

Síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos com potencial aplicação na produção de combustíveis sustentáveis de aviação via rota Alcohol-to-Jet (ATJ)

Thales M. Dos Santos^{1,2}, Eleessandra G. D. Santos^{1,2}, Lourdes O. Galvão^{1,2}, Fernanda T. Cruz^{1,2}, Rildo A. Fiuza Junior^{1,2,3}, Mauricio B. dos Santos^{1,2}, Artur J. S. Mascarenhas^{1,2,3,*}

¹ Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 40170-280, Brasil.

² Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40120-910, Salvador-BA, Brasil.

³ Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ), Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, Salvador – BA, 40170-280, Brasil.

*artur@ufba.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O uso de combustíveis sustentáveis de aviação emerge como uma das alternativas mais viáveis para descarbonizar o setor de aviação. A rota Alcohol-to-Jet (ATJ) é uma das soluções mais promissoras por usar como matéria-prima álcoois provenientes da biomassa. Neste trabalho, o zeólito H-ZSM-5 foi sintetizado pelo método hidrotérmico e em seguida impregnado com 5% de níquel. A análise térmica do zeólito recém-sintetizado possibilitou identificar a temperatura adequada para a calcinação. A análise por difração de raios-X do catalisador revelou a presença do zeólito ZSM-5 (topologia MFI) e de picos de NiO. A análise de FRX mostrou que o zeólito apresenta razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$ e o catalisador contém 4,8% de Ni. O MEV permitiu observar a presença de partículas esféricas, que são aglomerados de cristaltos prismáticos. A análise textural apresentou isoterma do tipo I (característica de materiais predominantemente microporosos), redução da área superficial e do volume de microporos, sugerindo que espécies de óxido de níquel sub-nanométricas podem estar bloqueando parcialmente os canais do zeólito.

Palavras-chave: catalisadores zeolíticos, Ni/H-ZSM-5, rota ATJ, combustíveis sustentáveis.

ABSTRACT - The use of sustainable aviation fuels emerges as one of the most viable alternatives to decarbonize the aviation sector. The Alcohol-to-Jet (ATJ) route is one of the most promising solutions because it uses alcohols from biomass as raw materials. In this work, the H-ZSM-5 zeolite was synthesized by the hydrothermal method and then impregnated with 5% nickel. Thermal analysis of the as-synthesized zeolite was used to identify the appropriate calcination temperature. X-ray diffraction analysis of the catalyst revealed the presence of ZSM-5 zeolite (MFI topology) and NiO peaks. XRF analysis showed that the zeolite has a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio = 38 and the catalyst contains 4.8% Ni. SEM allowed observing the presence of spherical particles, which are aggregates of prismatic crystallites. Textural analysis showed a type I isotherm (typical of predominantly microporous materials), reduced surface area and micropore volume, suggesting that sub-nanometric nickel oxide species may be partially blocking the zeolite channels.

Keywords: zeolitic catalysts, Ni/H-ZSM-5, ATJ route, sustainable fuels.

Introdução

Em virtude da crescente emissão de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, aliada à iminente escassez dos combustíveis fósseis, a pesquisa está cada vez mais centrada no desenvolvimento de alternativas sustentáveis que possam mitigar os seus efeitos nas mudanças climáticas (1). Desta maneira, devido ao acelerado crescimento populacional, à necessidade de viagens de longa distância, assim como do transporte de mercadorias por diversas regiões do mundo, o

setor de aviação vem se consolidando como um dos principais responsáveis pela emissão de CO_2 (1,2).

Conforme as estimativas, até 2050 as emissões devem aumentar de 3 a 7 vezes se medidas adequadas não forem implementadas. Desde a década de 1980, observa-se uma emissão anual de 3,6% de dióxido de carbono (CO_2). E, entre o período de 2000 a 2019 o setor mundial registrou um crescimento equivalente a 140% levando vários países como Reino Unido, Noruega, Estados Unidos da América dentre outros a adotarem uma mistura de querosene e biocombustível de aviação em seus voos (1,2). No Brasil, a

Lei 14.993/24, chamada Lei do Combustível do Futuro, prevê a redução da emissão dos GEE pela aviação pelo uso de combustíveis sustentáveis nas operações domésticas, aumentando de 1% em 2027 até 10% em 2037 (3).

Portanto, a substituição do combustível convencional de aviação por biocombustíveis derivados de biomassa, que possam ser transportados e armazenados sem que haja a necessidade de modificação do motor da aeronave, bem como da infraestrutura, são considerados *drop-in*, ou seja, apresentam propriedades semelhantes ao querosene de aviação com hidrocarbonetos na faixa de C_9 - C_{16} (faixa que inclui os cíclicos e aromáticos, lineares e ramificados) contribuindo de certa forma, para redução em até 80% nas emissões de CO_2 ao longo do ciclo de vida (4).

Para serem considerados adequados, os combustíveis sustentáveis de aviação (SAF – *Sustainable Aviation Fuel*) devem atender a certas especificações estabelecidas pelas normas (D7566) da American Society for Testing and Materials (ASTM) como viscosidade, densidade, baixo ponto de ebulição, menores pegadas de carbono e um alto valor calorífico (5). No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pela resolução nº. 856/2021, estabelece as especificações do querosene de aviação e combustíveis alternativos quanto ao controle de qualidade a serem atendidas (6).

Existem diversas rotas certificadas para a produção dos SAFs, tais como o hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA), conversão da biomassa em hidrocarbonetos líquidos (Fischer-Tropsch), hidroprocessamento de açúcares fermentados (HFS-SIP) e conversão de álcoois em querosene parafínico (ATJ) (5,6).

Entre as rotas alternativas, a Alcohol-to-Jet (ATJ) é constituída basicamente por reações catalíticas que envolvem a conversão de álcoois de cadeia curta (etanol e isobutanol) por meio de etapas como a desidratação, oligomerização e hidrogenação em combustíveis sustentáveis (7). De acordo com os estudos, a utilização de catalisadores zeolíticos contribui para a eficiência do processo, dentre os quais o SAPO-34 e H-ZSM-5 vem se destacando em virtude de características como alta área superficial, estabilidade térmica e acidez adequada, tornando-os promissores para as etapas de desidratação e oligomerização (8). Além disso, apresentam desempenho catalítico em outros processos catalíticos que envolvem a transformação da biomassa (8).

O catalisador H-ZSM-5 pode ser utilizado na sua forma protônica, porém a impregnação com metais de baixo custo tais como níquel (Ni), cobre (Cu) e cobalto (Co) contribui de certa forma para a eficiência catalítica no processo de hidrogenação. Diante disso, a combinação entre os sítios ácidos do zeólito com os sítios metálicos levam a formação de catalisadores bifuncionais (9-11).

Portanto, o objetivo do respectivo trabalho é sintetizar e caracterizar o zeólito H-ZSM-5 de topologia MFI para

posterior impregnação com níquel para que futuramente possa ser aprimorado e aplicado em sistemas catalíticos.

Experimental

Síntese do zeólito H-ZSM-5

A síntese do zeólito ZSM-5 foi conduzida através do método hidrotérmico com adaptações na metodologia proposta pela *International Zeolite Association* (IZA) (12), utilizando como reagentes o hidróxido de tetrapropilamônio (TPA-OH, Sigma-Aldrich, 20% em solução aquosa), Sílica Aerosil 200 (Sigma-Aldrich), hidróxido de sódio (NaOH, Synth), aluminato de sódio ($NaAlO_2$, Synth) e água deionizada. A síntese foi estruturada em três etapas sendo elas: Etapa I (preparação do gel de sementes), Etapa II (preparação do gel de síntese) e Etapa III (Tratamento hidrotérmico).

Na etapa I, utilizou-se um béquer de polipropileno onde foi adicionado 71 mL de água deionizada e, em seguida, 1,38 gramas de NaOH (para a completa dissolução foi utilizado um agitador mecânico acoplado a uma pá de plástico). Posteriormente, com o auxílio de uma bureta, incorporou-se a mistura reacional 11,70 mL da solução de TPAOH gota a gota, permanecendo sob agitação durante 20 minutos. Em seguida, foi adicionado ao béquer 15,89 g de sílica Aerosil 200 lentamente e em pequenas porções. A mistura permaneceu durante 1 hora sob agitação vigorosa visando-se a obtenção de um gel homogêneo, o qual foi envelhecido à temperatura ambiente ($25^\circ C$) por um período de 16 horas (sem necessidade de agitação).

Na etapa II, em um béquer de polipropileno foram adicionados 86,78 g de água deionizada e, em seguida, 0,88 g de NaOH. Após a completa dissolução, foi adicionado 1,03 g de aluminato de sódio ($NaAlO_2$) à mistura. Posteriormente, foi adicionado ao béquer 11,31 g de sílica Aerosil 200 em pequenas porções mantendo-se sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionado 5 g do gel de sementes (preparado anteriormente) ao meio reacional, deixando-se sob agitação a temperatura ambiente por mais 1 hora até completa homogeneização.

Na etapa III, o gel de síntese foi transferido para uma autoclave de aço inoxidável de 150 mL (contendo copo interno de teflon) para tratamento hidrotérmico estático a $180^\circ C$ por 40 horas. Após o período de tratamento, a autoclave foi resfriada em água corrente e, a amostra recém-sintetizada foi lavada e filtrada utilizando uma bomba a vácuo. A amostra foi seca em uma estufa a $100^\circ C$ por 24 horas e, para a remoção do direcionador orgânico da estrutura do zeólito, a amostra foi calcinada em uma mufla partindo-se de uma temperatura de $50^\circ C$ até $500^\circ C$, com taxa de aquecimento de $1^\circ C\ min^{-1}$ sob vazão de nitrogênio ($50\ mL\ min^{-1}$). Ao atingir $500^\circ C$, o gás foi trocado por ar sintético com vazão de $50\ mL\ min^{-1}$, permanecendo na

temperatura por mais 3 horas e, logo após, o material é resfriado ainda sob vazão de ar sintético.

Conversão à forma ácida

A conversão à forma ácida do material se deu através da adição da amostra a uma solução (1 mol L⁻¹) de cloreto de amônio (NH₄Cl) utilizando-se como proporção a relação de 1 g de zeólito para 100 mL de solução, o qual foi mantido sob agitação por cerca de 16 horas e, em seguida, filtrado. Após secagem, o material foi calcinado novamente a uma temperatura de 500°C em ar sintético com uma taxa de aquecimento de 1°C min⁻¹ em fluxo de 50 mL min⁻¹ de ar sintético por cerca de 3 horas.

Preparação do catalisador Ni/H-ZSM-5

Inicialmente foi preparada uma solução de nitrato de níquel (II) hexahidratado, Ni(NO₃)₂·6H₂O, em um balão de 400 mL. Logo após, foi adicionado 4 g da amostra (H-ZSM-5) no balão. Para iniciar o processo de impregnação o balão foi acoplado a um rotaevaporador mantendo o banho aquecido em 70°C até que todo o solvente fosse completamente eliminado, permanecendo somente a fase sólida. O resíduo sólido foi calcinado em ar sintético em um fluxo de 50 mL min⁻¹ a 500°C por 3 h.

Caracterização dos materiais

A análise termogravimétrica do material foi realizada em um equipamento da Shimadzu DTG-60H, utilizando-se como condições: 5 mg de amostra, vazão de N₂ de 50 mL.min⁻¹ com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

A análise elementar do zeólito H-ZSM-5 e do catalisador 5%Ni/H-ZSM-5 foi realizada por Fluorescência de Raios X em um equipamento Bruker S8 Tiger. As amostras foram pastilhadas em suporte de ácido bórico usando 10 – 15 kgf de pressão e analisadas no método semiquantitativo.

Os difratogramas de raios X foram coletados em um difratômetro Shimadzu XRD6000, com monocromador de grafite operando com radiação de CuKα a 40 kV, 30 mA, com uma velocidade de 2°min⁻¹ e ângulo de 2θ na região de 1,4 a 50°. Para isso, foram utilizadas fendas de 0,5° para divergência, 0,5° para espalhamento e 0,15 mm para recepção.

A morfologia dos materiais foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura em um microscópio Hitachi S3400N. As amostras foram dispersas em suportes de latão, recobertos com fita adesiva de carbono e as imagens foram coletadas sem prévia metalização das amostras.

As isotermas dos materiais foram obtidas por meio da utilização do equipamento da Micromeritics ASAP-2020, a -196°C, as amostras foram pré-tratadas a 200°C por cerca de 4 horas sob vácuo (2 μmHg) visando-se a remoção de qualquer tipo de espécie que estivesse fisissorvida na superfície da amostra. Os resultados obtidos foram tratados

utilizando-se os respectivos métodos: BET e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Resultados e Discussão

Termogravimetria

As curvas TG/DTG do material recém-sintetizado estão apresentadas na Figura 1.

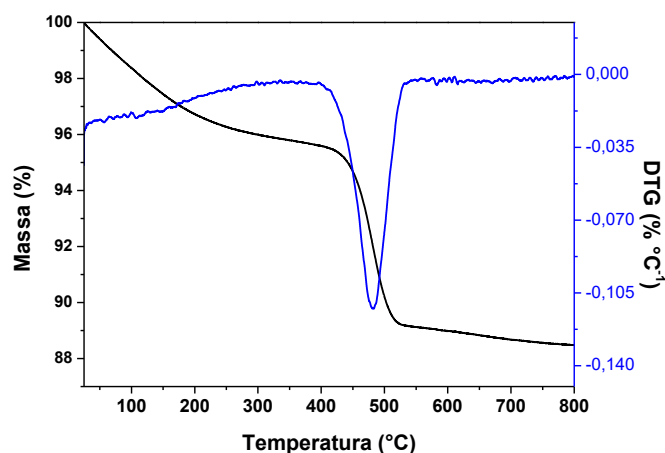


Figura 1. TG/DTG do zeólito ZSM-5 recém-sintetizado.

De acordo com as curvas e a derivada é possível perceber a presença de três eventos: i) desidratação do zeólito (100-250°C) o qual refere-se à água fisissorvida; ii) decomposição do cátion TPA⁺ presentes na estrutura do material (300-500°C); e iii) decomposição dos resíduos do direcionador da estrutura do zeólito (600 a 700°C) (13). Com base nos dados de TG/DTG, o material foi calcinado a 500°C, antes do zeólito ser submetido a troca iônica para conversão à forma ácida e impregnação com níquel.

Fluorescência de Raios X

A análise elementar dos materiais foi realizada através da fluorescência de raios X e os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fluorescência de raios X dos materiais preparados

Amostras	H-ZSM-5	Ni/H-ZSM-5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	39	40
Na/SiO ₂	0,05	-
Teor de NiO (%)	-	6,12

A partir da fluorescência de raios-X foi possível verificar que a razão molar do zeólito H-ZSM-5 sintetizado foi de SiO₂/Al₂O₃ = 39. Além disso, a presença de 6,1% de NiO a qual 4,81% correspondem ao Ni.

Difração de raios-X

Os difratogramas dos materiais (H-ZSM-5) na forma

ácida e o suporte (Ni/H-ZSM-5) impregnado com 4,8% de níquel estão apresentados na Figura 2.

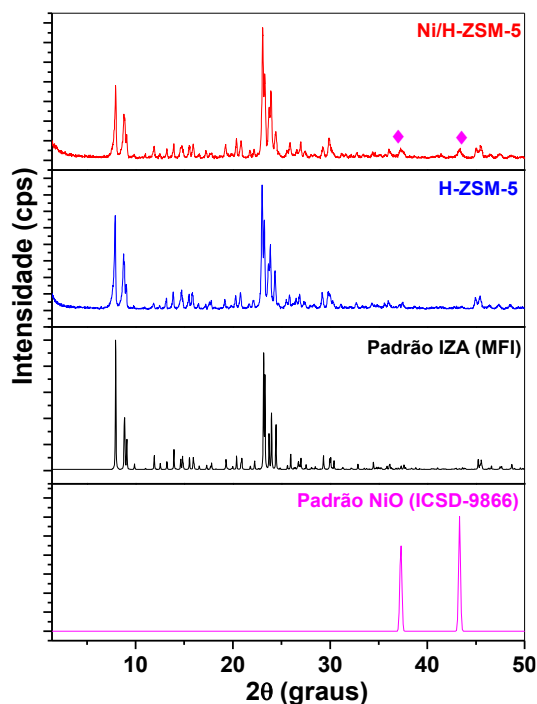


Figura 2. Difratogramas de raios X do zeólito na forma ácida e do catalisador Ni/H-ZSM-5.

Observa-se que a síntese do zeólito ZSM-5 ocorreu com sucesso, pois o material apresenta picos de difração característicos da topologia MFI (PDF#01-080-0922) e não houve alterações significativas na cristalinidade do zeólito, após troca iônica para conversão à forma ácida, seguida de calcinação. Este resultado está de acordo com observações prévias da literatura (14).

Além disso, após a impregnação com níquel há o aparecimento de picos de difração característicos de óxido de níquel (NiO) em $2\theta = 37,2^\circ$ e $43,2^\circ$. Os picos referem-se à fase cúbica de NiO, conforme a ficha cristalográfica PDF#00-044-1159 (14, 15).

Por meio de uma análise semiquantitativa de fases, observou-se que, 97% do material Ni/H-ZSM-5 corresponde a fase H-ZSM-5 e 3% a NiO segregado. Através da equação de Scherrer que relaciona o ângulo de Bragg (θ_B), o comprimento de onda dos raios-X (λ) e a largura a meia altura do pico de difração (FWHM) foi possível calcular o tamanho do cristalito (D) segregado resultando em 17,4 nm.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para estudar a morfologia e o tamanho dos cristais das amostras. As imagens na Figura 3 são imagens do H-ZSM-5 calcinado (A_1 e A_2) e após impregnação com níquel (B_1 e B_2).

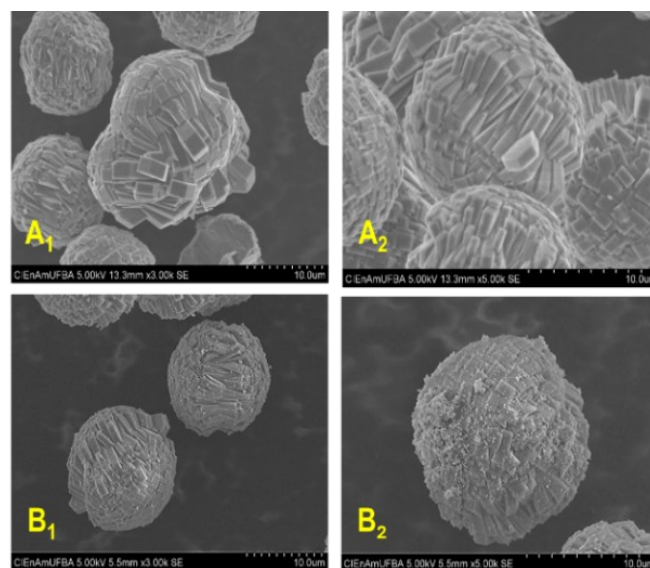


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura: (a) H-ZSM-5 e (b) Ni/H-ZSM-5.

Através do MEV, é possível observar que o material em questão é formado por aglomerados de cristalitos prismáticos, com partículas aproximadamente esféricas de tamanho $\sim 13,5$ nm de diâmetro, estando de acordo com os estudos desenvolvidos na literatura (16). Observa-se o aumento da rugosidade após a impregnação com níquel sugere a presença de óxidos de níquel (NiO) na superfície externa das partículas.

Propriedades Texturais

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos materiais de topologia MFI estão apresentadas na Figura 4 abaixo.

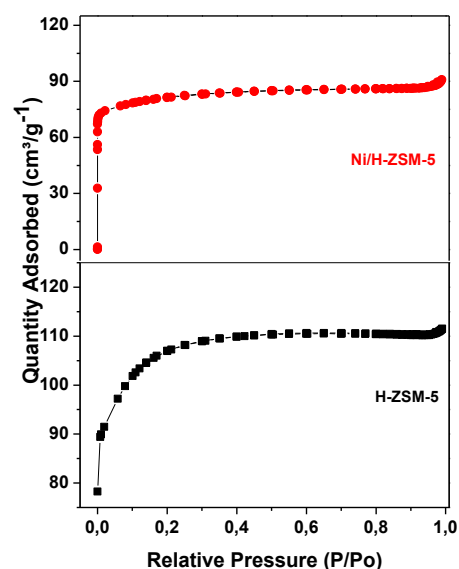


Figura 4. Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 do material de topologia MFI na forma ácida e impregnado.

Conforme os perfis das isotermas e, de acordo com o sistema de classificação estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), as isotermas em questão são do tipo I(b), característica de materiais sólidos predominantemente microporosos, com a presença de microporos mais largos e mesoporos possivelmente estreitos, além de ser caracterizada pela adsorção em monocamada (17).

Na Tabela 2 abaixo estão apresentadas as propriedades texturais dos materiais.

Tabela 2. Análise textural dos materiais preparados

Amostras	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	S _{DR} (m ² g ⁻¹)	S _{micro} (cm ³ g ⁻¹) ^a	S _{meso} (cm ³ g ⁻¹) ^a
H-ZSM-5	378	450	0,1109 (72,58%)	0,0419 (27,42%)
Ni/H-ZSM-5	286	345	0,1107 (95,6%)	0,0051 (4,4%)

^a Método NLDFT

As distribuições de tamanhos de poros por NLDFT sugerem que os materiais são predominantemente microporosos (72,58 e 95,6%) com contribuição de mesoporos (27,42 e 4,4%). As diminuições das áreas e volumes de microporos sugerem bloqueio parcial por espécies de óxido de níquel sub-nanométricas.

Conclusões

No presente trabalho, foi possível obter o zeólito H-ZSM-5, bem como, incorporar Ni ao suporte H-ZSM-5 por meio de adaptações na metodologia proposta pela IZA, visando-se ampliar a sua potencial eficiência em reações específicas como na rota ATJ. Além disso, o estudo permitiu perceber que a etapa de calcinação possibilita a remoção de compostos orgânicos e voláteis presentes na estrutura do zeólito da mesma forma que, garante a pureza do material e a estabilidade térmica. Enquanto, a troca iônica permite a substituição de cátions como o sódio (Na⁺) por íons de hidrogênio (H⁺) presentes na estrutura do zeólito permitindo o aumento da quantidade de sítios ácidos de Bronsted-Lowry. A utilização de técnicas para caracterizar os materiais desempenharam um papel fundamental possibilitando a compreensão detalhada sobre a estabilidade térmica, a porosidade e distribuição de tamanhos de poros, área superficial, confirmação da estrutura cristalina, morfologia e os componentes químicos presentes no zeólito.

Agradecimentos

T. M. dos Santos agradece à CAPES pela bolsa de estudos, aos projetos USINA (FINEP 0057/21), CATSUS-H2 (CNPq, processo n.405869/2022-3) e FGTL (FINEP 2435/22).

Referências

1. B.H.H. Goh; C.T. Chong; H.C. Ong; T. Seljak; T. Katrasnik; V. Józsa et al, *Energy conversion and management*, **2022**, 251, 114974.
2. N. Bitossi; L. German; A. Harris; K. Leow, *Technology Review*, **2020**, 64, 263-278.
3. BRASIL. Portos e Aeroportos. Disponível em: <<https://www.gov.br/portos-e-aeroportos/pt-br>> Acesso em 07/05/2024.
4. E. Cabrera; J.M.M. Sousa, *Energies*, **2022**, 15, 2440.
5. N.A.A. Qasem; A. Mourad; A. Abderrahmane; Z. Said; O. Younis; K. Guedri et al, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2024**, 149, 4287-4312.
6. ANP. Resolução ANP N° 856/2021. Disponível em: <<https://atosoficiais.com.br/anp/resolucao-n-856-2021>> Acesso em: 07/05/2025.
7. Z. Liu; J. Liao; Y. Gong; J. Song; T. Wang, *Energy Conversion and Management*, **2024**, 299, 117833.
8. B. Liu; C. Hou; Y. Gao; J. Chen; Q. Zhang; Q. Zhou et al, *J Solid State Chem.* **2025**, 347, 125320.
9. J. Hu; H. Jiang; Y. Guo; J. Liu; D. Xu; G. Wu et al, *Microporous Mesoporous Mater.* **2025**, 390, 113596.
10. M. Dusselier; M.E. Davis, *Chemical Reviews*, **2018**, 118, 5265-5329.
11. Z.Q. Yu; Y.X. Xiao; D. Liang; C. Zhao; Z. Huang; G.Q. Cheng et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2025**, 13, 115608.
12. R. Harry E. *Verified Synthesis of zeolitic materials*. Gulf Professional Publishing; 2001, 266.
13. M. Rutkowska; D. Macina; Z. Piwowarska; M. Gajewska; U. Diaz; L. Chmielarz, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 4849.
14. J. Ziebro; I. Lukasiewicz; E. Borowiak; B. Michalkiewicz, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 145308.
15. International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File (PDF), PDF#00-044-1159, 1970.
16. H. Chen; X. Zhang; J. Zhang; Q. Wang. *RSC Advances*, **2017**, 73, 46109-46117.
17. M. Rahman; M. Muttakin; A. Animesh; A. Z. Shafiullah; B. B. Saha, *Energies*, **2019**, 23, 4565.