

Explorando catalisadores suportados em Al-SBA-15: Síntese e caracterização para futuras aplicações na Hidrogenação de CO₂

Jully M. Pérez R.¹, Emerson B. Mogollón¹, Vitor A. Duarte¹, Pedro A. Arroyo^{1*}

¹Laboratório de Catálise Heterogênea e Biocombustíveis (LCHBio) / Departamento de Engenharia Química / Universidade Estadual de Maringá, Paraná, Brasil.

*E-mail: paarroyo@uem.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – A crescente preocupação com o aumento da concentração de CO₂ na atmosfera impulsiona e dá valor à estratégia promissora de obtenção de hidrocarbonetos via reação de hidrogenação. Assim, o presente trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de catalisadores a base cobalto e cobre, suportados em Al-SBA-15 e promovidos por céria (CeO₂), para aplicação na hidrogenação do CO₂. Para isso, os metais foram incorporados pelo método de impregnação ao ponto úmido e caracterizados por fisissorção de N₂, difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), redução com hidrogênio a temperatura programada (TPR-H₂), dessorção de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Verificou-se uma diminuição de área específica e volume de poros após impregnação da céria e dos metais, porém, a estrutura mesoporosa da Al-SBA-15 se manteve, o que pode indicar que as partículas metálicas podem estar localizadas preferencialmente nos canais da estrutura. De fato, a partir dos difratogramas verificou-se que as partículas de cobre possuem tamanho de cristalito pequeno e podem estar, dessa maneira, bem distribuídas nos canais mesoporosos, sendo potenciado pela presença da céria. Os perfis de TPR mostraram que a adição de cobre promoveu uma melhora significativa na temperatura de redução das espécies de cobalto. Este efeito sinérgico entre céria, cobalto e cobre é promissor para o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e eficientes para a hidrogenação de CO₂, permitindo a ativação do catalisador em temperaturas mais brandas, o que pode, consequentemente, possibilitar um aumento na seletividade a hidrocarbonetos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos, redução de CO₂, cobalto-cobre, material mesoporoso.

ABSTRACT – The growing concern about the increase in CO₂ concentration in the atmosphere drives and gives value to the promising strategy of obtaining hydrocarbons via hydrogenation reaction. Thus, the present work aims to synthesize and characterize cobalt and copper-based catalysts, supported on Al-SBA-15 and promoted by ceria (CeO₂), for application in CO₂ hydrogenation. For this, the metals were incorporated by the wet point impregnation method and characterized by N₂ physisorption, X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence (XRF), temperature-programmed hydrogen reduction (TPR-H₂), temperature-programmed NH₃ desorption (TPD-NH₃) and transmission electron microscopy (TEM). A decrease in specific area and pore volume was observed after impregnation of ceria and metals, however, the mesoporous structure of Al-SBA-15 was maintained, which may indicate that the metal particles may be preferentially distributed in the channels of the structure. In fact, from the diffractograms it was verified that the copper particles have small crystallite size and may be, therefore, well distributed in the mesoporous channels, being enhanced by the presence of ceria. The TPR profiles showed that the addition of copper promoted a significant improvement in the temperature reduction of the cobalt species. This synergistic effect between ceria, cobalt and copper is promising for the development of more active and efficient catalysts for the hydrogenation of CO₂, allowing the activation of the catalyst at milder temperatures, which may, consequently, enable an increase in the selectivity to hydrocarbons.

Keywords: Hydrocarbons, CO₂ reduction, cobalt-copper, mesoporous material.

Introdução

Na busca por soluções sustentáveis que promova a redução de gases de efeito estufa e atendam à meta de limitar o aquecimento global a 1,5 °C, as tecnologias de Captura, Utilização e Armazenamento de carbono (CCUS)

desempenham um papel crucial ao mitigar a liberação de grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), contribuindo para uma transição energética mais eficiente.

Nesse contexto, a Hidrogenação de CO₂ como reação para reduzir as emissões de CO₂ e produção de hidrocarbonetos tem se tornado uma alternativa promissora

para enfrentar o aumento da concentração do gás, que ultrapassou 420 ppm em 2024, segundo reportado pela NOAA. O processo consta de duas etapas consecutivas, começando com a redução do CO₂ a CO (equação 1), por meio da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), e a hidrogenação de CO (equação 2), por meio da síntese de Fischer-Tropsch (FTS), para produzir hidrocarbonetos com cadeias de diferentes tamanhos (1,2).

RWGS:	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(1)
	$\Delta H_{300^\circ\text{C}}^\circ = 38 \text{ kJ/mol}$	

FTS:	$n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1} + n\text{H}_2\text{O}$	(2)
	$\Delta H_{300^\circ\text{C}}^\circ = -166 \text{ kJ/mol}$	

Na busca para analisar e aperfeiçoar os resultados na hidrogenação de CO₂, diversos suportes têm sido estudados, como SiO₂, γ-Al₂O₃ e algumas zeólitas (ZSM-5, Y), para metais tais como Fe, Co e Ru (3,4), obtendo-se catalisadores com propriedades que ajudam a ter uma elevada atividade catalítica e elevada seletividade aos produtos desejados. Nesse contexto, pode-se destacar como suporte a estrutura mesoporosa da SBA-15, com alta área específica, alta resistência térmica, mecânica e química (5). Além disso, essa estrutura possibilita a incorporação de heteroátomos, tal como o Al, que confere propriedades ácidas a este suporte.

Um exemplo do uso da SBA-15 como suporte promissor é o catalisador Co/SBA-15, aplicado na hidrogenação seletiva de CO₂ por Liang et al. (6). A forte interação Co-SBA-15 favoreceu a formação de metano, mas com baixa seletividade para RWGS. Lu et al. (7) observaram maior seletividade para RWGS em catalisadores NiO/SBA-15, devido a partículas menores de NiO, com distribuição estreita nos mesoporos, e a seletividade de CO foi 100 %, independentemente da temperatura.

Também é possível destacar o trabalho de Cai et al. (8), que desenvolveram catalisadores bifuncionais Co/Al-SBA-15, ajustando a acidez do suporte para a produção seletiva de combustível de aviação via síntese Fischer-Tropsch. Os resultados mostraram uma alta seletividade (52,4 %) para hidrocarbonetos C₈-C₁₈, com maior produção de iso-parafinas, indicando a influência da acidez do suporte na distribuição dos produtos.

Catalisadores com CeO₂ têm demonstrado grande potencial na reação de hidrogenação do CO₂ por meio da reação de RWGS, devido a suas propriedades de oxidação do Ce⁴⁺ e redução parcial do Ce³⁺ e, também, porque proporciona centros ácido-base (9). Para Haibo et al (10), a adição de CeO₂ como promotor diminuiu a deposição de carbono e melhorou a estabilidade do catalisador. Não obstante, o papel da CeO₂ na hidrogenação de CO₂ ainda é motivo de debate.

Para selecionar os metais ativos que interagem na hidrogenação, começando pelo desempenho do cobre na redução de CO₂, Mao et al. (11) demonstraram que uma melhor dispersão e maior área ativa de Cu aumentaram significativamente a adsorção de CO₂ no catalisador Cu-ZnO/SBA-15. Além disso, uma maior dispersão e um menor tamanho de partícula de Cu melhoraram a atividade da reação de deslocamento gás-água (WGS), em temperatura abaixo de 280 °C, conforme evidenciado em outro estudo realizado por Ahn et al. (12).

Na etapa de redução do CO, o cobalto destaca-se como o metal mais utilizado, por proporcionar maiores rendimentos em hidrocarbonetos de cadeia longa (13). Segundo Cai et al. (8), a dispersão e o tamanho das partículas de cobalto influenciaram diretamente a conversão e a produção de hidrocarbonetos desejados para combustível de aviação. Além disso, a interação do cobalto com suportes como Al-SBA-15 pode potencializar a seletividade para frações de hidrocarbonetos C₁₀-C₁₄, ideais para querosene de aviação, ao promover sítios ativos mais acessíveis e estáveis durante a síntese de Fischer-Tropsch.

Portanto, o objetivo deste trabalho é a síntese e caracterização de catalisadores para a hidrogenação de CO₂ a base de cobre e cobalto, geralmente utilizados nas reações de RGS e FTS, suportados em Al-SBA-15 e promovidos com céria, que introduzem propriedades ácidas e redox, respectivamente, para a produção de hidrocarbonetos.

Experimental

Sínteses dos catalisadores

O suporte Al-SBA-15 foi sintetizado com uma razão nominal Si/Al=10, segundo o método proposto por Zhao et al. (14). Após filtração, a amostra foi calcinada a 550 °C por 6 h (taxa de aquecimento de 1 °C/min), para eliminar completamente o surfactante e estabilizar a estrutura mesoporosa.

A preparação do catalisador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15 pelo método de impregnação incipiente foi em duas etapas. Na primeira, se dissolveu em água deionizada a quantidade apropriada de nitrato de cério hexahidratado (Ce(NO₃)₃·6H₂O), equivalente a 8 % em massa de CeO₂, sendo calcinado a 550 °C por 5 h. Na sequência, houve adição de uma mistura de 5 % de cobalto (nitrato de cobalto hexahidratado Co(NO₃)₂·6H₂O) e 2 % de cobre (nitrato de cobre Cu(NO₃)₂·3H₂O)), efetuando novamente uma calcinação a 550 °C por 5 h.

Caracterizações dos catalisadores

A análise de Fluorescência de raios X (FRX) para determinar a composição das amostras foi conduzida em um

espectrômetro de FRX portátil Epsilon 1 (Malvern Panalytical, Holanda).

As propriedades texturais das amostras foram medidas segundo a análise de Fisissorção de Nitrogênio a 77 K, empregando um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes dos experimentos, as amostras foram desgasificadas a 200 °C, sob vácuo, por 12 h.

A estrutura e fases presentes nas amostras foi analisada por Difractometria de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, tendo como fonte de radiação o Cu-K α (1,54Å).

As morfologias das amostras foram obtidas utilizando o microscópio JOEL JEM-1400 com feixe de 100 kV.

Tanto a redução por H₂ com temperatura programada (TPR-H₂) quanto a dessorção de temperatura programadas de NH₃ (TPD-NH₃) foram realizadas no equipamento micromeritics Autochem II Chemisorption Analyser 2950.

Resultados e Discussão

Propriedades texturais

Na Figura 1 são mostradas as isotermas de fisissorção de N₂ para as amostras suportadas em Al-SBA-15 calcinadas. Estas isotermas são classificadas para todas as amostras como isotermas do tipo IV(a), com histerese tipo H2(b), típicas de materiais mesoporosos, começando com adsorção monocamada e multicamada, seguida de condensação nos poros. No entanto, a quantidade adsorvida (cm³/g STP) diminui com a adição de CeO₂ e CoCu, refletindo a redução na área específica total e no volume de poros.

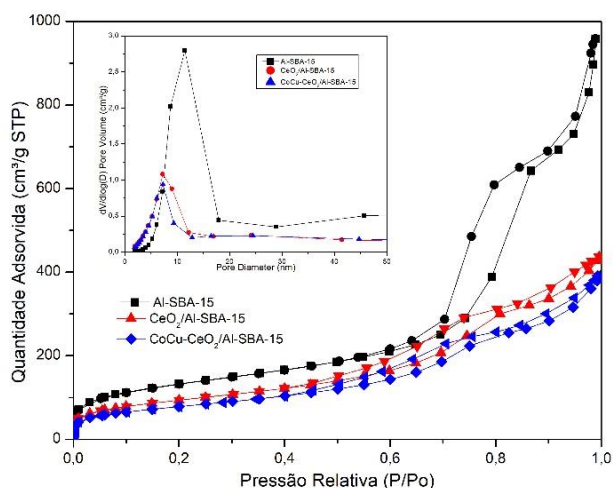


Figura 1. Isotermas de fisissorção de nitrogênio para as amostras suportadas em Al-SBA-15. Distribuição de tamanho de poros no inset.

As propriedades texturais resultantes são apresentadas na Tabela 1. Pode-se observar que a área específica teve um valor de 476 m²/g, que diminuiu 28,6 % ao se adicionar a ceria, e 39,9 % com relação a Al-SBA-15 ao incorporar CoCu. Isso indica que partículas de CeO₂ e CoCu podem estar ocupando ou bloqueando parcialmente os poros do suporte, reduzindo a área acessível.

Os valores do volume de poros e de tamanho médio do poro também mostraram uma diminuição após impregnação da ceria e os metais, indicando que os metais e promotor podem ter sido depositados dentro dos mesoporos, o que diminui o volume poroso disponível.

Tabela 1. Propriedades texturais do suporte Al-SBA-15 e dos catalisadores CeO₂/Al-SBA-15 e CoCu-CeO₂/Al-SBA-1

Amostra	Área específica BET (m ² /g)	Volume de poros BJH (cm ³ /g)	Tamanho do poro BJH (nm)
Al-SBA-15	476	1,48	12,5
CeO ₂ /Al-SBA-15	340	0,68	7,9
CoCu-CeO ₂ /Al-SBA-15	286	0,60	8,4

Os perfis de redução para as amostras suportadas em Al-SBA-15 são apresentados na Figura 2.

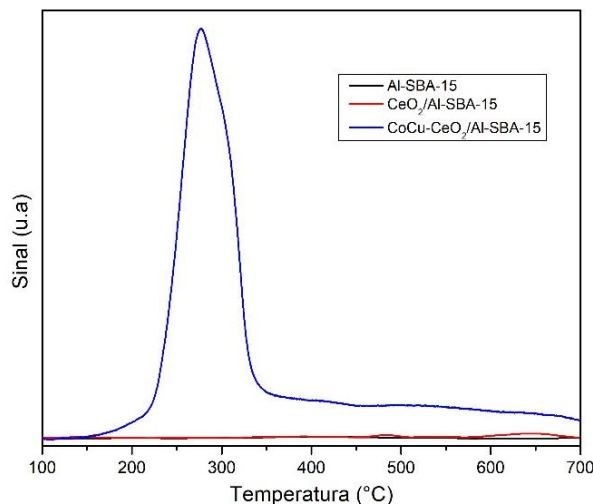


Figura 2. Perfis de TPR-H₂ de Al-SBA-15, CeO₂/Al-SBA-15, CoCu-CeO₂/Al-SBA-15

O suporte de Al-SBA-15 não apresenta picos observáveis. A amostra CeO₂/Al-SBA-15 apresenta um pico acima de 600 °C, que pode ser atribuído à redução da CeO₂ para Ce metálico. Para o catalisador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15 é observado um pico principal em torno de 280 °C, atribuído à redução de CuO a Cu metálico, temperatura um tanto maior que relatado na literatura (11,12). Também se

observa que há um pequeno ombro em 310 °C, que representa a redução de $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}^0$. Os picos encontrados e sua disposição para o catalisador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15 podem indicar interação entre o cobre e o cobalto, que acarreta uma diminuição da temperatura de redução do cobalto, geralmente apresentada na literatura (15).

Propriedades estruturais e morfologia

Os padrões de DRX dos catalisadores são apresentados na Figura 2, na faixa de 5-80 °2θ, observando o pico em 25 °2θ, característico da sílica amorfa presente em todas as amostras (8). Após cada impregnação destacam-se os picos adicionais para cada metal, começando com céria em °2θ = 28,6; 33,1; 47,5; 56,4; 69,5 e 76,8 (5). Os picos referentes ao cobalto e ao cobre em °2θ = 19; 31,3; 36,9; 38,6; 55,7; 65,1 (8) e °2θ = 35,5; 38,7; 56,7 (12); respectivamente.

Os resultados após cada impregnação indicam que as espécies de cobalto quanto do cobre estão bem dispersas devido a pouca intensidade dos picos presentes para cada espécie, que é demonstrado ao se obter o tamanho dos cristaltos para Co₃O₄ ~13nm e CuO ~6nm. Também se observa uma superposição de mais de um pico entre o cobalto com cobre (°2θ = ~38) e cobre com céria (°2θ = ~56) que pode acontecer por sua semelhança na estrutura cristalina.

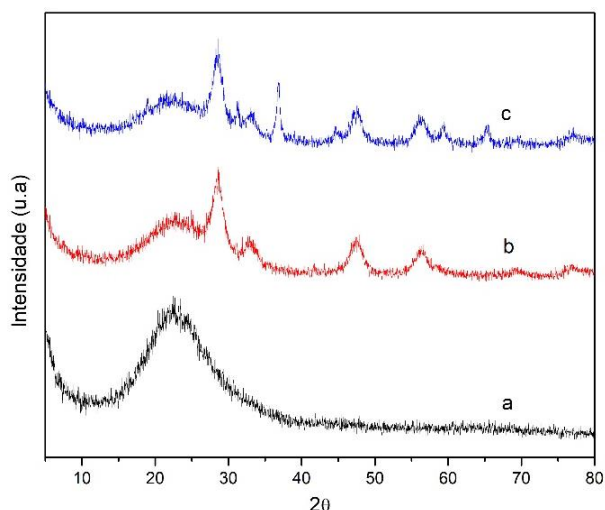


Figura 3. Difratograma de raios X para a) Al-SBA-15, b) CeO₂/Al-SBA-15, c) CoCu-CeO₂/Al-SBA-15

A análise de FRX determinou o teor de CeO₂ (10,1-10,3 %), Co (6,9 %) e Cu (3,2 %) acima dos esperados de CeO₂ (8 %), Co (5 %) e Cu (2 %), o que sugere um possível erro na síntese com imprecisões na pesagem dos precursores.

Considerando ajustar o método de cálculo da impregnação e uma nova avaliação.

Tabela 2. Composição dos materiais Al-SBA-15, CeO₂/Al-SBA-15 e CoCu-CeO₂/Al-SBA-1 determinada por FRX

Amostra	Teor de metal (% mássico) ^a		
	CeO ₂	Co	Cu
Al-SBA-15	-	-	-
CeO ₂ /Al-SBA-15	10,3	-	-
CoCu-CeO ₂ /Al-SBA-15	10,1	6,9	3,2

Na Figura 4 são mostradas as imagens de MET do catalisador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15, em diferentes escalas (50, 100 e 200 nm). As imagens revelam os canais cilíndricos paralelos e a estrutura hexagonal característica do material mesoporoso SBA-15 (7), preservada após a impregnação da CeO₂ e CoCu.

As imagens também mostram partículas escuras dispersas sobre o suporte, sugerindo que os metais e a céria foram impregnados dentro da estrutura mesoporosa, embora alguns aglomerados de partículas indicando interações entre os metais ou sinterização. Esses resultados sugerem que a estrutura da Al-SBA-15 contribui para a estabilidade térmica do catalisador, enquanto a sinergia entre Co, Cu e CeO₂ pode melhorar a redutibilidade, potencializando seu comportamento catalítica.

Propriedades superficiais

A análise de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) para as amostras são mostradas na Figura 5, apresentando três picos distintos em cada uma das forças dos sítios ácidos. Na faixa de 100-250 °C, as três amostras apresentam um pico relacionado aos sítios fracos, essa contribuição da acidez principalmente se dá pela incorporação do alumínio (8), cuja intensidade diminui com a adição de CeO₂ e CoCu relacionada à redução da área específica determinada pelo método BET.

No intervalo de sítio médios (250-400 °C) o suporte Al-SBA-15 tem um ombro em ~300°C sugerindo ter uma pequena quantidade de sítios, ao adicionar CeO₂ se introduzem sítios ácidos médios; enquanto o catalisador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15 o pico a 400 °C se intensifica, o que pode resultar na contribuição de Co₃O₄ e CuO, que também tem propriedades ácido-básicas.

Finalmente na faixa de sítios ácidos fortes, temperaturas ~400 °C, confirma-se que a incorporação de CeO₂, CoCu ao catalisador contribui modificando a distribuição dos sítios ácidos e introduzindo interações sinérgicas que podem ajustar a força e a densidade desses sítios, afetando a seletividade catalítica.

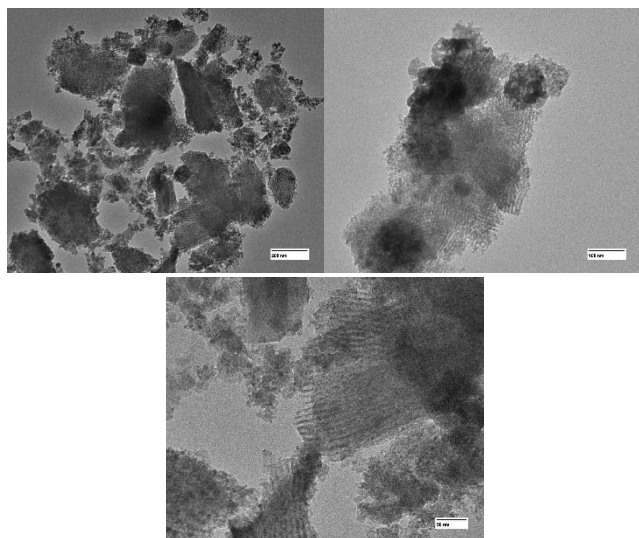


Figura 4. Micrografias MET para o catalizador CoCu-CeO₂/Al-SBA-15

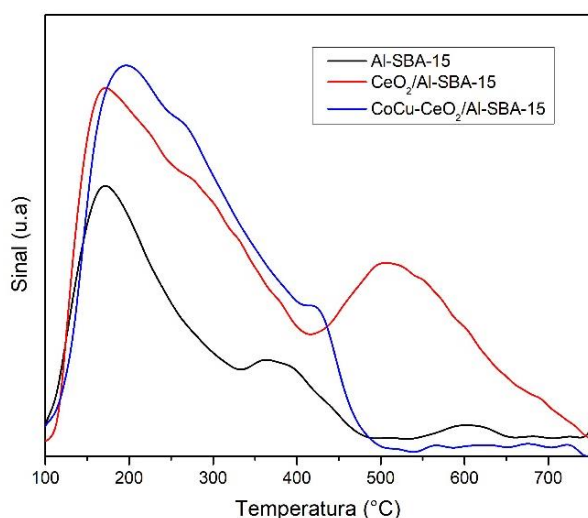


Figura 5. Curvas de dessorção de amônia a temperatura programada para as amostras suportadas em Al-SBA-15

Conclusões

Neste estudo, catalisadores de CoCu suportados em Al-SBA-15 com razão nominal Si/Al de 10 e promovidos com ceria foram sintetizados e caracterizados para seu uso na hidrogenação de CO₂. Os resultados revelam que a adição de cobre e a promoção com ceria facilitaram significativamente a redução das espécies de cobalto. Além disso, a preservação da estrutura mesoporosa do suporte e boa dispersão dos metais, aponta a habilidade significativa do catalisador para a conversão de CO₂ e seletividade aprimorada a produtos desejados nas condições de reação.

Agradecimentos

Agradecimento à CAPES e ao NAPI-HCR.

Referências

1. L. Wei; Y. Zhang; C. Liu; J. Hong; Q. Xiao, et al. *ChemCatChem*. **2017**, 9(20):3895-903
2. E. Iglesia; *Applied Catalysis A: General*. **1997**, vol 161
3. P. Kangvansura; LM. Chew; W. Saengsui; P. Santawaja; Y. Poo-arporn; M. Muhler; et al. *Catal Today*. **2016**, 275:59-65
4. H. Yang; C. Zhang; P. Gao; H. Wang; X. Li; L. Zhong, et al. *Royal Society of Chemistry*. **2017**, 4580-98
5. MC. Bacariza; I. Graça; S. Bebianio; J. Lopez; C. Henriques. *Chem Eng Sci*. **2018**, 175:72-83
6. H. Liang; B. Zhang; P. Gao; X. Liu; X. Yang; et al. *Chem Catalysis*. **2022**, 2(3):610-21
7. B. Lu; K. Kawamoto. *J Environ Chem Eng*. **2013**, 1(3):300-9
8. Y. Cai; X. Xu; H. Wang; L. Wang; L. Chen; R. Li, et al. *Ind Eng Chem Res*. **2018**, 57(11):3844-54
9. M. Boaro; S. Colussi; A. Trovarelli. *Frontiers in Chemistry*. *Frontiers Media S.A.*, **2019**
10. S. Haibo; S. Shikong. *Chinese Journal of Catalysis*. **2006**
11. D. Mao; J. Zhang; H. Zhang; D. Wu. *Catal Today*. **2022**, 402:60-6
12. S. Ahn; H. Na; K. Jeon; Y. Lee; K. Kim; J. Shim, et al. *Catal Today*. **2020**, 352:166-74
13. A. Dinse; M. Aigner; M. Ulbrich; G. Johnson; A. Bell. *J Catal*. **2012**, 288:104-14
14. D. Zhao; Q. Huo; J. Feng. **1998**
15. J. Han; Z. Xiong; Z. Zhang; H. Zhang; P. Zhou; F. Yu. *Catalysts*. **2018**, 8(12)