

Crescimento de nanoestruturas *grass-like* de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em monolitos metálicos 3D por tratamento hidrotérmico: estratégias na dispersão de Fe para aplicação na hidrogenação do CO_2

Anna Luiza Ferreira Santos Silva¹, Carla Ramos Moreira^{1,2}, Erika Batista Silveira¹, Lucas Henrique Monteiro Paodjuenas¹, Paula Mendes Jardim¹, Fabio Souza Toniolo^{1,*}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ

²Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz

*E-mail: toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Este trabalho propõe o desenvolvimento de catalisadores para a hidrogenação de CO_2 a olefinas leves, visando uma rota mais sustentável para a indústria química. Utilizando manufatura aditiva e revestimento com nanoestruturas de alumina, buscou-se criar uma superfície otimizada para a deposição controlada de nanopartículas de ferro. A caracterização por MEV e MET confirmou o crescimento das nanoestruturas e a boa dispersão das nanopartículas, indicando o potencial da abordagem para aplicação catalítica eficiente.

Palavras-chave: monólitos de Al, hidrogenação de CO_2 , olefinas, manufatura aditiva.

ABSTRACT – This work proposes the development of catalysts for CO_2 hydrogenation into light olefins, aiming for a more sustainable route for the chemical industry. Using additive manufacturing and alumina nanostructure coating, the goal was to create an optimized surface for the controlled deposition of iron nanoparticles. Characterization by SEM and TEM confirmed the growth of the nanostructures and good nanoparticle dispersion, indicating the potential of the approach for efficient catalytic application.

Keywords: Al monoliths, CO_2 hydrogenation, olefins, additive manufacturing.

Introdução

A produção de olefinas leves ($\text{C}_2\text{--C}_4$) a partir de CO_2 é uma alternativa sustentável às rotas fósseis, mitigando emissões e valorizando o CO_2 como matéria-prima (1). Portanto, catalisadores multifuncionais à base de ferro (Fe) são promissores, atuando nas reações RWGS e FTO. Por isso, este trabalho propõe a síntese de um catalisador $\text{Al-3D/Al}_2\text{O}_3/\text{FeOx}$, utilizando um monólito de alumínio impresso em 3D funcionalizado com nanoestruturas *grass-like* de alumina, visando melhor dispersão do ferro e maior seletividade para olefinas (2).

Experimental

Preparação dos catalisadores

Monolitos de alumínio (ALKIMAT) foram submetidos a dois tratamentos hidrotérmicos distintos: imersão em água a 100°C por 1 hora e tratamento em autoclave a 150°C por 16 horas. Ambos os tratamentos visavam promover o crescimento de nanoestruturas de alumina *grass-like*, seguidas de calcinação ($400^\circ\text{C}/2\text{ h}$, $30^\circ\text{C}/\text{min}$) para estabilização (2). A fase ativa (Fe) foi depositada por impregnação úmida com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (0,5M ou 0,05M), em monolitos com tratamento brando, variando o tempo de imersão (30, 60, 120 min). Após secagem (N_2) e estufa ($100^\circ\text{C}/24\text{ h}$), as amostras foram calcinadas ($400^\circ\text{C}/2\text{ h}$,

$1^\circ\text{C}/\text{min}$) (3). As amostras foram identificadas conforme a nomenclatura Fe.X.Y/H.Z, onde X representa o tempo de imersão, Y, a concentração de ferro e Z, a condicao de hidrotratamento

Caracterização dos catalisadores

A morfologia das nanoestruturas e a dispersão de Fe foram analisadas por MEV (Versa 3D) e EDS. A presença de nanopartículas de Fe foi confirmada por MET (Titan G2 80-200) após raspagem do monólito Fe.30_0,5/H.100.

Resultados e Discussão

A Figuras 1 apresenta a morfologia das nanoestruturas “*grass-like*” formadas nos monolitos H.100 e H.150. Observa-se que no tratamento brando (H.100), gerou-se estruturas mais finas e curtas, enquanto o tratamento severo (H.150) resulta em nanoestruturas mais robustas e longas.

Após o depósito da fase ativa por dip-coating, avaliou-se a aderência das nanopartículas de ferro em ambas as morfologias. As imagens MEV e análises EDS indicam recobrimento das nanoestruturas por uma camada de óxido (Figuras 2 e 3).

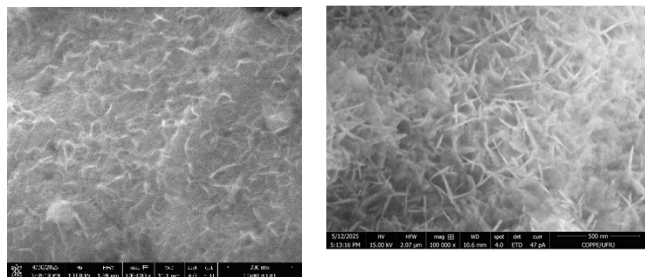


Figura 1. Microscopia eletrônica de varredura das nanoestruturas grass-like pós tratamento H.100 e H.150, respectivamente.

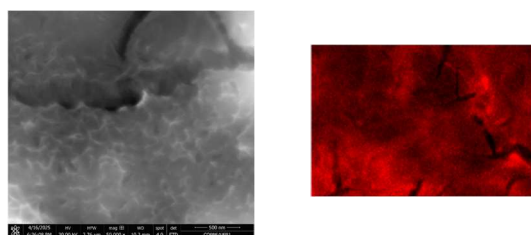


Figura 2. MEV e EDS Fe120_0,5/H.100

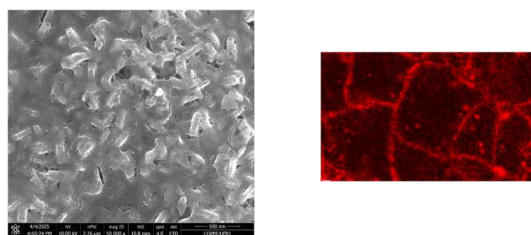


Figura 3. MEV e EDS Fe120_0,5/H.150

Visando obter nanopartículas bem dispersas sobre as estruturas “grass-like”, ajustaram-se os parâmetros de impregnação nos monólitos H.100, dada a melhor aderência observada, visto que os tratamentos brando e severo obtiveram, aproximadamente, 3% e 12% de ferro, respectivamente. Nas condições variáveis (H.100 por 30, 60, 120 min; 0,5 M e 0,05M), as estruturas grass-like não foram totalmente recobertas, mantendo-se expostas, com boa incorporação de ferro conforme EDS. Os monólitos impregnados na solução 0,05M não obtiveram porcentagens satisfatórias de fase ativa, ficando entre 1-2%.

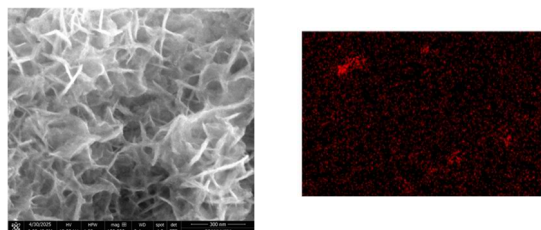


Figura 4. MEV e EDS Fe.30_0,5/H.100, 6% de ferro.

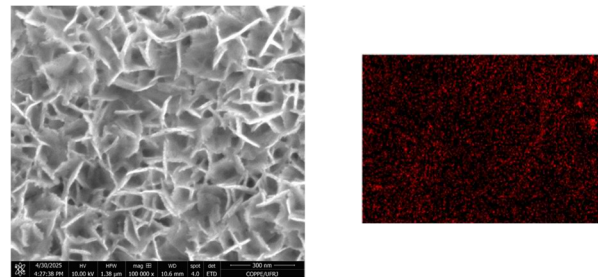


Figura 5. MEV e EDS Fe.60_0,5M/H.100, 9% de ferro.

Para confirmar a presença de nanopartículas, o monólito Fe.30_0,5/H.100 foi raspado e analisado por MET (Figura 6). As condições ideais de crescimento e impregnação serão definidas com base na dispersão das nanopartículas. Os catalisadores mais promissores serão testados na hidrogenação de CO₂ para olefinas (280–350 °C, H₂/CO₂ = 3:1).

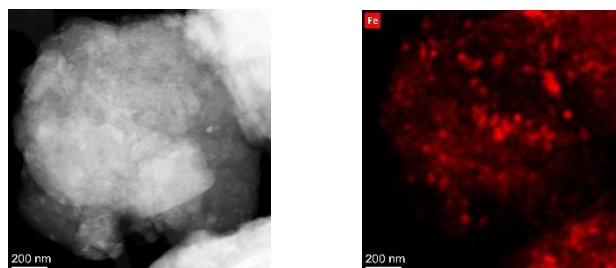


Figura 6. TEM e EDS raspagem das estruturas.

Conclusões

A utilização de monólitos de alumínio produzidos por manufatura aditiva e funcionalizados com nanoestruturas de alumina mostrou-se eficaz para a ancoragem de nanopartículas de ferro. O tratamento brando resultou em melhor dispersão e exposição das estruturas, favorecendo a impregnação. Os resultados indicam o potencial da metodologia para o desenvolvimento de catalisadores eficientes na hidrogenação de CO₂ a olefinas de baixo carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Multiusuário de Microscopia da COPPE (PEMM) pelas análises de microscopia. Os autores também agradecem a FAPERJ (SEI-260003/018347/2024) pelo apoio financeiro.

Referências

1. N. Almuqati, et al. *Fuel*. **2024**, 366, 132127.
2. S. Ono; H. Asoh. *Corrosion Science*. **2021**, 181, 10922.
3. L. Villegas, et al. *Applied Catalysis A: General*. **2007**, 320, 43.