



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS: UMA PROPOSTA PARA USO NA REAÇÃO REVERSE WATER GAS SHIFT (RWGS)

BRUNO OLIVEIRA TOLEDO; ALINE SCARAMUZZA AQUINO; ANDERSON JOEL
SCHWANKE; WESLEY FORMENTIN MONTEIRO; ROSANE ANGÉLICALIGABUE

RESUMO

À medida que observamos os efeitos cada vez mais visíveis das mudanças climáticas, a importância da redução de gases de efeito estufa está ganhando destaque. Uma estratégia promissora para mitigar o impacto ambiental do dióxido de carbono (CO₂), principal gás do efeito estufa, é sua conversão em produtos de valor agregado, substituindo assim os derivados de combustíveis fósseis. No entanto, devido à estabilidade termodinâmica do CO₂, sua conversão em produtos químicos de valor agregado é uma tarefa desafiadora. Uma abordagem promissora para enfrentar esse desafio é a utilização da reação *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) como parte fundamental do processo de transformação do CO₂ em produtos químicos úteis, contribuindo assim para a mitigação do CO₂. No entanto, um dos principais obstáculos para essa abordagem é o desenvolvimento de catalisadores robustos e seletivos para a produção de CO. Neste contexto, este estudo visa a síntese e a caracterização de catalisadores impregnados com o metal cobre (Cu) suportados em nanoestruturas de titanato e zeólita do tipo MCM-22. A zeólita MCM-22 é sintetizada a partir da casca de arroz que é um resíduo industrial, enquadrando-a dentro de um sistema de economia circular. Os suportes impregnados têm o objetivo de ser utilizados na conversão de CO₂ por meio da RWGS. Os Nanotubos de Titanato (TNT) foram produzidos através do método hidrotérmico, assim como as zeólita MCM-22, e posteriormente impregnados com nitrato de cobre formando Cu-TNT (TNT com cobre) e Zeólita Cu-MCM. Espera-se que com esses catalisadores seja alcançado altos níveis de seletividade em CO, superiores a 90%, o que indicaria o sucesso do processo.

Palavras-chave: Conversão de CO₂; Catálise; Nanotubos de titanatos; Zeólitas; Economia Circular.

1 INTRODUÇÃO

É importante reconhecer que o uso de combustíveis fósseis tem consequências significativas para o clima global. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) discute os mecanismos físicos por trás das mudanças climáticas, destacando o papel das emissões de dióxido de carbono (CO₂) provenientes da queima de combustíveis fósseis. Essas emissões contribuem para o aumento das concentrações atmosféricas de CO₂, exacerbando o efeito estufa e causando impactos como o aumento da temperatura média global e a acidificação dos oceanos. No ano de 2022, a concentração atmosférica de CO₂ atingiu 417,1 partes por milhão (ppm). Dados para o ano de 2023 sugerem um aumento de 1,1% em relação ao ano anterior, com a concentração atmosférica de CO₂ alcançando 419,3 ppm. Isso representa um aumento de 51% em relação ao nível pré-industrial, que era de aproximadamente 278 ppm em 1750 (FRIEDLINGSTEIN et al., 2023). Uma estratégia promissora para mitigar o impacto ambiental do dióxido de carbono (CO₂) é sua conversão em produtos de valor agregado, substituindo assim os derivados de combustíveis fósseis. Isso pode ser alcançado através da

utilização de algumas reações, como por exemplo a Reação Reversa de Deslocamento Gás-Água (RWGS), na qual o CO₂ reage com hidrogênio (H₂) para formar monóxido de carbono (CO). O CO resultante pode então ser empregado em processos subsequentes para a produção de uma variedade de produtos químicos (PANARITIS et al., 2022). No contexto da hidrogenação do CO₂ para CO via RWGS, uma variedade de catalisadores suportados em metais tem sido desenvolvida, incluindo cobalto, níquel, cobre, ouro, platina, rutênio e ródio. Além de uma extensa variedade de materiais, especialmente os óxidos têm sido extensivamente investigados como suportes para catalisadores nesta reação. Entre estes materiais, os mais comuns incluem o óxido de alumínio (Al₂O₃), o dióxido de silício (SiO₂), o óxido de zircônio (ZrO₂), o óxido de titânio (TiO₂), o óxido de cério (CeO₂), o óxido de magnésio (MgO), assim como zeólitas (MFI, FAU, MWW), argilas (bentonita, montmorilonita), estruturas metal- orgânicas (MOF) e hidrotalcitas (FAN et al., 2021; GAC et al., 2020). Possíveis modificações ou combinações destes suportes podem ser realizadas visando alterar suas propriedades físico- químicas. Destaca-se que o uso destes materiais apresenta vantagens significativas, tais como a simplicidade no processo de preparação, a diversidade de interações entre o metal e o suporte, o controle do tamanho das partículas, a área superficial, a porosidade e as propriedades ácido- básicas. Além disso, nanoestruturas como os nanotubos de titanato (TNT) têm despertado interesse para reações gasosas devido às suas excelentes propriedades catalíticas, que podem ser melhoradas por meio de modificação com diferentes metais (MONTEIRO et al., 2020).

Dada a oportunidade de amenizar os efeitos causados pelo CO₂ por meio de sua transformação química através da reação RWGS, e a demanda por catalisadores eficazes e duradouros, este estudo tem como meta sintetizar e caracterizar catalisadores baseados em nanotubos de titanato e zeólitas, ambos modificados com metal (cobre).

2 MATERIAL E MÉTODOS Síntese dos Nanotubos de Titanato

Inicialmente, pesou-se 1,5 g de dióxido de titânio em um béquer de 500 mL. Posteriormente, 120 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10 mol L⁻¹ foram adicionados ao béquer, o qual foi submetido a uma agitação magnética vigorosa por um período de 1 h. A suspensão resultante foi então transferida para um reator autoclave e mantida em uma estufa a 135 °C por um período de 72 h. Após este tempo, o sobrenadante da suspensão foi descartado e o sólido branco formado foi transferido para um sistema de filtração sob pressão reduzida para lavagem. O material foi lavado exaustivamente com água destilada até que o pH da água de lavagem atingisse aproximadamente 7. Finalmente, o sólido foi seco por 24 h em uma estufa a 60 °C e armazenado em um recipiente devidamente identificado para futuras análises de caracterização.

Síntese da Zeólita MCM-22

Inicialmente, preparou-se a fonte de sílica a partir de cascas de arroz, que foram lavadas com água para remover algumas impurezas maiores e, então, calcinadas a 600 °C por 5 h em forno mufla, a fim de remover os resíduos orgânicos. Então o material foi macerado para obtenção de um pó fino, denominado CAC (cinza da casca de arroz calcinada). Visando melhorar a pureza foi feito o processo de lixiviação, realizado com uma mistura de 10 g de CAC e 225 mL de HCl 2,5 mol L⁻¹ em um Schlenk, que permaneceu em refluxo por 2 h, a 100°C e agitação constante. Após resfriamento, filtrou-se em funil de Büchner e Kitassato, sob vácuo, lavou-se com água deionizada até pH = 8 e, então secou-se em estufa a 80 °C por 12 h. O material nesta fase é denominado cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada (CACL).

A zeólita foi preparada com 0,37 g de NaOH que foi adicionado em um béquer contendo

81,18 g de água deionizada sob agitação mecânica, aguardando sua completa dissolução. Então, 0,37 g de NaAlO_2 foi adicionado ao sistema, até estar dissolvido completamente. Posteriormente, adicionou-se 4,98 g de HMI (hexametilenediamina) como direcionador de estrutura e o sistema permaneceu sob agitação por 2 h em temperatura ambiente. Após o gel de síntese ($\text{pH} = 14$) foi transferido uniformemente para autoclaves e colocado em estufa giratória a 135°C , com rotação de 60 rpm por 7 dias. Ao final desse período, as autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente e o sólido foi recuperado por filtração através de um funil de Büchner e Kitassato, sob vácuo, sendo lavado até $\text{pH} = 7$. Então, o material foi seco a 60°C por 12 h. A zeólita MCM-22 sintetizada foi calcinada em forno de mufla em uma rampa de aquecimento de até 580°C por 17 h, para remoção do direcionador de estrutura (HMI) presente nos canais microporosos.

Impregnação de metal nos suportes

Os suportes catalíticos (Nanotubos de titanatos e zeólitas) foram alterados por meio do processo de ancoragem direta, envolvendo a substituição iônica do sódio (Na) pelo cobre (Cu), resultando em nanotubos modificadas com cobre (Cu-TNT) e zeólitas modificadas com cobre (zeólita Cu-MCM). Em uma preparação típica, em 100 mL de uma solução aquosa contendo $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) foi adicionado 0,5 g de suporte catalítico agitando-se vigorosamente o sistema por cerca de 30 min a temperatura ambiente. Posteriormente a amostra passa pelo processo de calcinação a 500°C por 4 horas.

Técnicas de Caracterização

Para avaliar a composição química dos suportes foi utilizado a técnica de Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Para avaliar a morfologia foram utilizadas a Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a Microscopia de transmissão eletrônica (MET). A técnica de Isotermas de adsorção – dessorção de N_2 foi empregada para avaliar a capacidade de adsorção, a distribuição de tamanho de poros e a área superficial específica. Por fim, a técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para avaliar a estrutura cristalina do suporte catalítico.

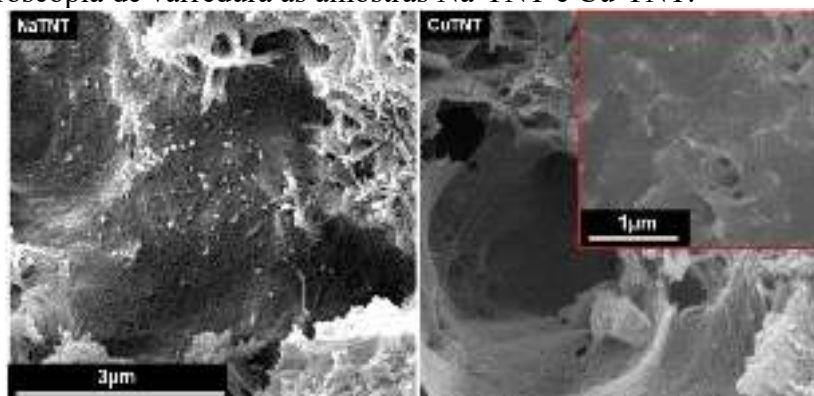
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados são as caracterizações dos nanotubos de titanato (TNT) e da zeólita MCM-22. Além das caracterizações dos suportes, também foram caracterizados os materiais impregnados com cobre (Cu-TNT e zeólita Cu-MCM).

Caracterização dos TNT e Cu-TNT

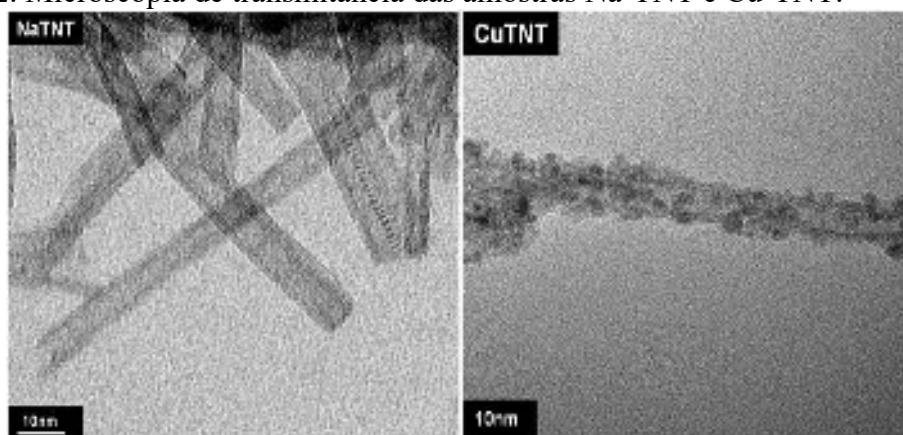
Para avaliar a morfologia dos nanotubos, bem como possíveis modificações geradas nas nanoestruturas desenvolvidas utilizou-se a técnica de MEV. Ao analisar a Figura 1, se pode notar a morfologia de tubos e algumas diferenças quando é adicionado o cobre, como a formação de partículas em suas superfícies. É possível analisar que são formados tubos alongados e aglomerados.

Figura 1. Microscopia de varredura as amostras Na-TNT e Cu-TNT.



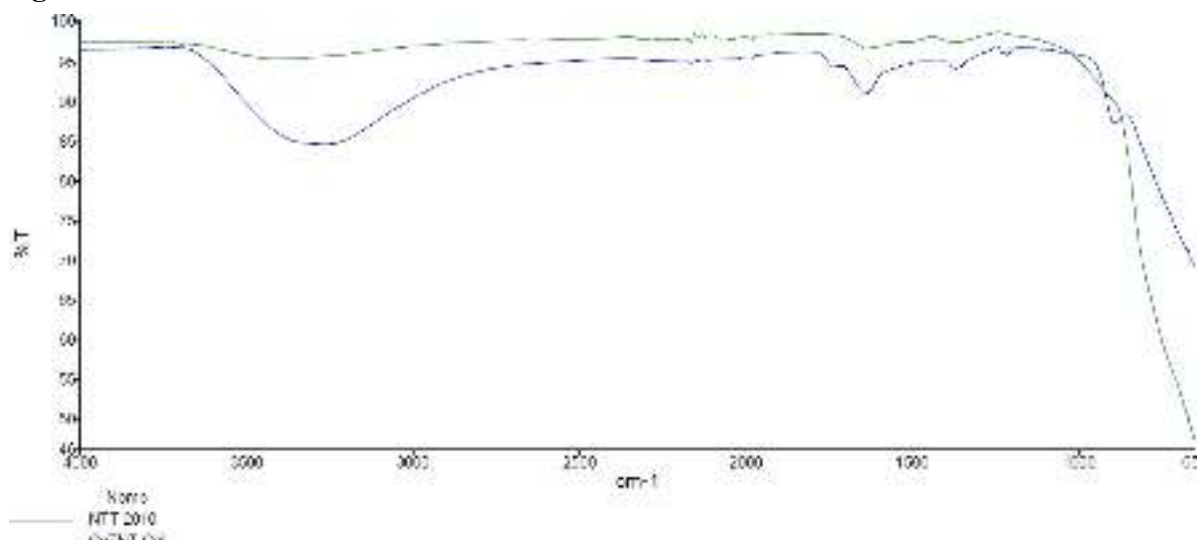
A técnica de MET foi utilizada para comprovar a formação de nanotubos através da presença da cavidade interna, além de verificar a existência ou não das paredes internas e para a verificação de possíveis diferenças ocasionadas pela adição de cobre na estrutura. Conforme a Figura 2, podemos observar que o Na-TNT apresenta forma tubular mais definitiva, sem pontos de maior densidade. O Cu-TNT sintetizado manteve a estrutura tubular, porém é possível observar pontos de maior densidade na superfície destes nanotubos no formato de pequenas partículas provenientes do metal.

Figura 2. Microscopia de transmitância das amostras Na-TNT e Cu-TNT.



Na Figura 3, podemos analisar no FTIR que a estrutura Na-TNT possui três bandas características, sendo a primeira localizada entre $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ atribuída a vibração dos grupos hidroxila superficiais provenientes da ligação Ti-OH , a segunda banda localizada entre $1640-1630\text{ cm}^{-1}$ referente a vibração de água molecular que no Cu-TNT não aparece devido ao processo de calcinação, já a terceira banda localizada entre $930-920\text{ cm}^{-1}$ referente a vibração da ligação Ti-O envolvendo átomos de oxigênio coordenados com os íons Na^+ . A banda próxima a 900 cm^{-1} que aparece no espectro do nanotubo TNT, não está presente no espectro do Cu-TNT, indicando uma possível troca iônica do Na^+ pelo Cu^{2+} . Além de que a banda dos grupos hidroxilas ($3500-3200\text{ cm}^{-1}$) é reduzida no Cu-TNT podendo estar relacionada a interação Ti-O-Cu gerada quando a troca é feita, indicando possivelmente uma ancoragem do metal na superfície dos nanotubos.

Figura 3. FTIR das amostras de TNT e Cu-TNT

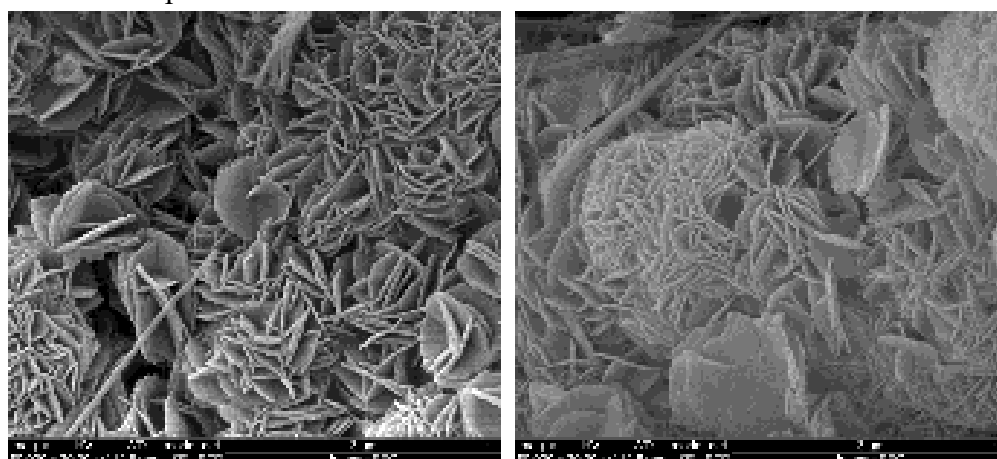


Os resultados das técnicas de adsorção e dessorção de N₂, difração de raios-X e Espectroscopia Raman, para respectivamente, analisar a área superficial, caracterizar a estrutura cristalina e analisar possíveis alterações na estrutura dos nanotubos (TNT e Cu-TNT), ainda estão em andamento e serão apresentados posteriormente.

Caracterização das zeólitas MCM-22 e Cu-MCM-22

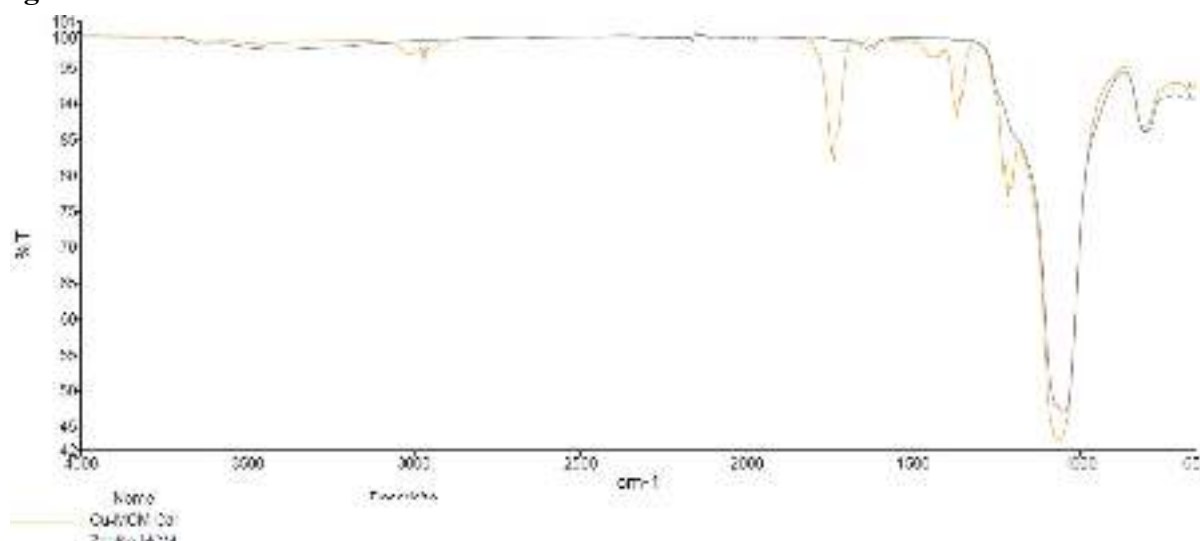
As zeólitas MCM-22 e Cu-MCM sintetizadas foram caracterizadas pela técnica de MEV. A Figura 4 apresenta partículas de vários tamanhos, compostas por cristalitos com comprimento de aproximadamente 0,5 µm. Além disso, estruturas fibrosas semelhantes a teias de aranha estão presentes, como àquelas descritas na literatura.

Figura 4. Microscopia de varredura das zeólitas MCM-22 e Cu-MCM



A análise dos espectros FTIR das zeólitas MCM-22 e Cu-MCM, mostrados na Figura 5, apresentam uma banda localizada na região de 1051 e 800 cm⁻¹ que se refere às vibrações de estiramento assimétrica e simétricas do tetraedro de SiO₄ em ambas as amostras. Outras bandas, presentes apenas na amostra Cu-MCM em 1623 e 1350 cm⁻¹ foram atribuídas as deformações axiais simétricas e assimétricas do grupo nitrato (NO₃) impregnado no suporte.

Figura 5. FTIR das amostras de Zeólitas MCM-22 e Cu-MCM.



As técnicas de isotermas de adsorção e dessorção de N₂, Difração de raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman, para respectivamente, analisar a área superficial, caracterizar a estrutura cristalina e analisar possíveis alterações na estrutura das zeólitas (MCM-22 e Cu-MCM), ainda estão em andamento e serão apresentado posteriormente.

4 CONCLUSÃO

Com base na metodologia empregada na síntese dos nanotubos de titanato e zeólita MCM-22 impregnados com nitrato de cobre, juntamente com os resultados obtidos nas caracterizações dos suportes catalíticos, podemos concluir que a combinação desses materiais apresenta potencial para ser utilizada na reação RWGS. Através da técnica de MEV, foi possível observar as modificações na morfologia das nanoestruturas com a adição de cobre, indicando alterações significativas nas propriedades dos catalisadores. Além disso, a caracterização por FTIR, MEV, MET e DRX permitiu avaliar a composição química, morfologia, distribuição de poros e estrutura cristalina dos suportes, fornecendo informações essenciais para compreender o desempenho catalítico esperado. Os resultados indicam que a síntese e caracterização desses catalisadores são passos importantes na busca por materiais eficazes na conversão de CO₂ em CO, com potencial para altos níveis de seletividade. A abordagem de impregnar os suportes com cobre demonstrou ser promissora para melhorar as propriedades catalíticas dos materiais, abrindo caminho para futuras pesquisas na área de catálise para a mitigação do CO₂. Portanto, a continuidade dos estudos e o aprimoramento desses catalisadores são essenciais para avançar no desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e na redução das emissões de gases de efeito estufa.

REFERÊNCIAS

- FAN, W. K.; TAHIR, M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂ hydrogenation to renewable methane: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105460, ago. 2021.
- FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2023. **Earth System Science Data**, v. 15, n. 12, p. 5301–5369, 5 dez. 2023.
- GAC, W. et al. Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO₂

methanation reaction. **Catalysis Today**, v. 357, p. 468–482, nov. 2020.

MONTEIRO, W. F. et al. Experimental-theoretical study of the epoxide structures effect on the CO₂ conversion to cyclic carbonates catalyzed by hybrid titanate nanostructures. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 37, p. 20–28, abr. 2020.

PANARITIS, C. et al. Electrochemical study of the metal-support interaction between FeO_x nanoparticles and cobalt oxide support for the reverse water gas shift reaction. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 56, p. 101824, fev. 2022.