

Influência do tempo de envelhecimento em catalisadores do tipo hidrotalcita avaliados na hidrogenação do CO₂ a metanol

Gabriela S. Zanelli ^{1*}, Alessandra F. Lucredio ¹, Elisabete M. Assaf ¹, José M. Assaf ²

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

*e-mail: gabriela.zanelli@usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A intensificação das emissões de CO₂ tem aumentado seu acúmulo na atmosfera, agravando o efeito estufa e exigindo estratégias para sua mitigação. A hidrogenação catalítica do CO₂ tem se destacado como uma tecnologia promissora para reciclagem de carbono, especialmente na produção de metanol, um composto essencial para diversos setores. No entanto, apesar dos avanços, desafios persistem, impulsionando o desenvolvimento de novos catalisadores. Nesse contexto, este estudo investiga catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL), sintetizados com diferentes tempos de envelhecimento, visando otimizar a conversão do CO₂ em metanol. Os resultados indicaram que a ausência do processo de envelhecimento favoreceu a síntese de metanol, pois reduziu o tamanho médio dos cristaltos de Cu, aumentando a dispersão do metal e, consequentemente, a atividade catalítica na conversão de CO₂.

Palavras-chave: Catalise heterogênea, Hidrogenação do CO₂, Produção de metanol.

ABSTRACT - The intensification of CO₂ emissions has increased its accumulation in the atmosphere, exacerbating the greenhouse effect and requiring mitigation strategies. Catalytic hydrogenation of CO₂ has emerged as a promising carbon recycling technology, particularly for methanol production, a crucial compound for various industries. However, despite advancements, challenges persist, driving the development of new catalysts. In this context, this study investigates catalysts derived from layered double hydroxides (LDH), synthesized with different aging times to optimize CO₂ conversion into methanol. The results indicated that the absence of the aging process favored methanol synthesis by reducing the average size of Cu crystallites, enhancing metal dispersion, and consequently increasing catalytic activity in CO₂ conversion.

Keywords: Heterogeneous Catalysis, CO₂ Hydrogenation, Methanol Production.

Introdução

Crescentes preocupações ambientais, como emissões de gases de efeito estufa e aquecimento global, impulsionam a busca por matérias-primas renováveis. A conversão do CO₂ em combustíveis e produtos químicos de alto valor agregado surge como uma alternativa industrialmente viável, sendo a hidrogenação catalítica uma tecnologia promissora para a síntese de substâncias como o metanol (1). Esse composto desempenha um papel crucial tanto como carreador de hidrogênio em células de

combustível, quanto intermediário na produção de olefinas (2).

Catalisadores à base de Cu/ZnO são amplamente empregados na síntese de metanol via hidrogenação do CO₂ e têm sido objeto de extensa investigação na literatura. No entanto, ainda enfrentam desafios significativos, como desativação, sinterização e segregação de fases durante os processos catalíticos, o que motiva intensamente a busca por materiais mais eficientes e estáveis. (3). Uma abordagem promissora é o emprego de estruturas do tipo hidrotalcita, também denominadas hidróxidos duplos lamelares (HDL), que, segundo a literatura, podem prevenir

a agregação de nanopartículas de Cu durante a redução e reação, favorecendo a redutibilidade das espécies de Cu^{2+} e possibilitando um desempenho catalítico superior (4).

Buscando superar as limitações ainda presentes nos catalisadores à base de Cu/ZnO, inúmeros esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novos catalisadores por meio da incorporação de diferentes promotores e suportes (4,5). A introdução de Ga^{3+} possibilita modificações durante a síntese de precursores do tipo hidroxicarbonato, favorecendo a formação de precursores com estrutura HDL, além de aumentar a atividade, a estabilidade e a resistência térmica dos catalisadores (6, 7). Catalisadores do tipo $(\text{CuZn})_{1-x}\text{Gax}$, derivados de precursores com estrutura hidrotalcita, apresentam melhora na dispersão de Cu e na geração de sítios ativos Cu-ZnOx, tornando-se candidatos promissores para a hidrogenação do CO_2 em metanol. Esse aprimoramento deve-se ao fato de que catalisadores originados de estruturas de hidrotalcita preservam sua morfologia de camadas ultrafinas, mesmo exibindo uma fase amorfa após a calcinação. Essas fases amorfas favorecem a formação de cristais metálicos de cobre altamente dispersos, de dimensões reduzidas e elevada área superficial, decorados com uma quantidade residual de átomos de Zn (7).

Com base nessa premissa, este estudo propôs o desenvolvimento de catalisadores derivados de precursores com estrutura HDL, contendo cobre, zinco e gálio, sintetizados sob diferentes tempos de envelhecimento (0h, 12h e 24h) e avaliados na hidrogenação catalítica do CO_2 para a produção de metanol.

Experimental

Materiais e métodos

Para a síntese dos catalisadores foi preparada uma solução precursora dos metais (150 mL) incluindo quantidades desejadas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) e $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich). Essa solução foi adicionada gota a gota a 25 mL de solução básica de Na_2CO_3 0,8 M sob alta agitação. Durante a etapa de nucleação, o valor do pH foi mantido em 8 por adição de uma solução de NaOH 2,0 M. Após envelhecimento por 24, 12 ou 0h sob agitação à temperatura ambiente, a mistura foi filtrada e lavada com água DI até o pH ficar próximo de 7. Em seguida a amostra sólida obtida foi dispersada em 200 mL de acetona e agitada à temperatura ambiente durante 1h. Por fim, o sólido resultante foi filtrado, lavado cuidadosamente com acetona e seco durante a noite em temperatura ambiente.

Os materiais obtidos foram calcinados a 330 °C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob constante fluxo de ar. Os sólidos foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS); Difração de Raios X; Fisissorção de nitrogênio para determinação da área superficial (A.S) pelo método de BET, Redução a Temperatura Programada e Passivação com N_2O . Posteriormente, foram avaliados na hidrogenação de CO_2 para produção de metanol em um reator tubular de leito fixo e fluxo contínuo de alta pressão, usando aproximadamente 0,1 g de catalisador calcinado. Antes de cada teste reacional o catalisador foi reduzido a 290 °C por 1 h sob pressão atmosférica com fluxo de H_2 puro ($30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Após a redução, a temperatura foi resfriada abaixo de 50°C e o reator foi pressurizado a 3 MPa (30 bar) com a mistura dos gases CO_2/H_2 (razão molar 1/3). As atividades dos catalisadores foram determinadas sob um fluxo constante da mistura CO_2/H_2 através do leito do catalisador, WHSV= $9,2 \text{ h}^{-1}$ e nas temperaturas de 250, 270 e 290°C.

Os produtos gasosos foram analisados quantitativamente em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A (Agilent Technologies) equipado com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chamas (FID). A seletividade para metanol e CO e a conversão de CO_2 foram calculadas pelas equações a seguir.

$$\text{Sel. Molar } (\text{CH}_3\text{OH e CO}) (\%) = \frac{(\text{FTx}) \cdot (\text{Áreax})}{\Sigma(\text{FTx} \cdot \text{Áreax})} \times 100$$

$$\text{Conv. CO}_2 (\%) = \frac{\Sigma (N^\circ \text{ mols prod. formados})}{N^\circ \text{ de mols de CO}_2 \text{ alimentado}} \times 100$$

onde, FTx e Áreax representam respectivamente o fator de calibração usado para cada componente individual x (x= CH_3OH e CO) e a área dos picos dos cromatogramas. E multiplicando FTx por Áreax tem-se quantidade de mols de cada produto formado.

Os tamanhos médios de cristalito de Cu (d) dos catalisadores foram calculados conforme descrito pela equação:

$$d (\text{nm}) = \frac{Fg}{p \times S_{Cu}} \times \frac{m^3}{10^6 \text{ cm}^3} \times \frac{10^9 \text{ nm}}{m}$$

onde, Fg é o fator geométrico do cristalito (sendo, cubo =5), p a massa específica do metal ativo (g/cm^3) e S_{Cu} a área superficial de metal ativo (m^2/g de metal).

Resultados e Discussão

A Tabela 1 apresenta a nomenclatura e a composição dos materiais sintetizados, obtidos pela análise de Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS). De maneira geral é evidente que todos as amostras apresentam um valor

real próximo do nominal, sugerindo que uma síntese bem sucedida.

Tabela 1. Composição dos materiais sintetizados

Amostra	Elementos	% mass. da Síntese	% mass. EDS
CZG - 0h	Cu: Zn: Ga	40: 30: 30	49±5: 32±4: 18±3
CZG - 12h	Cu: Zn: Ga	40: 30: 30	49±5: 31±4: 18±3
CZG - 24h	Cu: Zn: Ga	40: 30: 30	49±5: 32 ±2: 19±3

A Figura 1.A apresenta os difratogramas dos precursores catalíticos, onde é possível verificar que todos os compostos mostram os picos típicos para estruturas do tipo hidrotalcita em $2\theta = \sim 12^\circ$, 24° e 35° , atribuída aos planos cristalinos (0 0 3), (0 0 6), e (0 0 9) na estrutura em camadas, com uma simetria romboédrica (3R) (JCPDS 51-0045 e 37-0630) (6). A difração de raios X do plano (1 1 0) e (1 1 3) também pode ser observada em $2\theta = \sim 60^\circ$ e $\sim 61^\circ$ para as amostras 0h e 12h, enquanto na amostra 24h apenas o plano (1 1 0) em $\sim 60^\circ$ é visível. Esses picos de difração característicos revelam uma dispersão homogênea de íons metálicos nas camadas de hidróxido. Nenhuma outra fase cristalina foi observada.

Na Figura 1.B estão apresentados os difratogramas das amostras calcinadas a 330°C , onde fica evidente que, independentemente do tempo de envelhecimento ao qual a amostra foi submetida, o tratamento térmico destruiu a estrutura do tipo hidrotalcita, uma vez que nenhuma reflexão característica de HDLs está presente nos padrões de raios X. Contudo, vale observar que o difratograma das amostras também não revelou qualquer formação de estruturas de espinélio ou óxidos metálicos, indicando que os HDLs têm uma fase cineticamente mais estável do que as fases convencionais (7). Esse resultado sugere a presença de uma fase amorfa com uma quantidade vestigial de óxidos duplos lamelares (ODL), sem atingir o segundo estágio da estrutura em camada colapsada (8).

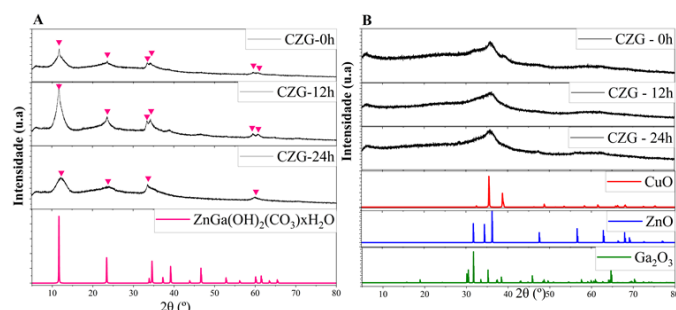


Figura 1. Difração de raios X. A. Precursores Catalíticos. B. Calcinados a 330°C

A área superficial específica (A.S), o consumo de hidrogênio, a área metálica (A.M), a dispersão de metal (D.M) e o tamanho médio de cristalito de cobre metálico (T.M) das amostras estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos catalisadores

Amostra	A.S (m^2/g de catalisador)	Consumo de H_2 (mmol)	A.M (m^2/g de metal)	D.M (%)	T.M (nm)
CZG - 0h	163	0,29	135	30	4
CZG - 12h	166	0,26	84	19	7
CZG - 24h	174	0,28	123	28	5

Analisando a área superficial específica dos materiais, observa-se que o aumento do tempo de envelhecimento tende a favorecer sua ampliação. À medida que o tempo foi estendido de 0 para 12 e 24 horas, a área superficial específica aumentou de 163 para 166 e, posteriormente, para $174 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses resultados indicam uma tendência de aumento da área superficial com 24 horas de envelhecimento.

Já a análise de redução a temperatura programada (TPR) revelou que a amostra sem envelhecimento apresentou o maior consumo de hidrogênio, indicando um maior potencial de redução do cobre superficial disponível como sítio ativo neste catalisador. Seguida pela amostra envelhecida por 24 h, que apresentou o segundo maior consumo de hidrogênio. E por último a amostra envelhecida por 12 h apresentou a menor porcentagem de redução. Essa também foi a ordem obtida pela análise de passivação com N_2O ao analisar a área metálica e a dispersão de metal apresentada pelas amostras, sendo: CZG - 0h > CZG - 24h > CZG - 12h.

Considerando o tamanho médio de cristalito de cobre, verifica-se que a amostra que não foi submetida ao processo de envelhecimento apresentou o menor tamanho de cristalito e consequentemente a maior dispersão. Esses resultados estão de acordo com achados da literatura, uma vez que se sabe que na catálise, o tamanho médio de cristalito está intimamente ligado a dispersão e quanto menor o tamanho médio de cristalito maior a dispersão (10).

A Figura 2 apresenta os resultados catalíticos da hidrogenação do CO_2 a metanol em diferentes temperaturas. Inicialmente, a 250°C , observa-se que a amostra sem envelhecimento apresentou a maior conversão de CO_2 em comparação com as demais. Em relação à seletividade, a amostra envelhecida por 24 h demonstrou ser a mais seletiva para metanol, com um desempenho ligeiramente superior ao da amostra sem envelhecimento. Por outro lado, a amostra envelhecida por 12 h exibiu a menor seletividade ao metanol e a menor conversão de CO_2 , indicando o pior desempenho na reação. Esses resultados podem ser atribuídos ao menor consumo de hidrogênio da amostra CZG-12h, associado à sua menor área metálica e à menor dispersão do metal, refletindo uma quantidade reduzida de sítios ativos disponíveis.

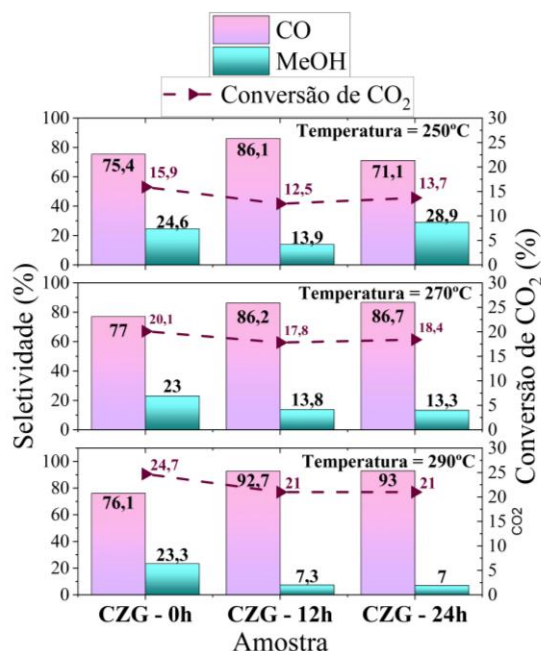


Figura 2. Resultados catalíticos da hidrogenação do CO₂ a metanol em diferentes temperaturas

Com o aumento da temperatura de reação para 270°C e 290°C, verificou-se um crescimento na conversão de CO₂ para todas as amostras, o que pode ser explicado pela termodinâmica do processo (11). A amostra sem envelhecimento manteve a maior conversão em relação às demais. No que diz respeito à seletividade para metanol, apenas a amostra sem envelhecimento conseguiu preservar uma seletividade significativa com o aumento da temperatura, enquanto as amostras envelhecidas por 12 e 24 h apresentaram uma queda na seletividade.

Considerando simultaneamente a conversão de CO₂ e a seletividade para metanol, verifica-se que o melhor desempenho foi alcançado pela amostra sem envelhecimento (CZG-0h) a 290 °C, com uma conversão de 24,7% e seletividade de 23,3%. Esse desempenho superior pode ser atribuído ao maior consumo de hidrogênio, que resultou em uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis, bem como a maior dispersão de metal (Tabela 2) que favoreceu uma maior interação entre Cu-Zn-Ga promovendo uma maior atividade catalítica. A literatura indica que a incorporação de gálio (Ga) em sistemas Cu/ZnO pode favorecer uma dispersão mais eficiente do cobre (Cu), resultando na formação de cristalitos menores, mais acessíveis e com maior exposição da superfície ativa de Cu. (12). Somando a isso, este estudo demonstra que embora a ausência do processo de envelhecimento não favoreça o aumento da área superficial (Tabela 2), essa condição contribui na dispersão do Cu, devido o favorecimento de menores tamanhos médios de cristalitos, o que resultou em uma melhor atividade catalítica.

Conclusões

O estudo da variação do tempo de envelhecimento em catalisadores do tipo hidróxidos duplo lamelares (HDL) aplicados na hidrogenação catalítica do CO₂ ao metanol revelou que não submeter os materiais ao processo de envelhecimento acarretou em uma diminuição no tamanho médio de cristalitos de Cu, gerando uma maior dispersão de metal e possibilitando maior atividade na conversão de CO₂ e formação de metanol.

Agradecimentos

Agradecemos o apoio da FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (processo nº 2024/00032-4).

Referências

1. P. Gao, L. Zhang, S. Li, Z. Zhou, Y. Sun. *ACS Central Science*, **2020**, 6, 1657-1670.
2. E. Cheol Ra, K. Young Kim, E. Hyup Kim, H. Lee, K. An. *ACS Catal*, **2020**, 10, 11318–11345.
3. S. Saeidi, S. Najari, V. Hessel, K. Wilson, F. Keil, P. Concepción, L. Suib, E. Rodrigues. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2021**, 85, 100905.
4. P. Gao, F. Li, H.J. Zhan, N. Zhao, F.K. Xiao, W. Wei, L.S. Zhong, H. Wang, Y.H. Sun, *J. Catal*, **2013**, 298, 51–60.
5. S. Li, Y. Wang, B. Yang, L. Guo. *Appl. Catal., A*, **2019**, 571, 51–60.
6. F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana. *J. Catal.* **2013**, 300, 141–151.
7. Li, M.M-J.; Chen, C.; Ayvali, T.; Suo, H.; Zheng, J.; Teixeira, I.F.; Ye, L.; Zou, H.; O'hare, D.; Tsang, S. C. E. *ACS Catal*, **2018**, 8, 4390-4401.
8. P.Gao, L.Zhong, L. Zhang, H. Wang, N. Zhao, W.Wei, Y.Sun. *Royal Society of Chemistry*. **2015**, 5, 4365-4377
9. Chen, P.; Zhao, G.; Liu, Y.; Lu, Y. *Applied Catalysis A*, **2018**, 562, 234–240.
10. M. Schmal. *Catálise heterogênea*. J. Gama, Ed.; Rio de Janeiro, 2019; 11-7593.
11. M. Behrens, I. Kasatkin, S. Kuhl, G. Weinberg, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 386–397.
12. P. Chen, G. Zhao, Y. Liu, Y. Lu, *Applied Catalysis A*. **2018**, 562, 234–240.