

# Propriedades superficiais de catalisadores baseados em Fe/C acompanhadas por XPS *in situ* na síntese de Fischer-Tropsch

João Pedro S. Nascimento<sup>1\*</sup>, Alcineia C. Oliveira<sup>1\*</sup>, Fabiano A. N. Fernandes<sup>2</sup>, Enrique Rodriguez-Castellon

<sup>1</sup>Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil. Email: [pedrodasilvar@alu.ufc.br](mailto:pedrodasilvar@alu.ufc.br); [alcineia@ufc.br](mailto:alcineia@ufc.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 940, Departamento de Engenharia Química, 60455-760, Fortaleza, Ceará, Brasil.

<sup>3</sup>Universidade de Málaga, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Instituto Interuniversitario de Investigación en Biorrefinerías I3B, 29071, Málaga, Espanha.

## Resumo/Abstract

As propriedades superficiais de catalisadores baseados em Fe/C foram investigadas através de técnicas espectroscópicas. O desempenho catalítico dos sólidos na reação de Fischer-Tropsch (FTS) foi monitorado através de avaliação catalítica e análises de XPS *in situ*. As medidas de espectroscopia Raman, Mössbauer e espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) revelaram que os catalisadores de ferro suportados em carbono mesoporoso calcinados a 500 e 700 °C possuem propriedades estruturais distintas, ambos sólidos contendo as fases  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Quando reduzidos na presença de hidrogênio, as conversões de CO foram semelhantes. A relação superfície-estrutura investigada por análises XPS *in situ* indicou a redução de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bastante dispersa no suporte de carbono mesoporoso e a posterior redução desta última fase para ferro metálico. A evolução dos níveis de Fe 2p e Fe 3p com aumento de temperatura até 255 °C revelou a carburização da superfície dos sólidos, formando possíveis fases de carbeto de ferro, ferro metálico e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ativas na reação de FTS.

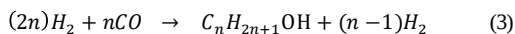
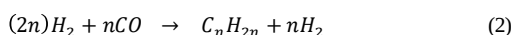
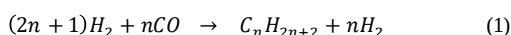
**Palavras-chave:** Síntese de Fischer-Tropsch, XPS *in situ*, carburização, carbeto de ferro.

The surface properties of Fe/C catalysts were investigated through spectroscopic techniques. The catalytic performance of the solids in the Fischer-Tropsch reaction (FTS) was monitored by the catalytic evaluation and *in situ* XPS analyses. The Raman and Mössbauer measurements, and the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that the iron supported mesoporous carbon catalysts calcined at 500 and 700 °C posed distinct structural properties, both solids having the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases. When reduced in the presence of hydrogen, the CO conversions were similar. The surface-structure relationship investigated by the *in situ* XPS indicted the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction to well dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the mesoporous carbon support and, the consequent reduction of this phase to metallic iron. The evolution of the Fe 2p and Fe 3p core levels with increasing the temperature till 255 °C revealed the surface carburization of the solids forming the iron carbides phases, metallic iron and active Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> during the FTS reaction.

**Keywords:** Fischer-Tropsch synthesis; *in situ* XPS; carburization; iron carbides

## Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch (FTS) converte o gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), em vários hidrocarbonetos para a produção de combustíveis líquidos sintéticos, ceras compostos oxigenados e produtos da química fina (1,2). As equações 1 a 3 ilustram as reações envolvidas em FTS.



Os metais de transição do grupo VIII são ativos na reação de FTS, sendo Fe e Co aplicados industrialmente, devido a elevada seletividade aos hidrocarbonetos de cadeia longa e viabilidade econômica desses elementos nos processos de FTS (3,4). Em particular, os catalisadores baseados em Fe são os mais utilizados, do ponto de vista industrial, em virtude do menor custo, relativa estabilidade em relação a desativação e distribuição ajustável dos produtos formados (álcoois e olefinas). Nesse sentido, a fase magnetita, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pode catalisar a reação de deslocamento gás-água (eq.4), a qual é paralela e reversível, sendo controlada pelo ajuste das razões H<sub>2</sub>/CO (4). Apesar das vantagens dos catalisadores baseados em Fe mássicos ou suportados, na reação de FTS, a sinterização das partículas, deposição de carbono e mudanças de fase ainda constituem os principais motivos para a desativação do catalisador (4-6).

Adicionalmente, dependendo do pré-tratamento utilizado em catalisadores baseados em Fe, a redução da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e posterior redução desta fase a ferro metálico pode gerar carbetos de ferro (3). Tanto o ferro metálico quanto os carbetos, quando presentes na superfície dos sólidos, podem dissociar e hidrogenar o CO, promovendo a reação de FTS (7). Destaca-se que a mistura complexa de carbetos de ferro, por exemplo, carbeto de Haag ( $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$ ),  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  e cementita ( $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ ) continua sendo objeto de investigação na reação de FTS, embora haja aspectos discutíveis sobre a atuação dessas fases em FTS (4,8,9).

Nesse sentido, as investigações espectroscópicas *in situ* vem sendo empregadas para avaliar as características estruturais e de superfície de catalisadores heterogêneos, de modo a estabelecer uma relação estrutura-desempenho dos catalisadores nas reações avaliadas (8, 10-12). Com vistas a investigar a atuação dos carbetos de ferro na reação de FTS, neste trabalho, as propriedades superficiais de catalisadores baseados em Fe/C foram acompanhadas por XPS *in situ* na síntese de Fischer-Tropsch. A proposta visa investigar, tanto do ponto de vista reacional quanto de superfície, a carburização das espécies ativas de Fe ocorridas durante FTS.

## Experimental

### Preparo dos catalisadores

Os catalisadores de Fe suportado em carbono mesoporoso polimérico a base de poliestireno foram preparados através do método de impregnação úmida, de acordo com trabalhos prévios (5,7). Após calcinação a 500 e 700 °C, as amostras foram designadas de FC1 e FC2, respectivamente. Os catalisadores foram previamente caracterizados por difração de raios-X, análise química, redução a temperatura programada, isotermas de fisissorção de nitrogênio e microscópica eletrônica de varredura e transmissão (5,7)

### Caracterização dos catalisadores

A composição química e os estados de oxidação elementos presentes na superfície dos sólidos foram analisadas por espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). As análises foram realizadas em equipamento VersaProbe II da Physical Electronics, sob ultra-alto vácuo. A fonte de raios X monocromática de Al-K $\alpha$  foi utilizada. As energias de ligação foram calibradas, em relação ao carbono adventício, através do pico de C1s em 284,8 eV

Os espectros Raman foram obtidos para examinar as propriedades vibracionais das amostras em um espectrômetro Jobin Yvon da Horiba T64000, o qual foi acoplado a um dispositivo detector de carga acoplada resfriado com nitrogênio (CCD). A radiação foi produzida com laser He-Ne em 514 nm. As bandas de espalhamento

Raman foram calibradas a 520  $\text{cm}^{-1}$  com uma pastilha de silício. A potência do laser empregada foi menor que 15 mW. Os espectros Raman foram registrados usando uma lente objetiva com ampliação de 50 vezes, de modo que os espectros foram coletados com 5 aquisições a cada 10 s na faixa de 100–1600  $\text{cm}^{-1}$  e resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros Raman foram adquiridos em vários pontos na superfície de cada amostra para verificar a homogeneidade da superfície dos sólidos.

Os espectros Mössbauer foram obtidos em um espectrômetro Wissel com geometria de transmissão. As amostras foram obtidas à temperatura de 27°C usando uma fonte  $^{57}\text{Co-Rh}$  a 50 mCi. As calibrações foram realizadas em relação ao  $\alpha\text{-Fe}$ .

### Avaliação catalítica na reação de FTS

A síntese de Fischer-Tropsch foi conduzida utilizando um reator autoclave semi-batelada, sob alta pressão, oriundo da Parr Instruments, modelo 4571. Cerca de 2 g dos sólidos foram suspensos em 200 mL de esqualeno, sob agitação constante de 800 rpm. Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na proporção de 1:1, variando as temperaturas de reação em 240, 250 e 270 °C, sob pressão de 10 ou 20 atm. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo a gás (Modelo Thermos Ultra), equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID).

### Reação de FTS sobre Fe/C acompanhadas por XPS *in situ*

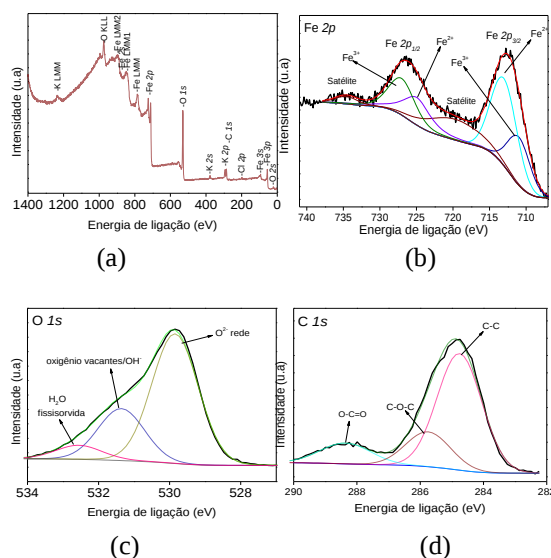
A síntese de Fischer-Tropsch sobre os catalisadores FC1 e FC2 foram acompanhadas por XPS *in situ* a 10 atm na faixa de temperatura de 240-270 °C, usando uma razão  $\text{CO:H}_2$  de 1. As análises XPS foram realizadas com uma célula de altas temperatura e pressão (SPECS HPC-20), a qual permite uma rápida transferência de sólidos da câmara de reação para a câmara do espectrômetro. Este procedimento visa garantir as condições UHV na ausência de ar de laboratório. A fonte Al K $\alpha$  não monocromática de 1486,6 eV foi usada para aquisição de espectros em um analisador hemisférico (SPECS Phoibos 100) com 20 mA e 12 kV, em modo de transmissão fixa a 50 eV com passo de energia de 0,1 eV. As energias de ligação foram calibradas com a referência ao nível Al 2p com energia de ligação em 74,0 eV. Tal metodologia de calibração foi aplicada devido a carga de superfície que pode ocorrer sob condições de fotoemissão. Portanto, esse efeito foi constante durante as análises espectrais e menor que 5 eV para evitar distorções nas formas dos picos. Previamente, as amostras foram evacuadas a  $10^{-7}$  mbar a temperatura ambiente. Em seguida, os sólidos foram pré-tratados usando uma mistura de 50% de hidrogênio e argônio por 2 h a 1 atm. Em seguida, as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e transferidas para a câmara do espectrômetro para análise de XPS. Os gases hidrogênio e monóxido de carbono, na

proporção de 1:1, foram introduzidos no sistema, cuja temperatura foi variada entre 240 e 270 °C, de forma semelhante àquela da reação FTS. As amostras foram resfriadas a temperatura ambiente e analisadas, sem haver exposição ao ar.

## Resultados e Discussão

### Propriedades superficiais por XPS

As propriedades superficiais dos sólidos FC1 e FC2 foram analisadas através das análises de XPS. A Figura 1a mostra que o sólido FC1 apresenta as principais linhas espectrais de Fe 2p, C1s, O1s e a linha Auger FeLMM. O espectro de XPS para o nível Fe 2p (Figura 1b) revela um pico intenso, na região de 710,2-712,8 eV, além de outro pico em 724,5-726,4 eV, os quais são atribuídos as contribuições do nível Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente. Essas duas linhas espectrais surgem devido a diferença no acoplamento spin-órbita j-j e a degeneração de estados que tornam a intensidade do pico de Fe 2p<sub>3/2</sub> maior do que a aquele correspondente ao nível Fe 2p<sub>1/2</sub> (13,14). Portanto, a amostra possui íons Fe<sup>3+</sup> superficiais oriundas da fase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5,13). Os picos dos satélites surgem em 718,1 eV e 732,2 eV, relativos a ejeção do fotoelétron central 2p. Esse fato corrobora com a transição eletrônica de um orbital Fe 3d para o orbital Fe 4s vazio em espécies Fe<sup>3+</sup> presentes em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14).



**Figura 1.** Espectros de XPS do sólido FC1 e FC2: (a) espectro de varredura e níveis eletrônicos (b) Fe 2p, (c) O 1s e (d) C 1s.

Os íons Fe<sup>2+</sup> presentes em FC1 são observados através dos picos do nível Fe 3p nos espectros com energia de ligação próxima a 53,5 eV, de acordo com a literatura (15). Essas espécies Fe<sup>2+</sup> são originadas durante a calcinação das amostras, devido a queima incompleta dos precursores

orgânicos, liberando CO, o qual reduz parcialmente as espécies superficiais de Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup> (7). No caso do espectro de O 1s (Figura 1c), as energias de ligação situam-se em 529,5 eV relativa ao oxigênio da rede (O<sup>2-</sup>) em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (14). Na faixa de 530,1-531,8 eV, os grupos OH<sup>-</sup> quimissorvidos ou óxidos defeituosos encontram-se presentes na superfície do sólido enquanto a energia de ligação em 533,0 eV evidencia a existência de água fisissorvida (13). Para o C 1s (Figure 1d), os componentes em 284,7 eV relacionam-se do carbono adventício C-C e a energia de ligação com pico em 285,7 eV está associada as ligações C-OH/C-O-C (13). Os compostos carboxílicos e carbonílicos são encontrados em através do pico em 288,3 eV (14). Essas espécies relacionam-se ao suporte do carbono mesoporoso sobre o qual as espécies de Fe são dispersas, não havendo diferenças significativas, em termos superficiais entre as amostras FC1 e FC2.

### Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer permite a identificação das espécies de Fe presentes nos sólidos. Os parâmetros hiperfinos oriundos dos espectros Mössbauer são mostrados na Tabela 1. A amostra FC1 possui três sextetos, S1, S2 e S3, os quais apresentam valores de BHF em 54,0, 50,0 e 52 T. O primeiro sexteto com parâmetros Mössbauer ( $\delta = 0,35$  mm s<sup>-1</sup>,  $\Delta = 0,20$  mm s<sup>-1</sup>, BHF = 54T, Área = 33%) é atribuído as espécies Fe<sup>3+</sup> em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fato que corrobora com os resultados de XPS. Nota-se que os demais parâmetros para o sexteto S2 podem representar do óxido de espinel  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no qual os íons Fe<sup>2+</sup> estão presentes em sítios tetraédricos (16,17).

**Tabela 1.** Parâmetros hiperfinos estimados a partir dos espectros Mössbauer. Os termos  $\delta$ ,  $\Delta$ , e BHF na tabela indicam deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e campo magnético, respectivamente. Os termos S1, S2 e S3 representam o sexteto 1, sexteto 2 e sexteto 3, respectivamente.

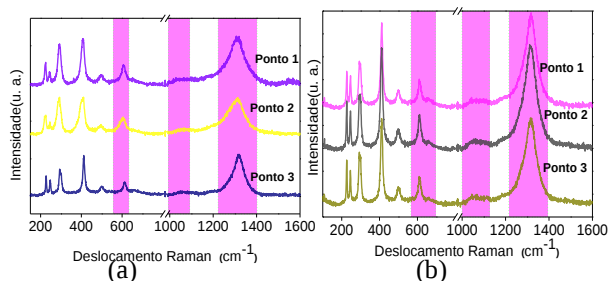
| Amostra | Sítio                                              | $\delta$<br>(mm.s <sup>-1</sup> ) | $\Delta$<br>(mm.s <sup>-1</sup> ) | BHF<br>(T) | Área<br>(%) |
|---------|----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| FC1     | S1                                                 | 0,35                              | 0,2                               | 54,0       | 31          |
|         | S2                                                 | 0,50                              | -0,2                              | 50,0       | 33          |
|         | S3<br>( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 0,39                              | 0,1                               | 52,0       | 36          |
| FC2     | S1                                                 | 0,46                              | 0,0                               | 24,0       | 35          |
|         | S2                                                 | 0,35                              | 0,0                               | 24,0       | 35          |
|         | Dubleto                                            | 0,28                              | -0,01                             | 50,0       | 30          |

A amostra FC2 possui dois sextetos com BHF em torno de 24 T e  $\delta=0,35$ -0,46 mm.s<sup>-1</sup>, representando 70% da área relativa total. Essas características são atribuídas a partículas maiores que em FC1. O dubleto apresenta  $\delta=0,28$  mm.s<sup>-1</sup> e possui 30% da área relativa, indicando a presença de Fe<sup>3+</sup> em  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fracamente ferromagnética, com tamanho de partícula relativamente pequeno (17,18). Outra possibilidade

atribuída a essas características consiste na presença de  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (18). Os resultados de espectroscopia Mössbauer sugerem a existência das fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em FC1 enquanto FC2 possui a fase  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica sensível a vibrações de ligações metal-oxigênio e defeitos de rede. Portanto, constitui uma ferramenta poderosa para analisar as interações metal-oxigênio em óxidos (15). Além disso, os modos dos fonons ativos das principais fases dos óxidos de ferro, tais como  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , podem ser claramente identificadas através de espectroscopia Raman (19,20). Os espectros Raman das amostras são ilustrados na Figura 2. O espectro Raman de FC2 (Figura 2a) possui modos vibracionais de baixa intensidade em 221, 229, 293, 407, 495 e 603  $\text{cm}^{-1}$  e um ombro em 665  $\text{cm}^{-1}$ , além de uma banda intensa centrada em 1314  $\text{cm}^{-1}$ . Esses modos são típicos da fase hematita, a qual se cristaliza em uma estrutura romboédrica com um grupo espacial  $R\text{-}3c$  ( $D_{3d}^6$ ), de acordo com a literatura (20). No caso da amostra FC2, os modos vibracionais observados em regiões de baixas frequências surgem em 228 ( $A_{1g}$ ), 247 ( $E_g$ ), 293 ( $E_g$ ), 410 ( $E_g$ ), 498 ( $A_{1g}$ ) e 613 ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$ , relativas as contribuições ópticas transversais (TO) (20,21). Isso corrobora com o fato de que as linhas de fonons obtidas e identificam a existência de  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nos espectros de FC2.

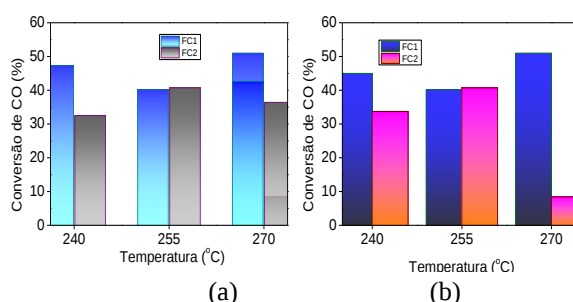


**Figura 2.** Espectros Raman dos sólidos: (a) FC2 e (b) FC1. As medidas foram realizadas em distintos pontos na superfície das amostras.

Em regiões de alta frequência, há uma banda larga em 1050  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a defeitos de vacâncias de oxigênio (17). Adicionalmente, a banda intensa em 1310  $\text{cm}^{-1}$  (destacada no quadrado rosa nos espectros), associa-se aos fonons óticos longitudinais 2LO da hematita, tanto em FC1 quanto em FC2. Os resultados de espectroscopia Raman, Mössbauer e XPS sugerem a existência das fases  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em FC1 enquanto FC2 possui a fase  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Em distintos pontos na superfície das amostras, não há diferenças significativas entre os espectros indicando a homogeneidade dos materiais.

### Avaliação catalítica na síntese de Fischer-Tropsch

O desempenho catalítico dos sólidos na síntese de FTS é mostrado na Figura 3. Comparando-se a conversão de CO em distintas temperaturas, observa-se um efeito não linear da temperatura para ambas as amostras (Figura 3a e 3b). Os sólidos apresentam conversão de CO na faixa de 32-51% e produtividade de  $1 \times 10^{-5} \text{ molCO.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , dependendo da pressão e condições de temperatura empregadas. Além disso, a conversão de CO não aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura de 240 a 270°C sobre os sólidos estudados.



**Figura 3.** Desempenho catalítico dos sólidos FC1 e FC2 na reação de FTS em distintas condições de pressão: (a) 20 atm e (b) 10 atm.

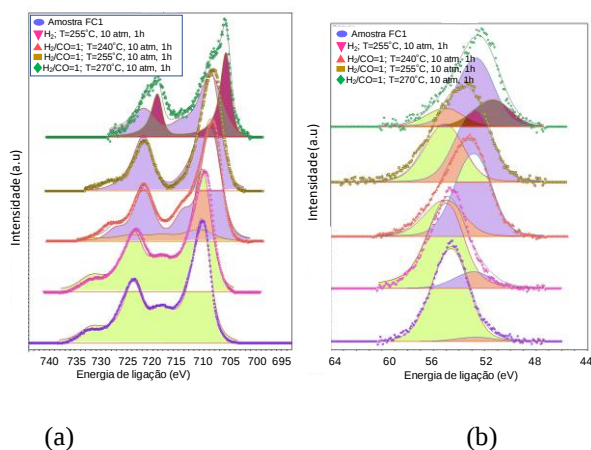
Em particular, as conversões de CO em FC1 encontram-se na faixa de 47-51% (Figura 3a), com o incremento da temperatura de 240 a 270°C na pressão de 20 bar. De acordo com os resultados de espectroscopia Raman, Mössbauer e XPS, FC1 possui a fase  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a qual é reduzida a nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dispersas no suporte de carbono mesoporoso, durante a ativação do sólido. Por sua vez, a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , fase de espinélio, ativa tanto o CO quanto o  $\text{H}_2$  durante FTS (5,8). Portanto, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  localizados nos octaedros de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  defeituosa desempenham um papel importante durante as reações WGS e FTS conduzida em elevadas temperaturas (22,23). Isso foi comprovado, posteriormente, através das medidas de XPS *in situ*. Por conseguinte, a quimissorção de  $\text{H}_2$  e a dissociação de CO sobre promove uma reação redox nos sítios defeituosos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , reduzindo-a a ferro metálico, conforme justificado pelos resultados prévios de TPR (5,7). Como a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  também possui defeitos vacantes de oxigênio na superfície, esses são ocupados pelo CO para formar carbetos na superfície dos sólido (7). Concomitantemente, ocorre a formação de água durante a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  para liberar hidrogênio. Em uma etapa posterior, os sítios de Fe oxidados podem ser reduzidos pelo CO, produzindo  $\text{CO}_2$  para completar o ciclo catalítico (24,25). Desta forma, os sítios defeituosos observados por XPS e espectroscopia Raman e Mössbauer em FC1 aumentam as conversões de CO durante a reação até um certo limite.

Apesar de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ser a fase predominante em ambos os sólidos, com uma pequena quantidade de fase  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , o sólido FC2 é completamente convertido em  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durante a ativação para FTS. Com base no fato de que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  estão presentes na fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , o desempenho de FC1 e FC2 pode ser justificado considerando que a magnetita é a fase ativa para a reação WGS. Portanto, infere-se que a atividade catalítica de ambos os sólidos na reação FTS, ou seja, a extensão dos efeitos dos incrementos de temperatura da reação nas conversões de CO não é notável devido à ocorrência da reação de WGS.

Outra possível razão para os resultados obtidos reside no fato de que a formação de carbetos, tais como o carbetos de ferro  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  pode afetar o desempenho dos sólidos na reação de FTS (4,27,28). Apesar da formação de água decorrente da WGS resultar na oxidação dos carbetos, pode ocorrer a reoxidação concomitantemente os sítios  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  durante FTS (7). Isso pode aumentar a taxa da reação da WGS conforme mostrado posteriormente por análises XPS *in situ*.

#### Reação de FTS acompanhada por XPS *in situ* na

A Figura 4 mostra os espectros XPS de amostras frescas, reduzidas e aquelas submetidas às condições da reação de FTS para o sólido FC1. Deve-se ressaltar que o espectro original para o nível do núcleo de Fe 2p (Figura 4a, painel esquerdo na parte superior) exibe dupletos spin-órbita correspondentes às contribuições de Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub>. Como observado anteriormente, as energias de ligação em 710,2 e 724,5 eV para o nível de Fe 2p<sub>3/2</sub> indicam a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  oriundo da fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , enquanto as espécies  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  provenientes de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  também são mostradas. Além disso, a presença de ombros próximos aos picos satélites com energias de ligação em 732,3 eV e 718,2 eV para as contribuições de Fe 2p<sub>1/2</sub> e Fe 2p<sub>3/2</sub> confirmam essas suposições no FC1 original.

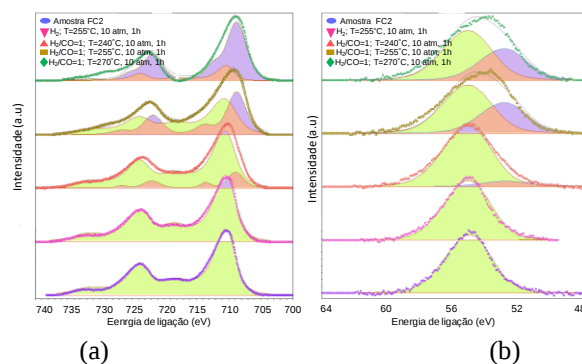


**Figura 4.** Evolução dos espectros de XPS para o catalisador FC1: (a) nível Fe 2p e (b) nível Fe 3s

A Figura 4b, no painel direito, na parte superior, exibe os picos de Fe 3p para o espectro original com energia de ligação de 55,3 eV, sugerindo a presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . De forma semelhante, os dubletos de Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub> obtidos para o núcleo de Fe 2p reduzido *in situ* a 255 °C por 1 h surgem na Figura 4a, painel esquerdo na parte superior. Em outras palavras, o alargamento do pico de Fe 2p e deslocamentos em direção a energias de ligação mais baixas são indicativos da formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de acordo com os a literatura (3,26).

O comportamento da evolução das fases de FC1 é ilustrado através dos espectros de XPS *in situ* a pressão de 10 atm usando uma mistura de reação de razão CO/H<sub>2</sub> de 1 a 240 °C. A deconvolução da região Fe 2p revela que a forma das contribuições Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub> dificilmente mudou, apesar do desaparecimento dos satélites próximos a 719 eV, durante a reação. No entanto, os desvios nas posições de pico, largura a meia altura, além de um pico de baixa energia de ligação Fe 2p<sub>3/2</sub> com pico mais assimétrico acompanhado por deslocamento fornecem evidências a formação de carbetos de ferro, o que é consistente com a literatura (8,27,28).

A Figura 5a e 5b mostram os níveis Fe 2p<sub>3/2</sub>-Fe 2p<sub>1/2</sub> e Fe 3p para o espectro original e submetido às condições reacionais. Nota-se que as contribuições em 710,2 e 724,5 eV para o nível de Fe 2p<sub>3/2</sub> ainda indicam os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ . De forma semelhante, os dubletos de Fe 2p<sub>3/2</sub> e Fe 2p<sub>1/2</sub> e a energia de ligação em Fe 3p em 55 eV. Diante das condições reacionais FC2 apresenta comportamento semelhante a FC2.



**Figura 5.** Evolução dos espectros de XPS para o catalisador FC2: (a) nível Fe 2p e (b) nível Fe 3s

Esse fato ocorre como resultado da relação superfície-estrutura mostrando que os íons  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  na fase  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são reduzidos a ferro metálico com a concomitante formação de carbetos de ferro durante a reação de FTS, consistente com informações da literatura (4,7).

As análises da reação de FTS acompanhada por XPS *in situ* para os níveis C 1s e O 1s encontram-se em curso.

## Conclusões

A evolução dos sítios ativos de superfície de catalisadores de ferro suportados em carbono mesoporoso foi investigada por análises espectroscópicas e XPS *in situ* na síntese de FTS. Dois catalisadores à base de Fe calcinados em condições distintas de temperatura, por exemplo, 500 e 700 °C, exibiram propriedades estruturais distintas, conforme comprovado por espectroscopia Raman e Mössbauer. Quando reduzidos na presença de hidrogênio, ambos os sólidos mantiveram os sítios ativos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, exibindo conversão de CO semelhantes devido à dispersão de partículas de Fe. A relação superfície-estrutura investigada por análises XPS *in situ* indicou a redução de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bastante dispersa no suporte de carbono mesoporoso e com a posterior redução desta última fase para ferro metálico. A evolução dos níveis de Fe 2p, com aumento de temperatura de até 255 °C revelou a carburização da superfície do sólido, formando fases de carbeto de ferro  $\chi$ -Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub> e  $\theta$ -Fe<sub>3</sub>C, juntamente com fases de ferro metálico e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ativas na reação de FTS.

## Agradecimentos

A Funcap pela bolsa de doutorado concedida. A central analítica da UFC pelas medidas de espectroscopia Raman.

## Referências

- J.E.Apolinar-Hernández; S.L Bertoli; H.Gracher; R. C.Souares; N. Padoin, *Energy Fuels* **2024**, 38, 1, 1–28.
- K.T.Rommens; M. Saeys, *Chem. Rev.* **2023**, 123, 9, 5798–5858.
- S. J. Han; J. Chen; H.-G.Park;K.-W. Jun; S. K. Kim, *Chem. Eng. J* **2025**, **508**, 161006
- E.Smit; F.Cinquini; A. M.Beale; O. V.Safonova; P.W.van Beek; Sautet; B.M.Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 42, 14928–4941.
- M.G.A. Cruz; F. A.N.Fernandes; A. C.Oliveira; J.M.Filho; A.C.Oliveira; A. F.Campos; E. Padron-Hernandez; E.Rodríguez-Castellón, *Catal. Today* **2017**, 282,174-184.
- J.P. Baltrus; J.R.Diehl; *Appl.Catal.* **1989**,48 ,199-213.
- M.G.A.Cruz; M.Bastos-Neto; A.C.Oliveira; J.M.Filho; J.M.Souares; E.Rodríguez-Castellón; F.A.N. Fernandes *Appl. Catal.* **2015**, 495, 72-83.
- M. Shipilin; D. Degerman; P.Lömker; C. M.Goodwin; G. L. S.Rodrigues; M.Wagstaffe; J.Gladh; H.Y.Wang; A.Stierle; C.Schlueter; L. G. M.Pettersson; A.Nilsson; P.Amann; *ACS Catal.* **2022**, 12, 7609–7621.
- Q.Chang ; C.Zhang; C. Liu; Y.Wei; A.V.Chervuvathur; A.I.Dugulan; J. W.Niemantsverdriet; X.Liu; Y.He; M.Qing; L.Zheng; Y.Yong; Y.Yang; Y.Li; *ACS Catal.* **2018**, 8, 4, 7609–7621.
- M.Testa-Anta; M.A.Ramos-Docampo; Comesana-M.Hermo; B.Rivas-Murias; V.Salgueirino, *Nanoscale Adv.*, **2019**, 1,2086.
- J.-D.Grunwaldt; A.Baiker; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7,3526-3539.
- A. Patlolla; E. V.Carino; S. N.Ehrlich; E.Stavitski; A. I.Frenkel, *ACS Catal.* **2012** 2,2216–2223.
- M.S Souza; A.J.Martins; J.A.S.Ribeiro; A.Campos; A.C.Oliveira; R.F.Jucá; G.D.Saraiva; M.A.M.Torres; E.Rodríguez-Castellón; R.S.Araujo, *Catalysts* **2023**,13,527.
- T.Yamashita; P.Hayes, *Appl. Surf. Sci.* **2008**,254, 2441–2449.
- A. J.Martins; R.C. F.Bezerra; G. D.Saraiva; J. A. L.Junior; R.S.Silva; A.C Oliveira.; A. F.Campos; M. A.Morales; J.Jiménez-Jiménez; E.Rodríguez-Castellón; *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol.Spectrosc.***2024**,317, 124416
- K.Y. Rajpure, *Superlattices Microstruct.* **2015**,77,181-195.
- J. Jacob; M. A. Khadar, *J.Magnetism. Mag. Mater.* **2010**, 322 ,614-621.
- K.Bachari; J.M.M.Millet; P.Bonville; O.Cherifi; F.Figueras; *J.Catal.* **2007**, 249,52–58.
- C. P.Marshall; W.J. B Dufresne, *J.Raman Spectrosc.* **2022**,53,947-955
- D.L.A de Faria; S. V.Silva; M. T.de Oliveira, *J.Raman Spectrosc.* **1997**,28 ,873-878.
- K.S.K.Varadwaj; M.K.Panigrahi; J.Ghose, *J.Solid State Chem.* **2004**,177,4286–4292
- B. H.Davis, *Catal Today*, **2009**,141, 25–33. 20.
- O. O.James; B.Chowdhury; M. A.Mesubic; S Maity, *RSC Advances*, **2012**, 2, 7347–7366
- M.Amoyal; R.Vidruk-Nehemya; M. V.Landau; Herskowitz M, *J.Catal.* **2017**, 348 , 29-39.
- C.Pirola; C.L Bianchi.; A.Di Michele; S.Vitali; Ragaini V.; *Catal. Commun.* **2009**, 10 ,823–827.
- M.Ding; Y.Yang; B.Wu; Y.Li; T Wang; L Ma., *Appl. Energy* **2015**, 160, 982–989.
- X.Zhou; X.Zhou; G. J. A.Mannie; J.Yin; X.Yu; C. J.Weststrate; X.Wen; K. Wu; Y.Yang; Y.Li; J. W. Niemantsverdriet *ACS Catal.* **2018** 8, 7326–7333.
- R.Wen; J.Thiessen; A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2022**,94,11, 1756–1764.