a sodium borohydride-nickel core@shell structure under hydrolytic conditions". *Nanoscale Advances* 1(7): 2707–17. <https://pubs-rsc.org.ez16.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2019/na/c9na00037b> (25 de janeiro de 2021).
- Lee, Jeongyong et al. 2009. "Metal-organic framework materials as catalysts". *Chemical Society Reviews* 38(5).

- Lefebvre, Josianne et al. 2019. "Experimental methods in chemical engineering: X-ray photoelectron spectroscopy-XPS". *Canadian Journal of Chemical Engineering* 97(10).
- Lei, Wang, Huiming Jin, Jichen Gao, e Yuerong Chen. 2021. "Efficient hydrogen generation from the NaBH₄ hydrolysis by amorphous Co–Mo–B alloy supported on reduced graphene oxide". *Journal of Materials Research* 36(20).
- Li, Bingyun, Yuhua Duan, David Luebke, e Bryan Morreale. 2013. "Advances in CO₂ capture technology: A patent review". *Applied Energy* 102: 1439–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.009>.
- Li, Yinle et al. 2018. "MOF-derived Mn doped porous CoP nanosheets as efficient and stable bifunctional electrocatalysts for water splitting". *Dalton Transactions* 47(41).
- Liu, B. H., e Z. P. Li. 2009. "A review: Hydrogen generation from borohydride hydrolysis reaction". *Journal of Power Sources* 187(2).
- Liu, Bin Hong, Zhou Peng Li, e S. Suda. 2006. "Nickel- and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride". *Journal of Alloys and Compounds* 415(1–2).
- Liu, Jinxuan et al. 2012. "A novel series of isoreticular metal organic frameworks: Realizing metastable structures by liquid phase epitaxy". *Scientific Reports* 2.
- Liu, Sui Jun, Song De Han, Ze Chang, e Xian He Bu. 2016. "Cluster- and chain-based magnetic MOFs derived from 3d metal ions and 1,3,5-benzenetricarboxylate". *New Journal of Chemistry* 40(3).
- Liu, Xiaohao, Xiaohong Li, Yoshifumi Suehiro, e Kaoru Fujimoto. 2007. "Elucidation of reaction network and effective control of carbon number distribution in the three phase Fischer-Tropsch synthesis". *Applied Catalysis A: General* 333(2).
- Liu, Yu et al. 2012. "One-pot synthesis of two pillar-layer frameworks: Coordination polymorphs deriving from different linking modes of 1,3,5-benzenetricarboxylate". *CrystEngComm* 14(6).
- Liu, Yuanjun et al. 2020. "FeCo-based hybrid MOF derived active species for effective oxygen evolution". *Progress in Natural Science: Materials International* 30(2).
- Liu, Zhaolin et al. 2008. "Pt and Ru dispersed on LiCoO₂ for hydrogen generation from sodium borohydride solutions". *Journal of Power Sources* 176(1).
- Lou, A., e P. Somasundaran. 1997. "Introduction to surface chemistry and catalysis". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 127(1–3).
- Mahalakshmi, G., e V. Balachandran. 2014. "FT-IR and FT-Raman spectra, normal coordinate analysis and ab initio computations of Trimesic acid". *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 124.

- Mahmoodi, Niyaz Mohammad et al. 2018. "Metal-organic framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, detailed photocatalytic dye degradation ability in colored textile wastewater and recycling". *Materials Research Bulletin* 100.
- Maitlis, Peter M., e Arno de Klerk. 2013. Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*.
- Manna, Joydev, Binayak Roy, Devendra Pareek, e Pratibha Sharma. 2017. "Hydrogen generation from NaBH₄ hydrolysis using Co-B/AlPO₄ and Co-B/bentonite catalysts". *Catalysis, Structure and Reactivity* 3(4).
- Mao, Jianfeng, e Duncan H. Gregory. 2015. "Recent advances in the use of sodium borohydride as a solid state hydrogen store". *Energies* 8(1).
- Martínez, Agustín, e Gonzalo Prieto. 2007. "Breaking the dispersion-reducibility dependence in oxide-supported cobalt nanoparticles". *Journal of Catalysis* 245(2).
- Martínez, David, Majid Motevalli, e Michael Watkinson. 2010. "Is there really a diagnostically useful relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies in metal carboxylate complexes and their coordination mode?" *Dalton Transactions* 39(2).
- Meiri, Nora, Roman Radus, e Moti Herskowitz. 2017. "Simulation of novel process of CO₂ conversion to liquid fuels". *Journal of CO₂ Utilization* 17.
- Mekhilef, S., R. Saidur, e A. Safari. 2012. "Comparative study of different fuel cell technologies". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(1).
- Mello, Mariele Iara Soares. 2017. *UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA*. Natal.
- Meng, Yubo, Yuchun Huang, Gailing Huang, e Yingpan Song. 2023. "TPN-COF@Fe-MIL-100 composite used as an electrochemical aptasensor for detection of trace tetracycline residues". *RSC Advances* 13(40).
- Mitov, Mario, Rashko Rashkov, Nikolay Atanassov, e Andreas Zielonka. 2007. "Effects of nickel foam dimensions on catalytic activity of supported Co-Mn-B nanocomposites for hydrogen generation from stabilized borohydride solutions". In *Journal of Materials Science*,.
- Morales, Fernando, e Bert M. Weckhuysen. 2007. "Promotion Effects in Co-Based Fischer—Tropsch Catalysis". *ChemInform* 38(2).
- Muir, Sean S., e Xiangdong Yao. 2011. "Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems". *International Journal of Hydrogen Energy* 36(10).
- Murugesan, Sankaran, e Vaidyanathan (Ravi) Subramanian. 2009. "Effects of acid accelerators on hydrogen generation from solid sodium borohydride using small scale

- devices". *Journal of Power Sources* 187(1).
- Netskina, O. V. et al. 2020. "Hydrogen storage systems based on solid-state NaBH₄/Co composite: Effect of catalyst precursor on hydrogen generation rate". *Renewable Energy* 151.
- Niu, Hongyun et al. 2016. "MOF derived porous carbon supported Cu/Cu₂O composite as high performance non-noble catalyst". *Microporous and Mesoporous Materials* 219.
- O'Keeffe, Michael, e Omar M. Yaghi. 2012. "Deconstructing the crystal structures of metal-organic frameworks and related materials into their underlying nets". *Chemical Reviews* 112(2).
- Oar-Arteta, Lide et al. 2017. "Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials". *Materials Chemistry Frontiers* 1(9).
- Ocon, Joey D. et al. 2013. "Ultrafast and stable hydrogen generation from sodium borohydride in methanol and water over Fe-B nanoparticles". *Journal of Power Sources* 243.
- Oh, Se Kwon et al. 2019. "Cobalt-iron-phosphorus catalysts for efficient hydrogen generation from hydrolysis of ammonia borane solution". *Journal of Alloys and Compounds* 806: 643–49.
- Oliveira, Nara Andréa de. 2008. "Síntese e caracterização de catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa altamente ordenada para hidrogenação de óleos vegetais". Universidade de São Paulo.
- LE PAGE, J. F. 1978. *Catalyse de contact – conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels*. Technip. Paris.
- Park, Joon Hyun et al. 2008. "Investigation of metal alloy catalyst for hydrogen release from sodium borohydride for polymer electrolyte membrane fuel cell application". *International Journal of Hydrogen Energy* 33(7).
- Patel, N., R. Fernandes, e A. Miotello. 2009. "Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study". *Journal of Power Sources* 188(2): 411–20.
- Pellegrini, Laura A., Giorgio Soave, Simone Gamba, e Stefano Langè. 2011. "Economic analysis of a combined energy-methanol production plant". *Applied Energy* 88(12).
- Peña-Alonso, R. et al. 2007. "A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells". *Journal of Power Sources* 165(1).
- Peng, Ling et al. 2017. "Oxidation of benzyl alcohol over metal organic frameworks M-BTC (M = Co, Cu, Fe)". *New Journal of Chemistry* 41(8): 2891–94.
- Periasamy, Mariappan, e Muniappan Thirumalaikumar. 2000. "Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis".

Journal of Organometallic Chemistry 609(1–2).

- Pichler, H., e H. Schulz. 1970. “Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂”. *Chemie Ingenieur Technik* 42(18).
- Pirola, Carlo, Federico Galli, e Gregory S. Patience. 2018. “Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction—TPR”. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 96(11).
- Podder, Amit Kumer et al. 2021. “Control Strategies of Different Hybrid Energy Storage Systems for Electric Vehicles Applications”. *IEEE Access* 9.
- PONCELET, G., P., GRANGE, e P.A. JACOB. 2010. “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium”. *Studies in Surface Science and Catalysis* 175.
- Qian, Yongteng, Fangfang Zhang, Dae Joon Kang, e Huan Pang. 2023. “A Review of Metal–Organic Framework-Based Compounds for Environmental Applications”. *Energy and Environmental Materials* 6(3).
- Qiu, Shilun, Ming Xue, e Guangshan Zhu. 2014. “Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application”. *Chemical Society Reviews* 43(16).
- Raptopoulou, Catherine P. 2021. “Metal-organic frameworks: Synthetic methods and potential applications”. *Materials* 14(2).
- Rashed, Ahmed E. et al. 2022. “Fe Nanoparticle Size Control of the Fe-MOF-Derived Catalyst Using a Solvothermal Method: Effect on FTS Activity and Olefin Production”. *ACS Omega* 7(10).
- Razali, Nurul Aini Mohamed, Keat Teong Lee, Subhash Bhatia, e Abdul Rahman Mohamed. 2012. “Heterogeneous catalysts for production of chemicals using carbon dioxide as raw material: A review”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16(7).
- Rezaiyan, John, e Nicholas P. Cheremisinoff. 2005. Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists *Gasification technologies: A primer for engineers and scientists*.
- Riedel, T., G. Schaub, K. W. Jun, e K. W. Lee. 2001. “Kinetics of CO₂ hydrogenation on a K-promoted Fe catalyst”. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 40(5).
- Rivarolo, M. et al. 2018. “Thermo-economic analysis of a hydrogen production system by sodium borohydride (NaBH₄)”. *International Journal of Hydrogen Energy* 43(3).
- Rivarolo, M., A. Cuneo, A. Traverso, e A. F. Massardo. 2016. “Design optimisation of smart poly-generation energy districts through a model based approach”. *Applied Thermal Engineering* 99.
- Roth GmbH, Carl. 2015. *SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa*. www.carlroth.de.

- Rouquerol, Jean et al. 2013. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition*.
- Rowsell, Jesse L.C., e Omar M. Yaghi. 2004. "Metal-organic frameworks: A new class of porous materials". *Microporous and Mesoporous Materials* 73(1–2).
- Saeidi, Samrand, Nor Aishah Saidina Amin, e Mohammad Reza Rahimpour. 2014. "Hydrogenation of CO₂ to value-added products - A review and potential future developments". *Journal of CO₂ Utilization* 5: 66–81. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.005>.
- Şahin, Ömer, Dilek Kılınç, e Cafer Saka. 2016. "Bimetallic Co–Ni based complex catalyst for hydrogen production by catalytic hydrolysis of sodium borohydride with an alternative approach". *Journal of the Energy Institute* 89(4).
- Saka, C. et al. 2015. "Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis with a Cu-based catalyst: A kinetic study". *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 37(9).
- Salmi, Tapio, e Vincenzo Russo. 2019. "Reaction engineering approach to the synthesis of sodium borohydride". *Chemical Engineering Science* 199.
- Van Santen, R. A. et al. 2013. "Mechanism and microkinetics of the Fischer-Tropsch reaction". *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(40).
- SATTERFIELD, C.N. 1991. *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*. 2. ed. McG. Nova York.
- Scherrer, P. 1918. "Bestimmung der Gröss Kolloidteilchen Mittels Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen," Vol. 2, 1918, pp. 98-100". *Mathematisch-Physikalische Klasse* 2.
- SCHERTMANN, U. E CORNELL, R. M. 2000. *Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization*.
- Schlesinger, H. I. et al. 1953. "Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen". *Journal of the American Chemical Society* 75(1).
- Schubert, David M. 2002. "Boron Hydrides, Heteroboranes, and their Metalla Derivatives". In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*,.
- Sing, K. S.W. et al. 1985. "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity". *Pure and Applied Chemistry* 57(4).
- Singh, Ashish Kumar, e Qiang Xu. 2013. "Synergistic Catalysis over Bimetallic Alloy Nanoparticles". *ChemCatChem* 5(3).

- Skoog, A.D, e J.F Holler. 2001. "Principios de analise instrumental". *Porto Alegre:Bookman* 5.
- Song, Juan Juan et al. 2021. "Hollow porous nanocuboids cobalt-based metal–organic frameworks with coordination defects as anode for enhanced lithium storage". *Journal of Materials Science* 56(30).
- Souza, Roberto José. 2010. "Síntese de Fischer-Tropsch usando catalisadores do tipo perovskitas $\text{La}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3\pm\delta}$ ". Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- Spath, P. L., e D. C. Dayton. 2003. "Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas". *National Renewable Energy Laboratory* (December).
- Srinivasan, Priya D., Bhagyesh S. Patil, Hongda Zhu, e Juan J. Bravo-Suárez. 2019. "Application of modulation excitation-phase sensitive detection-DRIFTS for: In situ /operando characterization of heterogeneous catalysts". *Reaction Chemistry and Engineering* 4(5).
- Starink, M. J. 2018. "Analysis of hydrogen desorption from linear heating experiments: Accuracy of activation energy determinations". *International Journal of Hydrogen Energy* 43(13).
- Steenhaut, Timothy, Sophie Hermans, e Yaroslav Filinchuk. 2020. "Green synthesis of a large series of bimetallic MIL-100(Fe,M) MOFs". *New Journal of Chemistry* 44(10).
- Steingruber, Elmar. 2004. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Indigo and Indigo Colorants". In *Wiley*.
- Steynberg, A. P., R. L. Espinoza, B. Jager, e A. C. Vosloo. 1999. "High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice". *Applied Catalysis A: General* 186(1–2).
- Sun, Daolai, Yasuhiro Yamada, e Satoshi Sato. 2015. "Efficient production of propylene in the catalytic conversion of glycerol". *Applied Catalysis B: Environmental* 174–175.
- Sun, Qiao et al. 2017. "Synthesis of Fe/M (M = Mn, Co, Ni) bimetallic metal organic frameworks and their catalytic activity for phenol degradation under mild conditions". *Inorganic Chemistry Frontiers* 4(1): 144–53.
- Tamboli, Ashif H., Amol R. Jadhav, Wook Jin Chung, e Hern Kim. 2015. "Structurally modified cerium doped hydrotalcite-like precursor as efficient catalysts for hydrogen production from sodium borohydride hydrolysis". *Energy* 93.
- Tavasoli, Ahmad, Reza M.Malek Abbaslou, Mariane Trepanier, e Ajay K. Dalai. 2008. "Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor". *Applied Catalysis A: General* 345(2).
- Thommes, Matthias et al. 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).
- Torres Galvis, Hirsra M., Johannes H. Bitter, Thomas Davidian, et al. 2012. "Iron particle size effects for direct production of lower olefins from synthesis gas". *Journal of the American Chemical Society* 134(39).
- Torres Galvis, Hirsra M., Johannes H. Bitter, Chaitanya B. Khare, et al. 2012. "Supported iron nanoparticles as catalysts for sustainable production of lower olefins". *Science* 335(6070).
- Vannice, M. A. 1977. "The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂ CO mixtures over the Group VIII metals. V. The catalytic behavior of silica-supported metals". *Journal of Catalysis* 50(2).
- Vayssieres, L., N. Beermann, S. E. Lindquist, e A. Hagfeldt. 2001. "Controlled aqueous chemical growth of oriented three-dimensional crystalline nanorod arrays: Application to iron(III) oxides". *Chemistry of Materials* 13(2).
- Védrine, Jacques C. 2015. "Acid-base characterization of heterogeneous catalysts: An up-to-date overview". *Research on Chemical Intermediates* 41(12).
- Vosloo, Anton C. 2001. "Fischer-Tropsch: A futuristic view". *Fuel Processing Technology* 71(1–3).
- Walker, Gordon N., Miriam Ann Moore, e Barbara N. Weaver. 1961. "Application of Sodium Borohydride Reduction to Synthesis of Substituted Aminopiperidines, Aminopiperazines, Aminopyridines, and Hydrazines". *Journal of Organic Chemistry* 26(8).
- Wan, Hui et al. 2015. "Encapsulation of Heteropolyanion-Based Ionic Liquid within the Metal-Organic Framework MIL-100(Fe) for Biodiesel Production". *ChemCatChem* 7(3): 441–49. <http://doi.wiley.com/10.1002/cctc.201402800> (21 de dezembro de 2020).
- Wang, Chao et al. 2012. "Rational development of ternary alloy electrocatalysts". *Journal of Physical Chemistry Letters* 3(12).
- Wang, Haixia et al. 2016. "Cobalt nanoparticles embedded in porous N-doped carbon as long-life catalysts for hydrolysis of ammonia borane". *Catalysis Science and Technology* 6(10).
- Wang, Hao et al. 2014. "Preparation, characterization and bifunctional catalytic properties of MOF(Fe/Co) catalyst for oxygen reduction/evolution reactions in alkaline electrolyte". *International Journal of Hydrogen Energy* 39(28): 16179–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.120>.
- Wang, Qian, Lei Wei, Maixia Ma, e Hongyan Liu. 2020. "Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride using Co₃O₄ hollow microspheres as high-efficient catalyst precursor synthesized by facile bio-template method". *Energy Sources, Part*

A: Recovery, Utilization and Environmental Effects.

- Wang, Xi, e Yingwei Li. 2016. "Nanoporous carbons derived from MOFs as metal-free catalysts for selective aerobic oxidations". *Journal of Materials Chemistry A* 4(14).
- Wang, Xiu Li et al. 2009. "Synthesis, structures and electrochemical properties of two novel metal-organic coordination complexes based on trimesic acid (H3BTC) and 2,5-bis(3-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (BPO)". *Solid State Sciences* 11(12): 2118–24. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.08.017>.
- Wang, Y. P. et al. 2010. "Ultrafine amorphous Co-Fe-B catalysts for the hydrolysis of NaBH₄ solution to generate hydrogen for PEMFC". *Fuel Cells* 10(1): 132–38.
- Wezendonk, Tim A. et al. 2016. "Elucidating the Nature of Fe Species during Pyrolysis of the Fe-BTC MOF into Highly Active and Stable Fischer-Tropsch Catalysts". *ACS Catalysis* 6(5): 3236–47.
- Wolf, Moritz, Nico Fischer, e Michael Claeys. 2020. "Water-induced deactivation of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts". *Nature Catalysis* 3(12).
- Xia, Z. T., e S. H. Chan. 2005. "Feasibility study of hydrogen generation from sodium borohydride solution for micro fuel cell applications". *Journal of Power Sources* 152(1–2).
- Xiaoding, Xu, e J. A. Moulijn. 1996. "Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products". *Energy and Fuels* 10(2).
- Xu, Fengyan et al. 2024. "A review of hydrogen production kinetics from the hydrolysis of NaBH₄ solution catalyzed by Co-based catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy* 50.
- Yang, Hongqun et al. 2008. "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review". *Journal of Environmental Sciences* 20(1): 14–27.
- Yang, Sihai et al. 2009. "Cation-induced kinetic trapping and enhanced hydrogen adsorption in a modulated anionic metal-organic framework". *Nature Chemistry* 1(6).
- Yuan, Shuai et al. 2018. "Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications". *Advanced Materials* 30(37).
- Yüksel Alpaydın, Ceren, Senem Karahan Gülbay, e C. Ozgur Colpan. 2019. "A review on the catalysts used for hydrogen production from ammonia borane". *International Journal of Hydrogen Energy* 45(5): 3414–34.
- Zanchetta, C., B. Patton, G. Guella, e A. Miotello. 2007. "An integrated apparatus for production and measurement of molecular hydrogen". *Measurement Science and Technology* 18(5).
- Zhang, Wang et al. 2016. "Synthesis of Bimetallic MOFs MIL-100(Fe-Mn) as an Efficient Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃". *Catalysis Letters* 146(10).

Zhao, Meiting et al. 2016. "Metal-organic frameworks as selectivity regulators for hydrogenation reactions". *Nature* 539(7627): 76–80.
<http://dx.doi.org/10.1038/nature19763>.

APÊNDICE A – DADOS COMPLEMENTARES DE CARACTERIZAÇÕES E AVALIAÇÃO CATALÍTICA

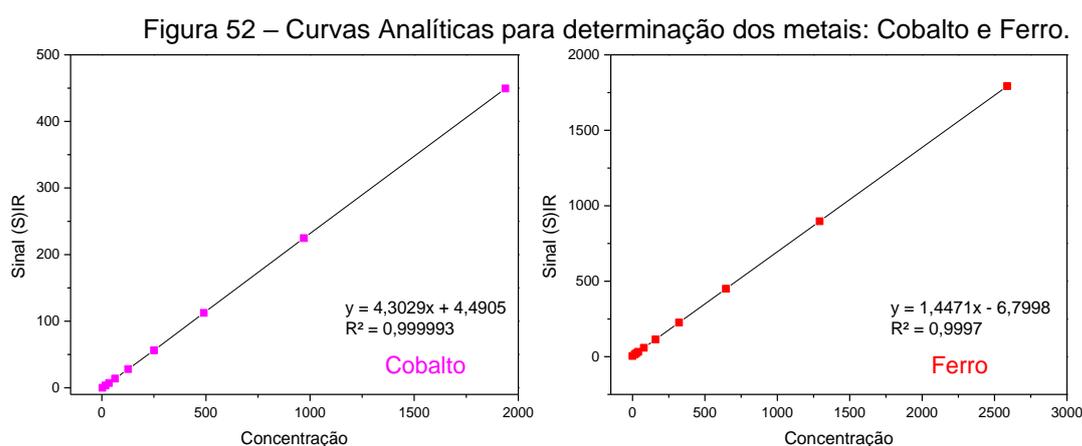
Figuras de mérito obtidas para determinação de metais nas MOFs por ICP-OES

Após a preparação dos padrões e soluções, foram realizados alguns ensaios de validação do método. Existem vários procedimentos distintos para a validação, para este trabalho, foram adotados os preceitos do DOQ-CGCRE-008_2016. Documento de Orientação sobre a Validação de Métodos Analíticos, da Coordenação Geral de Acreditação.

Neste procedimento, foram avaliados os parâmetros de: linearidade/faixa de trabalho/faixa linear de trabalho/sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação.

Determinação da Linearidade /Faixa de Trabalho/Faixa linear de trabalho/Sensibilidade

A linearidade e faixas foram verificadas no intervalo de concentração de interesse. Para este estudo foram utilizadas soluções padrões constituído por: Fe e Co, com faixa linear compreendida entre $3,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ – $2560 \mu\text{g.L}^{-1}$ preparadas em ácido nítrico 10%, para a construção das curvas analíticas, apresentadas na Figura 52. As leituras de cada solução foram realizadas em triplicata, sendo possível por meio da equação da reta determinar o coeficiente de determinação (R^2).



Fonte: O autor (2024).

As equações das retas para cada curva de calibração foram obtidas assim como o coeficiente de correlação (r) e o coeficiente de determinação (R^2). Esses dados encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23 – Coeficientes de regressão linear obtidos por ICP-OES.

Elemento Químico	Equação da reta	Coeficiente de Determinação (R²)
Cobalto	$y = 4,3029x - 4,4905$	0,999993
Ferro	$y = 1,4471x - 6,7998$	0,9997

Fonte: O autor (2024).

O coeficiente de correlação mede o grau de associação linear entre as variáveis. Os resultados obtidos apresentaram valores próximos de 1, mostrando uma ótima correlação entre as variáveis, além de mostrarem uma correlação linear, positiva e forte. O coeficiente de determinação avalia a qualidade da regressão. É importante notar que R² varia entre 0 e 1, e quanto mais próximo da unidade for o coeficiente de determinação, maior será a validade da regressão. O valor obtido para o R² nesse caso foi bastante elevado em ambas as regressões, indicando que as curvas se ajustaram bem ao tipo de amostra.

Além disso, em termos de desvio padrão relativo (DPR) todos os pontos das curvas apresentaram resultados satisfatórios uma vez que o critério de aceitação para aprovação é que o desvio padrão relativo entre níveis seja inferior a 5%, em conformidade com o estabelecido pelo DOQ-CGCRE-8_2011.

Limite de detecção e Limite de quantificação

Os limites de quantificação (LQ) e detecção (LD) foram calculados considerando-se a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. Para a determinação do limite de detecção (LD), foi considerada a concentração cujo sinal analítico obtido fosse três vezes maior que o sinal do ruído da linha de base, no tempo de retenção do composto de interesse. O LQ foi determinado através da Equação 25:

$$LQ = (DP \times 10) / a \quad (25)$$

Onde:

DP: Desvio Padrão da curva analítica (geralmente, utiliza-se o DP do menor ponto);

a: Coeficiente angular da reta.

O LD foi determinado através do seguinte cálculo:

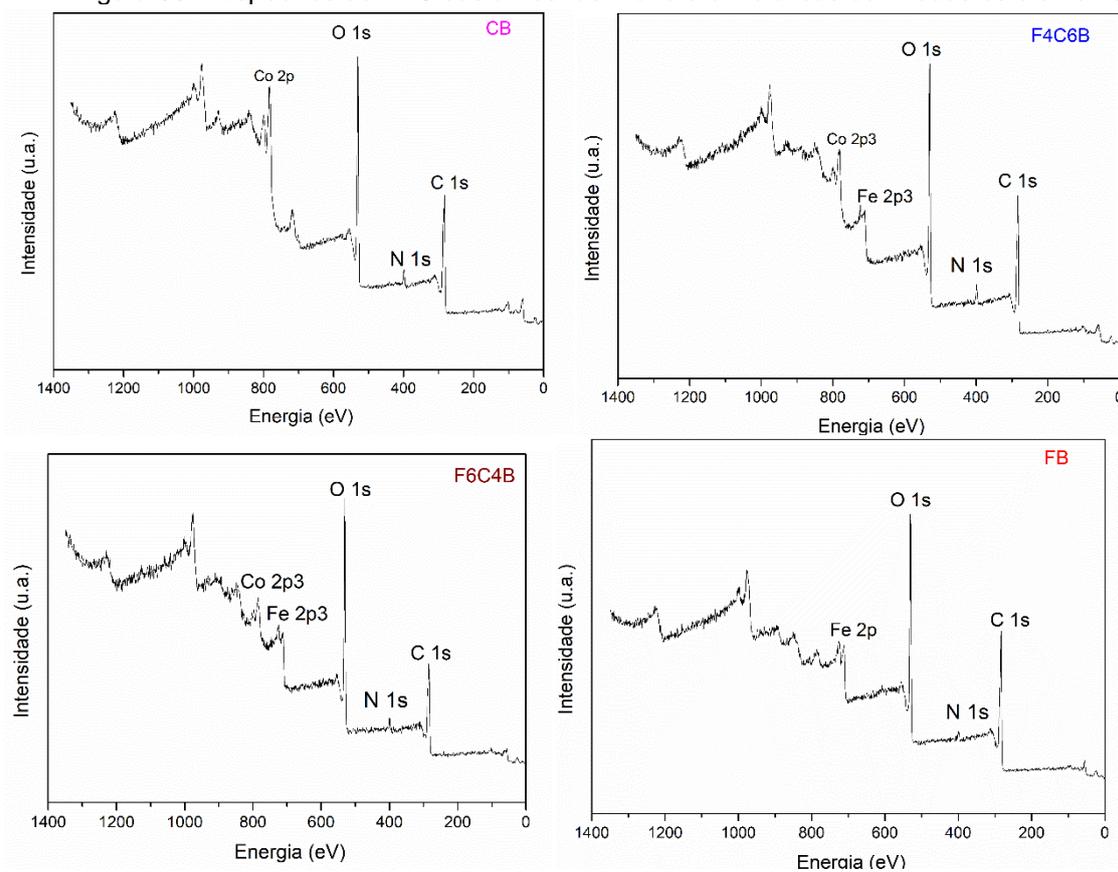
$$LD = (DP \times 3) / a \quad (26)$$

O limite de detecção (LD) e de quantificação (LQ) do método foi obtido para cada elemento, pois cada um possui uma sensibilidade diferente e foram determinados especificamente para essa metodologia. O LD é a menor concentração

do analito que pode ser detectada com certo limite de confiabilidade. O LQ é a quantidade mínima que um analito é quantificado com um nível aceitável de precisão e exatidão no método desenvolvido. Os resultados obtidos mostram a elevada sensibilidade do método de análise escolhido para a realização deste trabalho, com LD variando entre 0,0002 e 0,0008 e LQ entre 0,0006 e 0,0024 mg. L⁻¹.

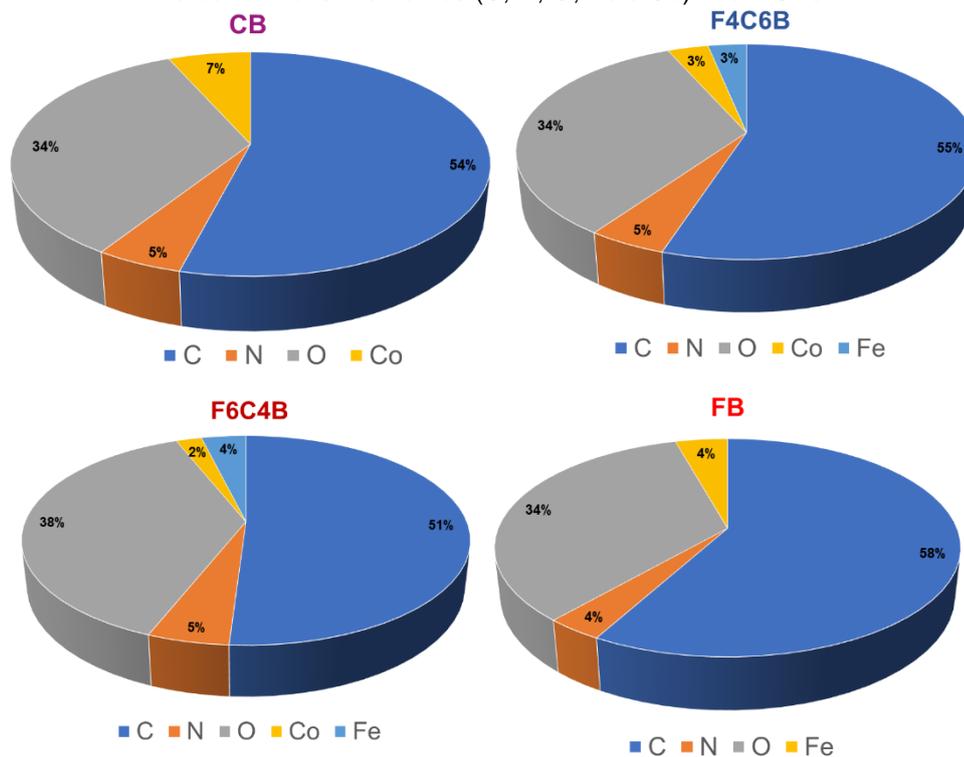
Espectroscopia de fotoelétrons de Raios-X (XPS)

Figura 53 – Espectros de XPS das amostras mono e bimetalicas com todos os elementos.



Fonte: O autor (2024).

Figura 54 – Análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS): Distribuição Percentual dos Elementos (C, N, O, Fe e Co) nas MOFs.



Fonte: O autor (2024).

Os tempos obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos em 27, 37 e 47°C, utilizando como catalisador as amostras das MOFs, são apresentados nas tabelas a seguir.

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF- CB								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 47°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0,2	0,5	0	0,5	0,3	0	0,3	0,2
5	0,7	0,8	5	0,8	0,8	5	0,7	0,5
10	0,19	0,29	10	0,22	0,19	10	0,21	0,18
15	0,48	0,44	15	0,35	0,3	15	0,25	0,22
20	0,56	0,59	20	0,48	0,41	20	0,35	0,32
25	1,27	1,18	25	0,57	0,54	25	0,43	0,39
30	1,48	1,41	30	1,28	1,18	30	0,49	0,45
35	2,23	2	35	1,38	1,35	35	0,56	0,52
40	2,48	2,32	40	1,53	1,49	40	1,02	0,58
45	2,59	2,54	45	2,04	2	45	1,09	1,05
50	3,47	3,41	50	2,22	2,12	50	1,21	1,14
55	4,37	4,1	55	2,39	2,21	55	1,31	1,21

60	4,58	4,3	60	2,44	2,34	60	1,39	1,29
65	5,28	5,01	65	2,49	2,41	65	1,51	1,38
70	5,47	5,27	70	2,58	2,51	70	1,59	1,44
75	6,05	5,53	75	3,22	3,08	75	2,03	1,5
80	6,38	6,32	80	3,47	3,17	80	2,08	1,56
85	6,59	6,57	85	3,59	3,33	85	2,22	2,02
90	7,56	7,36	90	30,02	30,08	90	2,39	2,05
95	30	30				95	2,58	2,19
						100	30,1	30,1

Teste para calcular Energia de Ativação											
MOF- FB											
Temperatura 27°C				Temperatura 37°C				Temperatura 37°C			
Vol	Tem 1	Tem 2	Tem 3	Vol	Tem 1	Tem 2	Tem 3	Vol	Tem 1	Tem 2	Tem 3
0	2	2,11	2,23	0	1,4	1,2	1,24	0	0,57	0,58	0,59
5	3,26	3,32	3,38	5	2,17	1,45	1,48	5	1,34	1,37	1,36
10	5,07	5,15	5,17	10	3,19	2,35	2,43	10	2,17	2,19	2,2
15	7,02	7,16	7,28	15	4,02	3,22	3,29	15	3,05	3	3,1
20	9,08	9,2	9,38	20	5,01	4,3	4,38	20	4,11	4,05	4,25
25	11,17	11,29	11,39	25	6,01	5,17	5,48	25	5,24	4,53	5,02
30	14,41	14,49	14,52	30	7,08	6,29	7,03	30	6,39	5,37	6,09
35	16,39	17,07	17,12	35	8,15	7,49	8,11	35	7,51	6,29	7,19
40	18,38	20,29	21,09	40	9,53	9,18	9,33	40	9,04	8,17	8,4
45	20,18	23,02	22,53	45	11,54	11,09	11,38	45	10,18	9,38	9,5
50	25,18	28	26,11	50	14,12	13,43	14,01	50	11,53	10,5	11
55	30	30	30	55	16,21	15,2	15,15	55	13,33	12,3	12,4
				60	19,04	18,19	18,4	60	15,33	14,1	14,2
				65	24,5	24,12	23,12	65	18,1	17,16	17,39
				70	30	30	30	70	20,58	21,28	22,15
								75	30	30	30

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF- F4C6B								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 37°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	2	2,16	0	0,28	0,36	0	0,37	0,42
5	3,58	4,25	5	1,19	1,21	5	1,01	1,13
10	5,59	6,47	10	2,58	3,02	10	1,22	1,45
15	8,53	9,17	15	3,35	3,53	15	1,52	2,02
20	10,27	11,03	20	4,12	4,5	20	2,01	2,29
25	13,29	14,1	25	5,23	5,59	25	2,34	2,55

30	15,58	16,21	30	6,11	6,32	30	3,01	3,16
35	18	19,17	35	7	7,26	35	3,52	4,01
40	21,22	22,19	40	8,01	8,19	40	4,02	4,27
45	27,33	28,36	45	9,01	9,09	45	4,47	4,5
50	30	30,28	50	9,53	10,18	50	5,01	5,13
			55	11,01	11,23	55	5,33	5,35
			60	12,11	12,31	60	6,18	6,02
			65	13,07	13,23	65	6,46	6,26
			70	14,02	14,32	70	7,02	6,56
			75	15,12	15,42	75	7,33	7,23
			80	16,22	17,01	80	8,04	8
			85	18	18,42	85	8,39	8,36
			90	19,18	19,58	90	9,33	9,29
			95	21,03	21,5	95	30,1	30,17
			100	30	30,09			

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF- F6C4B								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 47°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0,28	0,23	0	0,8	0,2	0	0,7	0,8
5	0,5	0,58	5	1	1	5	0,29	0,19
10	1,33	1,42	10	1,25	1,2	10	0,43	0,33
15	3,33	3,07	15	1,33	1,47	15	1,05	1
20	4,35	4,31	20	1,54	1,59	20	1,34	1,34
25	6,58	6,41	25	2,58	2,36	25	1,48	1,52
30	9,5	9,16	30	3,39	3,14	30	2,33	2,13
35	13,04	13,54	35	3,59	3,49	35	2,28	2,42
40	16,52	16,15	40	4,59	4,39	40	2,58	2,52
45	20	20,49	45	5,54	5,34	45	3,29	3,15
50	28,55	28,1	50	6,42	6,22	50	3,4	3,36
55	30,08	30,01	55	7,35	7,15	55	3,59	3,57
			60	8,37	8,07	60	4,48	4,24
			65	9,2	9,2	65	4,58	4,54
			70	10,12	10,4	70	5,36	5,26
			75	11,26	11,56	75	6,17	6,07
			80	13,56	13,26	80	6,45	6,4
			85	15,58	15	85	7,18	7,4
			90	30	30	90	30	30,03

Os tempos obtidos nos ensaios de produção de hidrogênio feitos em 27, 37 e 47°C, utilizando como catalisador as amostras resultantes das MOFs pirolisadas, são mostrados nas tabelas a seguir.

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF -P-CB								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 47°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0,3	0,2	0	0,4	0,3	0	0,2	0,2
5	3,11	3,18	5	1,01	1,16	5	0,4	0,5
10	5,33	5,53	10	1,37	1,51	10	1	1,16
15	7,12	7,35	15	2,01	2,18	15	1,08	1,32
20	9,44	9,54	20	2,15	2,52	20	1,22	1,5
25	12,01	12,15	25	3,01	3,24	25	1,39	2,07
30	13,12	13,37	30	3,5	3,5	30	1,49	2,23
35	15,01	15,16	35	4,2	4,17	35	1,54	2,39
40	16,14	16,39	40	4,54	4,41	40	2	3
45	18,03	18,3	45	5,18	5,1	45	2,13	3,13
50	19,15	19,55	50	5,55	5,36	50	2,22	3,25
55	21,03	21,16	55	6,18	6,02	55	2,45	3,41
60	22,1	22,4	60	6,36	6,28	60	2,59	3,54
65	24	24,17	65	6,59	6,56	65	3	4,13
70	25,01	25,55	70	7,17	7,2	70	3,22	4,28
75	27,03	27,22	75	7,52	7,42	75	3,45	4,44
80	27,52	28,18	80	8,19+	8,13	80	4	4,56
85	30	29,58	85	8,55	8,39	85	4,21	5,09
			90	9,21	9,09	90	4,43	5,29
			95	9,33	9,38	95	5,02	5,59
			100	10,32	10,09	95	10	10
			100	15	15	95	15	15
			100	20	20	95	20	20
			100	25	25	95	25	25
			100	30	30	95	30	30

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF-P- FB								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 47°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	5	5	5	6	6	5	5	5
0	10	10	10	12	12	10	12	12

0	15	15	15	20	20	15	19	19
0	20	20	15	25	25	15	25	25
0	25	25	15	30	30	15	30	30
0	30	30						

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF- P- F4C6B								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 37°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0,4	0,57	0	0,57	0,57	0	0,5	0,37
5	6,01	6,24	5	3	3,24	5	1,19	1,11
10	7,58	8,24	10	3,56	3,59	10	1,38	1,37
15	10,12	10,48	15	4,1	4,18	15	1,59	1,5
20	11,53	12,1	20	4,31	4,41	20	2,21	2,14
25	13,1	13,4	25	4,49	4,59	25	2,37	2,3
30	14,58	15,08	30	5,23	5,2	30	2,51	2,45
35	16,12	16,22	35	5,41	5,39	35	3,15	2,59
40	17,11	17,34	40	6,01	5,59	40	3,31	3,12
45	18,41	19,01	45	6,21	6,17	45	3,44	3,24
50	19,59	20,16	50	6,44	6,39	50	3,59	3,39
55	21,03	21,23	55	6,58	6,58	55	4,06	3,53
60	22,1	22,36	60	7,21	7,17	60	4,18	4,06
65	23,4	23,51	65	7,43	7,33	65	4,31	4,18
70	24,52	25,15	70	7,58	7,52	70	4,48	4,31
75	26,58	27,33	75	8,19	8,14	75	5,09	4,48
80	29,01	29,11	80	8,59	8,41	80	5,22	5,07
85	30	30	85	9,27	9,07	85	5,39	5,21
			90	9,41	9,31	90	6,13	5,36
			95	10,05	9,58	95	6,44	6,12
			100	30	30	100	30	30

Teste para calcular Energia de Ativação								
MOF- P-F6C4B								
Temperatura 27°C			Temperatura 37°C			Temperatura 47°C		
Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2	Volum e	Tempo 1	Tempo 2
0	0,2	0,23	0	0,3	0,2	0	0,3	0,2
5	4,12	4,36	5	1,21	1,32	5	0,58	1,17
10	8,1	8,21	10	2,41	2,51	10	1,12	1,47
15	12,01	12,21	15	3,16	3,5	15	1,58	2,18

20	14,58	15,14	20	4,01	4,3	20	2,15	2,45
25	16,58	17,3	25	5,03	5,15	25	2,54	3,11
30	18,58	19,58	30	5,36	5,55	30	3,02	3,36
35	22,08	22,38	35	6,12	6,32	35	3,44	3,59
40	25,01	25,16	40	6,58	7,05	40	4,1	4,18
45	26,54	27,2	45	7,17	7,38	45	4,27	4,57
50	29,59	29,59	50	8,03	8,15	50	5,02	5,16
			55	8,31	8,46	55	5,27	5,37
			60	9,03	9,14	60	5,48	5,58
			65	9,32	9,42	65	6,24	6,14
			70	9,58	10,1	70	6,45	6,35
			75	11,02	11,16	75	7,02	6,57
			80	11,46	11,56	80	7,38	7,28
			85	12,06	12,36	85	8,03	7,55
			90	13,1	13,5	90	8,55	8,25
			95	30	30	95	30	30