

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Júlia Soares Rodrigues

**ZEÓLITA COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS E
IMPREGNADA COM NÍQUEL APLICADA COMO CATALISADOR
HETEROGÊNEO PARA A CONVERSÃO DE CO₂**

Belo Horizonte

2022

Júlia Soares Rodrigues

**ZEÓLITA COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS E IMPREGNADA COM
NÍQUEL APLICADA COMO CATALISADOR HETEROGÊNEO PARA A
CONVERSÃO DE CO₂**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Maria Helena de Araujo

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

R696z
2022
D

Rodrigues, Júlia Soares.

Zeólita com estrutura hierárquica de poros e impregnada com níquel aplicada como catalisador heterogêneo para a conversão do CO₂ [manuscrito] / Júlia Soares Rodrigues. 2022.

91 f. : il., gráfs., tabs.

Orientadora: Maria Helena de Araújo.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 82-86.

Anexos: f. 87-91.

1. Química ambiental – Teses. 2. Efeito estufa (Atmosfera) – Teses. 3. Gases estufa – Teses. 4. Dióxido de carbono atmosférico – Teses. 5. Catalisadores – Teses. 6. Catálise heterogênea – Teses. 7. Zeólitos – Teses. 8. Ácido oxálico – Teses. 9. Ácido cítrico – Teses. 10. Fluorescência de raio X – Teses. 11. Raios X – Difração – Teses. 12. Microscopia eletrônica de varredura – Teses. I. Araújo, Maria Helena de, Orientadora. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Zeólita com Estrutura Hierárquica de Poros e Impregnada com Níquel Aplicada como Catalisador Heterogêneo para a Conversão do CO₂"

Júlia Soares Rodrigues

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG

Prof. Rochel Montero Lago
UFMG

Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Profa. Sara Silveira Vieira - Colaboradora
UFF

Belo Horizonte, 07 de outubro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Maria Helena de Araujo, Professora do Magistério Superior**, em 07/10/2022, às 12:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Arilza de Oliveira Porto, Professora do Magistério Superior**, em 07/10/2022, às 18:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sara Silveira Vieira Bertoli, Usuário Externo**, em 17/10/2022, às 10:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1809712** eo código CRC **93F6A1F5**.

À Luna (em memória), ao Batatinha e à
Maria Meleca.

AGRADECIMENTOS

Minha mãe, Fátima, e meu pai, Rubem, cuidando de sete filhos, nunca deixaram faltar nada pra nenhum de nós, especialmente com relação à educação. Se hoje chego até aqui, com as oportunidades e privilégios que tive, é graças a eles: ao esforço, amor, carinho, apoio, cuidado e educação que sempre tive em casa. Eu amo muito vocês, obrigada! Um agradecimento especial à minha mãezinha, que revisou todo o meu texto com muito carinho e competência.

Agradeço, também, ao meu núcleo familiar: meus irmãos, Lucas, Elaine, Aline, Laura, Daniel e Elisa, meus cunhados, Vívian, Ângelo, Marco e Leandro, e meus lindos e amados sobrinhos, Davi, Vitor, Lucca, Helena, Nicolás e Cecília (que vem aí!). Por toda a nossa união, companheirismo, cumplicidade. Por me proporcionarem momentos e memórias incríveis, por ajudarem a moldar a minha personalidade, por todo o apoio e também por entenderem algumas ausências minhas durante esse processo. Amo e tenho muito orgulho da minha família, que é a minha grande motivação diária.

Obrigada ao Pedro, meu melhor amigo, amor e noivo, que sempre me apoiou, incentivou e ajudou em tudo na nossa trajetória, mas em especial nesses últimos meses, que estamos dividindo o mesmo teto e muitas responsabilidades: você tem sido incrível e extraordinário, e o meu caminho até aqui foi muito mais leve e gostoso com você. A tristeza, falta de autoconfiança e baixa autoestima não são capazes de me consumir com você por perto. Você é tudo de bom e eu te amo!

Agradeço muito, do fundo do coração, à Mari e à Sara (colaboradora), que foram duas anjas nessa minha trajetória. Me receberam com muito carinho e afeto, me orientaram com muita competência e sabedoria, me ensinaram muito, nunca deixaram que eu me desesperasse, e me deixam o sentimento de enorme privilégio por ter podido trabalhar com elas. A academia tem muita gente competente, mas gente competente & boa é difícil de encontrar, e eu tive a sorte de lidar com duas de uma vez só! Vocês são incríveis, musas inspiradoras.

Agradeço, também, a todos do Grutam, grupo de pesquisa do DQ, que eu tive a sorte de fazer parte. Ali eu encontrei tudo que eu sempre quis e tive receio de não conseguir: companheirismo, união, diversão, turma gente boa, prestativa, sem

vaidade e muuuuito competente! Um “obrigada” especial para a Ana, Iza, Rubens, Rayanne e Vitor, que me ajudaram demais na parte experimental e nas análises de resultados.

Meus amigos e amigas do Neusa Rocha, do CEFET e da UFMG também foram essenciais na minha caminhada, dividindo bons e maus momentos, entendendo ausências, ouvindo desabafos e compartilhando sonhos, então, eu agradeço muito a eles também. Estendo meus agradecimentos ao restante da minha família e à família do Pedro (que também é minha!), que também sempre me apoiou e vibrou com minhas conquistas, obrigada, pessoal!

Agradeço ao Departamento de Química por toda a estrutura disponível para a realização deste trabalho, em especial aos funcionários e professores, que compartilharam tanto conhecimento comigo e enriquecem as nossas pesquisas diariamente.

Agradeço ao Centro de Microscopia da UFMG, pelas análises de MEV e MET realizadas, bem como pelo preparo das amostras. Agradeço ao CDTN, pela realização das análises de DRX e FRX, em especial ao José Domingos pela disponibilidade e atenção. Agradeço à profa. Clésia e sua aluna Ana Gabriella, pelo auxílio nas análises de IV. Agradeço à CAPES, pelo auxílio financeiro durante todo o período de mestrado.

Quero agradecer aos meus cachorrinhos, a quem eu dediquei o meu trabalho, por serem tão incríveis e essenciais para mim. São carinhosos, companheiros, doces, amorosos e divertidos. São um grande suporte emocional para mim (e foram, em especial, durante o mestrado!) e não há ninguém que os conheça e não goste. Eles não entendem nada disso, mas eu gostaria de registrar para que todos saibam o quanto eu os amo.

Por fim, sintam-se contemplados nos meus agradecimentos todos que fizeram parte da minha trajetória até aqui, me apoiaram, me acolheram e torceram por mim: muito obrigada!

“Os momentos mais fortes de nossas vidas acontecem quando amarramos as pequenas luzinhas criadas pela coragem, pela compaixão e pelo vínculo, e as vemos brilhar na escuridão de nossas batalhas.”

Brené Brown

RESUMO

O monóxido de carbono (CO) e o metano (CH₄) são dois possíveis produtos da hidrogenação de CO₂, que é um gás estufa com ascendente concentração na atmosfera. A sua conversão em produtos de valor agregado parece ser uma alternativa interessante, e catalisadores suportados em zeólitas hierárquicas são materiais promissores devido às suas propriedades hidrotérmicas e difusão facilitada. Neste trabalho, a zeólita USY foi desaluminada de duas maneiras diferentes, utilizando soluções de 1 mol L⁻¹ de ácido oxálico e de ácido cítrico. O tratamento com ácido oxálico removeu quase todo o alumínio do material, ficando abaixo do limite de detecção da análise de fluorescência de raios X, e resultando em um material amorfo e com redução dos parâmetros texturais. Já o tratamento com ácido cítrico aumentou a razão Si/Al da zeólita em cerca de vinte vezes, preservou certa cristalinidade do material precursor e aumentou todos os parâmetros texturais. Os materiais foram impregnados com 5 e 10% de níquel para utilização nas reações catalíticas. O teste realizado apenas com NiO não gerou nenhum produto, mas todos os materiais produzidos neste trabalho geraram CO e CH₄, mostrando o benefício do suporte zeolítico. Os materiais modificados são promissores, e mais análises são necessárias para explorar o seu potencial.

Palavras-chave: Zeólitas hierárquicas. Desaluminação. Ácido oxálico. Ácido cítrico. Conversão de CO₂

ABSTRACT

Carbon monoxide and methane are some of the possible products of CO₂ hydrogenation. The latter is a greenhouse gas with rising atmospheric concentration, and its conversion in value added products is interesting. Catalysts supported in hierarchical zeolites are promising materials due to their hydrothermal stability and facilitated diffusion. In this work, USY zeolite was dealuminated using 1 mol L⁻¹ solutions of two different acids: oxalic and citric. Oxalic acid treatment removed almost all Al from the material, staying below the X-ray fluorescence analysis detection limit. This resulted in an amorphous material and in reduced textural parameters. Citric acid treatment increased Si/Al ratio by almost twenty times, preserved some USY zeolite crystallinity and increased all the textural parameters. The materials were impregnated with nickel 5 and 10% weight and were used as catalysts. No conversion of CO₂ was observed when only NiO particles were used as catalyst. On the other hand, the zeolite with supported nickel produced CO and CH₄, showing the value of the zeolitic support. Modified materials are promising catalysts for CO₂ conversion and more analysis are necessary to explore their potencial.

Key-words: Hierarchical zeolites. Dealumination. Oxalic acid. Citric acid. CO₂ conversion.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Ilustração esquemática do efeito estufa. Adaptado de http://www.columbia.edu/~vjd1/greenhouse.htm | 23 |
| Figura 2 - Rotas propostas para a reação RWGS. Adaptado de Dietz e colaboradores (2015). | 27 |
| Figura 3 - Mecanismo proposto para a hidrogenação de CO ₂ utilizando zeólitas NiUSY. Adaptado de Westermann e colaboradores (2015). | 30 |
| Figura 4 - Exemplos de estruturas zeolíticas. Adaptado de Weitkamp (2000). ⁴² | 33 |
| Figura 5 - Esquema da estrutura de uma zeólita mostrando a presença de um contraíon M ⁺ . Adaptado de Martins & Cardoso (2006). ⁴⁶ | 34 |
| Figura 6 - Ilustração esquemática do coeficiente de difusão para diferentes diâmetros de poros e regimes de transporte. Em azul, macroporos; vermelho, mesoporos; e em verde, microporos. Adaptado de Cejka e colaboradores (2017). | 37 |
| Figura 7 - Esquema sugerido para a desaluminação de zeólitas. Adaptado de Silaghi e colaboradores (2014). | 40 |
| Figura 8 - Estrutura da molécula de ácido oxálico. | 41 |
| Figura 9 - Estrutura da molécula de ácido cítrico. | 43 |
| Figura 10 - Sistema utilizado para a modificação ácida das zeólitas. A água utilizada para resfriamento no condensador foi reciclada com o auxílio de uma bomba de aquário. Fonte: arquivo pessoal. | 47 |
| Figura 11 - Sistema de impregnação da zeólita com níquel. Fonte: arquivo pessoal. | 48 |
| Figura 12 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado para as reações. | 52 |
| Figura 13 - Análise termogravimétrica das amostras USY, USY_ox e USY_cit. Fonte: da autora. | 55 |
| Figura 14 - Difratogramas para as amostras de zeólita pura e zeólitas modificadas com ácidos. Fonte: da autora. | 57 |
| Figura 15 - Difratogramas para as amostras de zeólita pura impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 58 |
| Figura 16 - Difratogramas para as amostras de zeólita modificada com ácido cítrico impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 59 |
| Figura 17 - Difratogramas para as amostras de zeólita modificada com ácido oxálico impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 59 |
| Figura 18 - Espectros de infravermelho da zeólita pura USY e das zeólitas modificadas com ácidos cítrico e oxálico. Fonte: da autora. | 61 |
| Figura 19 - Espectros de infravermelho das zeólitas pura e das modificadas com os ácidos oxálico e cítrico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 63 |
| Figura 20 - MEV da amostra da zeólita pura USY. Fonte: da autora. | 64 |
| Figura 21 - Micrografias das amostras de zeólitas pura e modificadas. Fonte: da autora. | 65 |
| Figura 22 - MEV das amostras impregnadas com níquel. Cristais octaédricos são de NiO. Fonte: da autora. | 66 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 23 - Micrografia da amostra USY_ox_Ni5, seguida de seu mapa elementar, obtido pelo EDS, confirmando que os cristais octaédricos são de níquel. Fonte: arquivo pessoal. | 66 |
| Figura 24 - Franjas de rede observadas nas micrografias de MET para a amostra USY. Fonte: arquivo pessoal..... | 67 |
| Figura 25 - Micrografias das amostras USY_ox (acima) e USY_cit (abaixo). Fonte: arquivo pessoal..... | 69 |
| Figura 26 - Isotermas de adsorção para as amostras da zeólita pura e zeólitas modificadas com ácidos. Fonte: da autora. | 70 |
| Figura 27 - Isotermas de adsorção para as amostras da zeólita pura e zeólitas impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 71 |
| Figura 28 - Isotermas de adsorção para as amostras das zeólitas modificadas com ácido cítrico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora. | 71 |
| Figura 29 - Isotermas de adsorção para as amostras das zeólitas modificadas com ácido oxálico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora..... | 72 |
| Figura 30 - Número de nmols de metano formado em função do número de mg de catalisador utilizado..... | 78 |
| Figura 31 - Número de nmols de monóxido de carbono formado em função do número de mg de catalisador utilizado. | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 - Informações fornecidas pelo fabricante da zeólita comercial USY utilizada (Tosoh Corporation, 330HUA)..... | 46 |
| Tabela 2 - Tamanho médio dos cristalitos de NiO..... | 60 |
| Tabela 3 - Dados semiquantitativos obtidos pelo EDS..... | 67 |
| Tabela 4 – Informações texturais obtidas para as amostras. Fonte: da autora..... | 73 |
| Tabela 5 - Resultados das análises de FRX. | 75 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1 - Classificação de poros da IUPAC ⁵⁵ | 35 |
| Quadro 2 - Informações sobre os reagentes e equipamentos utilizados | 45 |

LISTA DE ABREVIATURAS

| | | |
|--------------|---|---------------------------------------------------------------------------|
| BET | – | Análise de área específica Brunett-Emmer-Teller |
| CCS | – | <i>Carbon Capture and Storage</i> , ou Captura e Armazenamento de Carbono |
| CCU | – | <i>Carbon Capture and Utilization</i> , ou Captura e Uso de Carbono |
| COP | – | Conferência das Partes |
| DRX | – | Difração de raios X |
| FAU | – | Faujasita |
| FCC | – | Craqueamento catalítico fluido |
| FRX | – | Fluorescência de raios X |
| IPCC | – | Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas |
| IUPAC | – | União Internacional de Química Pura e Aplicada |
| IV | – | Infravermelho |
| IZA | – | Associação Internacional de Zeólitas |
| MET | – | Microscopia Eletrônica de Transmissão |
| MEV | – | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| RWGS | – | Reação inversa de deslocamento gás-água |
| TG | – | Termogravimetria |
| USY | – | Zeólita Y ultraestável |
| USY_Ni5 | – | Zeólita USY impregnada com 5% de níquel |
| USY_Ni10 | – | Zeólita USY impregnada com 10% de níquel |
| USY_cit | – | Zeólita USY modificada com ácido cítrico |
| USY_cit_Ni5 | – | Zeólita USY modificada com ácido cítrico e impregnada com 5% de níquel |
| USY_cit_Ni10 | – | Zeólita USY modificada com ácido cítrico e impregnada com 10% de níquel |
| USY_ox | – | Zeólita USY modificada com ácido oxálico |
| USY_ox_Ni5 | – | Zeólita USY modificada com ácido oxálico e impregnada com 5% de níquel |

USY_ox_Ni10 – Zeólita USY modificada com ácido oxálico e impregnada com 10% de níquel

SUMÁRIO

| | | |
|----------|-----------------------------------------------------------------|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 20 |
| 1.1 | OBJETIVO GERAL | 21 |
| 1.2 | OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 21 |
| 1.3 | ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO..... | 21 |
| 2 | CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA | 23 |
| 2.1 | EFEITO ESTUFA E PROBLEMÁTICA DO CO ₂ | 23 |
| 2.2 | CONVERSÃO DE CO ₂ | 26 |
| 2.3 | ZEÓLITAS..... | 32 |
| 2.4 | ZEÓLITA USY..... | 36 |
| 2.5 | ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS..... | 36 |
| 2.5.1 | Zeólitas modificadas com ácido oxálico | 41 |
| 2.5.2 | Zeólitas modificadas com ácido cítrico..... | 43 |
| 3 | PARTE EXPERIMENTAL (METODOLOGIA) | 45 |
| 3.1 | MODIFICAÇÃO DAS ZEÓLITAS COM ÁCIDOS ORGÂNICOS | 46 |
| 3.2 | IMPREGNAÇÃO COM NÍQUEL..... | 48 |
| 3.3 | TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES..... | 49 |
| 3.3.1 | Análise termogravimétrica (TG) | 49 |
| 3.3.2 | Difração de raios X (DRX)..... | 49 |
| 3.3.3 | Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)..... | 50 |
| 3.3.4 | Microscopia eletrônica de varredura (MEV) | 50 |
| 3.3.5 | Microscopia eletrônica de transmissão (MET) | 50 |
| 3.3.6 | Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET) | 50 |
| 3.3.7 | Fluorescência de raios X (FRX) | 51 |
| 3.4 | REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DO CO ₂ | 51 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 54 |
| 4.1 | ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)..... | 54 |
| 4.2 | DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) | 56 |

| | | |
|----------|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3 | ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)..... | 60 |
| 4.4 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) | 64 |
| 4.5 | MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)..... | 67 |
| 4.6 | ANÁLISE DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)..... | 69 |
| 4.7 | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)..... | 75 |
| 4.8 | REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO | 76 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 80 |
| | REFERÊNCIAS..... | 82 |
| | APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DAS AMOSTRAS IMPREGNADAS..... | 87 |
| | ANEXO A – CURVAS PADRÃO PARA O CG – H₂ E CO₂ | 90 |
| | ANEXO B – CURVAS PADRÃO PARA O CG – CO E CH₄..... | 91 |

1 INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases estufa, em especial o CO₂ (dióxido de carbono), tem sido uma preocupação devido ao agravamento do aquecimento global e às consequências que isso pode gerar para várias esferas sociais e ambientais. Pensando nisso, pesquisas têm sido desenvolvidas visando à redução da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, e uma das vias utilizadas é a conversão de CO₂ em produtos de valor agregado. Nesse caso, é possível reduzir a concentração de CO₂ removendo-o da atmosfera para ser utilizado como reagente na reação de conversão e/ou com a reação de conversão sendo uma rota mais ecológica para a formação de produtos que costumam advir do uso de combustíveis fósseis.¹⁻³

Catalisadores heterogêneos são comumente utilizados em reações gasosas, uma vez que têm um custo menos oneroso e podem ser reutilizados.⁴ As zeólitas, peneiras moleculares com estabilidade hidrotérmica e área superficial elevadas, são um importante suporte para reações catalíticas em razão das suas propriedades estruturais.⁵ Sua microporosidade, entretanto, pode significar uma limitação para certos tipos de reações, e as zeólitas hierárquicas, que são materiais com estrutura hierárquica de poros, surgem como alternativa para essas situações.⁶ A literatura reporta que, na maioria dos casos, zeólitas hierárquicas apresentam atividades catalíticas superiores às zeólitas convencionais.⁷ Trata-se, portanto, de um tipo de material muito promissor, uma vez que combina as propriedades conhecidas das zeólitas com uma difusão facilitada, tendo grande potencial para aplicações catalíticas.

Dessa forma, a desaluminação de zeólitas visando à obtenção de mesoporos pode permitir a obtenção de um material com atividades catalíticas superiores e que pode ser aplicado em um processo de interesse mundial, que é a conversão de gás carbônico.

1.1 Objetivo geral

Este trabalho modificou zeólitas USY com ácido oxálico e ácido cítrico, tendo em vista a obtenção de mesoporos por meio da desaluminação da zeólita. O material produzido foi usado como suporte para partículas de níquel, e o catalisador formado foi usado nas reações de hidrogenação do CO₂.

1.2 Objetivos específicos

- Desaluminar as zeólitas USY utilizando ácido oxálico e ácido cítrico, visando à obtenção de mesoporos, aumento da razão Si/Al e aumento da performance catalítica;
- Avaliar as alterações físico-químicas e estruturais nas zeólitas, introduzidas pelos tratamentos com cada um dos dois ácidos, realizando caracterizações instrumentais, como: TG, IV, BET, FRX, DRX, MEV e MET;
- Impregnar os materiais, precursores e modificados, com níquel em concentrações distintas (5 e 10% m/m) e, também, submetê-los às análises de caracterizações físico-químicas e estruturais;
- Avaliar a performance dos catalisadores de níquel suportados em zeólita USY e zeólitas USY modificadas na reação de hidrogenação do CO₂;
- Analisar os produtos obtidos nessas reações.

1.3 Estrutura da dissertação

O item número 2, intitulado “Conceitos gerais e revisão da literatura”, apresenta alguns conceitos e contextos dos temas que permeiam este trabalho. São apresentadas informações sobre: a problemática do CO₂, onde estamos e o que a sociedade pensa em fazer para reduzir a concentração desse gás na atmosfera; algumas reações de conversão de CO₂, com foco nas vantagens, condições e

desafios de se obter CO e CH₄, que são os produtos deste trabalho; conceitos, exemplos e vantagens das zeólitas, especialmente quando usadas como suportes para catalisadores, destacando a classe das zeólitas hierárquicas. Há, ainda, a apresentação das condições e resultados de alguns trabalhos da literatura que realizaram estudos de modificações de zeólitas com os ácidos oxálico e cítrico – reagentes que foram utilizados neste trabalho.

O tópico seguinte, de número 3, trata-se da apresentação da parte experimental realizada neste estudo. São descritos os reagentes, equipamentos, condições e análises utilizadas.

Na parte de “Resultados e discussão”, tópico 4, são apresentados todos os resultados obtidos durante os procedimentos realizados. Também são feitas discussões a respeito desses dados, utilizando embasamento e comparação com a literatura.

Por fim, o quinto tópico apresenta as considerações finais sobre este estudo. São destacados, de maneira resumida, os principais resultados obtidos, com uma análise a respeito das expectativas iniciais. Há, ainda, as sugestões de estudos complementares que podem ser realizados para explorar o potencial deste trabalho.

2 CONCEITOS GERAIS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Efeito estufa e problemática do CO₂

O dióxido de carbono (CO₂) é uma molécula que existe naturalmente no meio ambiente. Também conhecido como gás carbônico, ele é produto da respiração humana e é essencial para a fotossíntese. Além disso, o CO₂ é um dos gases estufa, atuando na absorção dos raios infravermelhos emitidos pela superfície terrestre. Esses raios são, em seguida, dissipados em forma de calor, em um fenômeno chamado de efeito estufa (Figura 1). O efeito estufa mantém a temperatura média da superfície terrestre em cerca de 14 °C e é essencial para a manutenção da vida na Terra – na sua ausência, esse valor seria de cerca de -18 °C.⁸

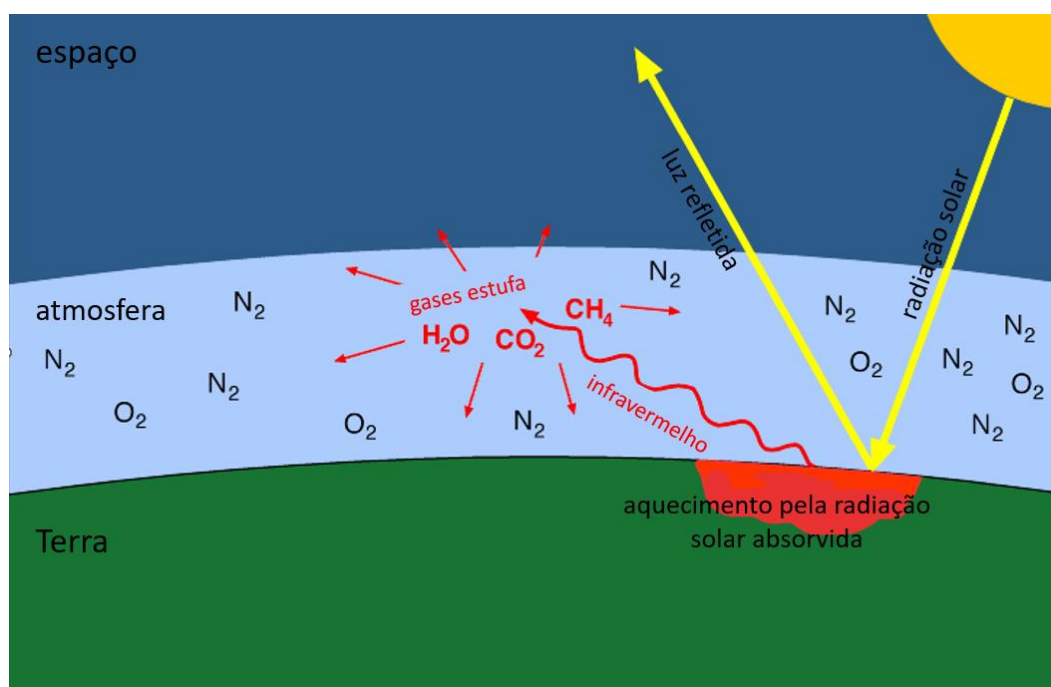


Figura 1 - Ilustração esquemática do efeito estufa. Adaptado de <http://www.columbia.edu/~vjd1/greenhouse.htm>.

O aumento da concentração dos gases que atuam no efeito estufa pode resultar em um aumento da temperatura média da superfície da Terra – o

aquecimento global –, sendo, portanto, algo preocupante. Esse fenômeno pode gerar sérias consequências para a sociedade e para o meio ambiente. A ocorrência de eventos extremos em todas as regiões do globo – por exemplo, ondas de calor, chuvas fortes, secas e ciclones tropicais – é uma amostra disso.^{9,10}

Durante o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), em 2021, cientistas da ONU apresentaram um relatório informando que cada uma das últimas quatro décadas foi, sucessivamente, mais quente do que qualquer outra década anterior, desde 1850. Além disso, os pesquisadores verificaram um aumento de 1,09 °C na temperatura da superfície global entre 2011-2020, comparado com o período entre 1850-1900. Já há consequências para esses fenômenos e o relatório destaca o recuo das geleiras, citando que a área média de gelo no Ártico, entre 2011-2020, atingiu seu valor mais baixo desde, pelo menos, 1850. O documento atribui as mudanças climáticas e a ocorrência de eventos extremos à influência humana, e alerta para um possível aquecimento de 1,5 a 2 °C ainda neste século, caso não ocorra uma drástica redução nas emissões de gases estufa.^{9,10}

O aumento da temperatura média global também apresenta riscos à saúde humana, relacionando-se ao aumento de desidratações e doenças diversas, especialmente em grupos mais vulneráveis. Há, ainda, o impacto negativo no rendimento global das principais safras, prejudicando esforços para reduzir a desnutrição. Dessa forma, são urgentes ações que visem a manter os aumentos médios da temperatura global (com relação à época pré-industrial, ou seja, antes de 1750) abaixo de 1,5 °C. Caso contrário, há o risco de danos catastróficos à saúde e ao meio ambiente.¹¹

Diante da gravidade dos riscos que envolvem as altas emissões dos gases estufa – em especial o CO₂ –, encontros internacionais têm sido realizados a fim de discutir estratégias que visem a impedir e/ou minimizar o aquecimento global e suas consequências. O Pacto Climático de Glasgow, por exemplo, firmado durante a COP 26, em 2021, reconhece a necessidade de “prosseguir os esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5 °C”. Para isso, é necessário, entre outras medidas, reduzir as emissões globais de CO₂ em cerca de 45% até 2030, comparado aos

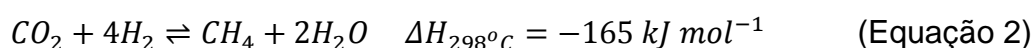
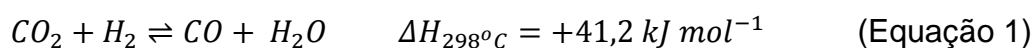
níveis de 2010. O pacto ainda convoca as partes a desenvolverem e adotarem fontes de energia limpas em detrimento de combustíveis fósseis.^{9,12}

Segundo o relatório publicado pelo Sistema de Estimativas de Emissões e Remoções de Gases de Efeito Estufa (SEEG), o Brasil apresentou um aumento de 9,5% de emissões brutas de gases de efeito estufa em 2020 – ano da pandemia da covid-19, no qual a economia mundial enfrentou uma grande parada e as emissões globais reduziram em quase 7%. Na contramão do resto do mundo, o nível de emissões brasileiras em 2020 foi o maior verificado desde 2006. O desmatamento, especialmente nas regiões da Amazônia e do Cerrado, é o principal fator que justifica a elevação das emissões no Brasil.¹³ Várias estratégias têm sido adotadas visando à redução da concentração de CO₂ na atmosfera. A diminuição das emissões desse gás é um exemplo, mas trata-se de um processo que demanda décadas para surtir efeitos.⁸ Há também a CCS (sigla em inglês para Captura e Armazenamento de Carbono), na qual o CO₂ é capturado em algum estágio do processo (por exemplo, de geração de energia, fabricação de cimento, etc.), e pressurizado para ser transportado e armazenado em locais subterrâneos durante milhares de anos.^{14,15} Porém, essas medidas também não resolvem o problema a curto prazo devido aos altos custos e tempo necessários para as suas implementações, entre outros empecilhos.¹

O CO₂, capturado com base em diversos processos, pode ser reutilizado para várias finalidades. Trata-se da CCU (sigla em inglês para Captura e Utilização de Carbono), que possibilita a redução da concentração do dióxido de carbono na atmosfera, consumindo as moléculas de CO₂ no processo e, também, diminuindo, dessa forma, o uso de matérias-primas oriundas de combustíveis fósseis.¹⁶ Os processos de conversão de CO₂ incluem a produção de produtos químicos, combustíveis e materiais.^{1,8} Aliando isso ao fato de tratar-se de uma molécula abundante e com toda a problemática do agravamento do efeito estufa, o uso de CO₂ em processos de conversão em produtos de valor agregado é uma alternativa interessante.

2.2 Conversão de CO₂

O CO₂ pode ser convertido em diversas substâncias interessantes, como os ácidos carboxílicos,¹⁷ metanol,¹⁸ ciclocarbonatos,¹⁹ entre outros.^{20,21} Há reações de conversão de CO₂ que envolvem a sua hidrogenação, e, para que o processo utilizado não emita mais dióxido de carbono do que está sendo consumindo, visando à sua reciclagem, é importante evitar o uso de combustíveis fósseis no processo, atentando-se para o uso de H₂ proveniente de fontes de energia renováveis.²² As Equações 1 e 2 apresentam os produtos da redução termocatalítica do CO₂ com H₂ em pressão atmosférica.¹⁶



O monóxido de carbono pode ser obtido pelo CO₂, em uma reação inversa de deslocamento gás-água (de sigla, em inglês, RWGS).^{23,24} Essa reação, entretanto, é um processo endotérmico (Equação 1), requerendo altas temperaturas e o desenvolvimento de catalisadores ativos para atingir elevadas taxas de conversão.²⁵ Conseguindo essas condições, quase 80% do gás carbônico será transformado em CO, facilitando a conversão.²⁶ O CO, quando combinado com H₂, é também conhecido como gás de síntese, uma vez que pode ser utilizado como matéria-prima ou como intermediário de vários processos de substâncias de interesse (fertilizantes, combustíveis, produtos farmacêuticos, plásticos, solventes e produtos químicos).²⁴

A vantagem de produzir CO, em vez de outro produto de conversão direta do CO₂, está, justamente, na possibilidade de obtenção variada de produtos de valor agregado, a depender da relação H₂/CO do sistema.²⁴ Além disso, o CO é altamente reativo no campo da química C1, de maneira que, se o processo de conversão de CO₂ a algum produto de interesse tiver a reação RWGS como intermediária, a conversão será facilitada.²⁶ Portanto, o gás de síntese possui uma grande demanda, tendo, como principais mercados, os países em desenvolvimento.²⁴

O mecanismo da reação RWGS ainda é objeto de debates e pesquisas, de maneira que diferentes etapas podem ocorrer, dependendo do catalisador e das condições de operação. Por exemplo, metais como Pt, Ag e Pd apresentam mecanismo mediado por COOH, enquanto, para Ni, Rh e Cu, predomina o mecanismo de dissociação, dissociando o CO_2 em CO e O (Figura 2). Como a molécula de CO_2 interage fracamente com as superfícies, a natureza da interação entre o O adsorvido e a superfície é crucial, de maneira que, quanto mais forte a interação O-metal, menor a energia de ativação do processo de dissociação de CO_2 , favorecendo essa rota em relação à rota de hidrogenação concorrente.²⁷ Nanopartículas de níquel altamente dispersas em suportes com grande capacidade de troca de oxigênio são eficazes para a reação RWGS, porém, trata-se de um metal com excelente comportamento de hidrogenação, facilitando a reação de metanação.²⁶

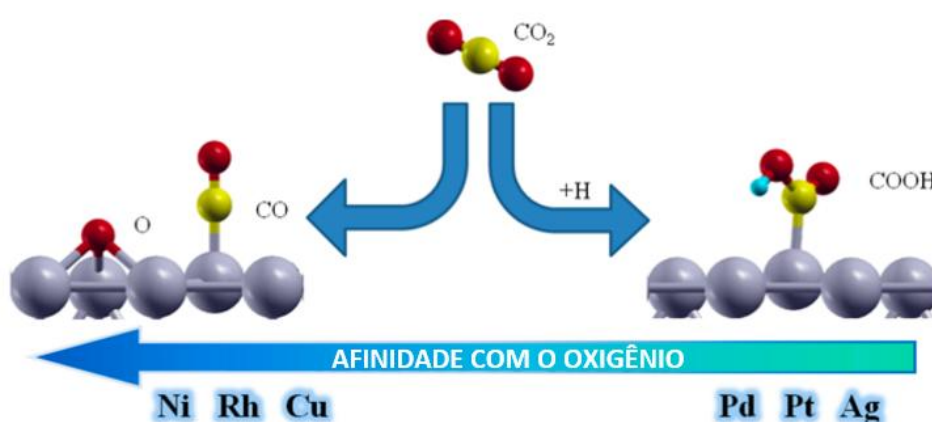


Figura 2 - Rotas propostas para a reação RWGS. Adaptado de Dietz e colaboradores (2015).

A força da quimissorção do CO à superfície metálica também determina a formação do produto, uma vez que há competição da reação RWGS com a metanação do CO_2 : se o CO estiver fortemente ligado à superfície, ele pode ter

tempo de residência suficiente para ser hidrogenado a CH_4 . Caso contrário (fracamente ligado à superfície), ele acaba sendo dessorvido para a fase gasosa.²³ Lu & Kawamoto (2014), em um trabalho utilizando CeO_2 mesoporoso como suporte, relataram que quando as partículas de NiO estão monodispersas (concentrações de 1 a 3,5% de níquel), a seletividade de CO é 100%, independentemente da temperatura. Já, na presença de partículas agregadas de NiO (concentrações acima de 3,5% de níquel) e em baixas temperaturas, a formação de CH_4 é favorecida.²⁸ No geral, os metais em baixas concentrações estão altamente dispersos no suporte, enquanto concentrações mais elevadas promovem a formação de partículas metálicas agregadas e, portanto, maiores.¹⁶

Outro produto de valor agregado que pode ser obtido com base no gás carbônico é o metano (CH_4) (Equação 2). Também conhecido como gás natural sintético, esse composto corresponde a até 98% do gás natural – fonte de energia que representa de 20 a 30% do consumo de energia do mundo. O uso de metano em vez do gás natural é vantajoso, pois permite o reaproveitamento de toda a infraestrutura já existente (redes de gás, etc.). Dessa forma, a conversão de CO_2 em metano é uma oportunidade de, concomitantemente, substituir combustíveis fósseis por energias renováveis e reduzir as emissões de gás carbônico.²⁹

A conversão de CO_2 em metano é, termodinamicamente, a reação energeticamente mais favorável dentre as Equações 1 e 2, podendo apresentar rendimentos de 100% para CH_4 em condições moderadas. Parâmetros que favorecem a produção de metano são: temperaturas mais baixas, pressões mais elevadas e altas razões H_2/CO_2 .³⁰

Muitas publicações já propuseram mecanismos diferentes da conversão do dióxido de carbono em metano em reações catalisadas por metais. As diferenças entre elas, muitas vezes, são inerentes às próprias condições e catalisadores utilizados, uma vez que a estequiometria dos reagentes e o tipo de catalisador influenciam as vias de reação principais.³⁰

Westermann e colaboradores (2015) sugeriram um mecanismo para a metanação de CO_2 por meio de catalisadores de níquel suportados em zeólita USY

(Figura 3). Segundo os autores, o CO_2 pode ser adsorvido, por intermédio de interações eletrostáticas, aos cátions, às espécies de alumínio extrarrede ou às partículas de Ni^0 (o CO_2 é uma molécula anfótera, podendo atuar como acceptor de elétrons no átomo de C ou doador de elétrons pelo átomo de O^3). As espécies reagem com H_2 , e até cerca de $300\text{ }^\circ\text{C}$ os formatos (ou formiatos) são quase exclusivamente dissociados em carbonilas, uma vez que, nessa temperatura, a produção de metano é bastante baixa. A partir de $350\text{ }^\circ\text{C}$, as espécies carbonil e formil são hidrogenadas nas partículas de níquel para possibilitar a formação de metano, entre outros possíveis produtos. Os autores ainda sugerem a formação de CH_4 tendo o CO como um intermediário, dissociando-se em átomos de C e O que são, em seguida, facilmente hidrogenados a CH_4 e H_2O , respectivamente.³¹

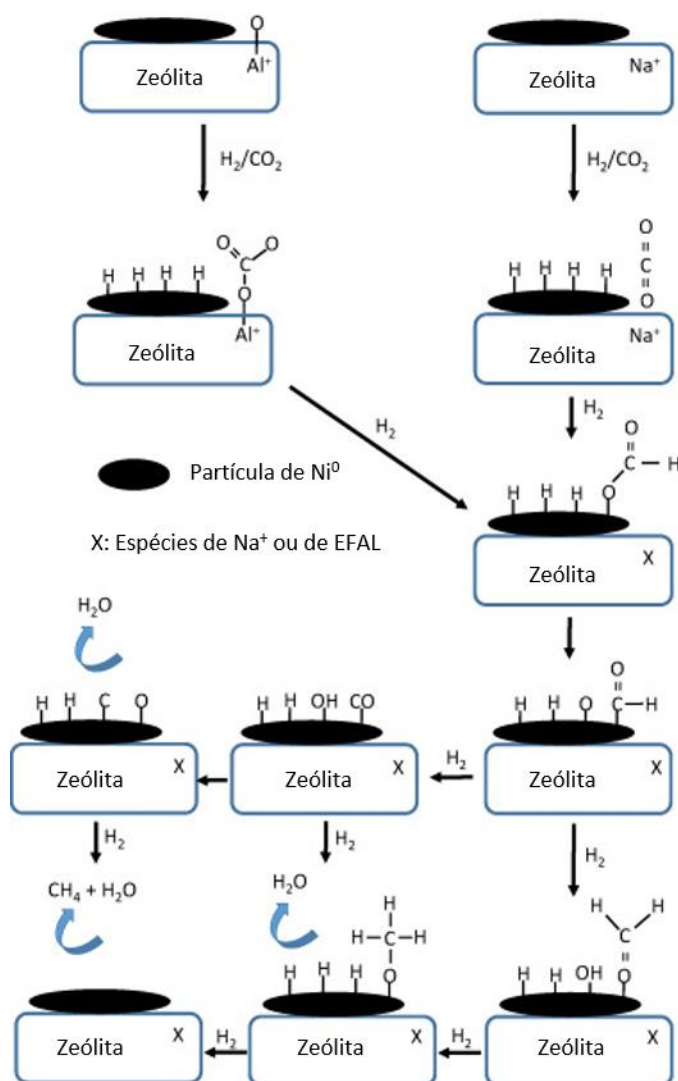


Figura 3 - Mecanismo proposto para a hidrogenação de CO₂ utilizando zeólitas NiUSY. Adaptado de Westermann e colaboradores (2015).

As moléculas de água desempenham um papel inibitório na formação de metano, uma vez que também são produtos dessa reação. A sua presença no meio pode favorecer a reação inversa, prejudicando a formação de CH₄. Além disso, as moléculas de H₂O podem ocupar sítios que participam do mecanismo de transformação do CO₂. No caso de zeólitas, pode-se tentar evitar essa questão aumentando a razão Si/Al do material, visto que as moléculas de água preferem ser adsorvidas em regiões de separação de cargas e, diminuindo o alumínio do material, há menos átomos de oxigênio carregados negativamente e menos cátions de

compensação, aumentando sua hidrofobicidade e melhorando seu desempenho catalítico.³²

Para os processos envolvendo o dióxido de carbono, os catalisadores heterogêneos são preferidos aos sistemas homogêneos devido a algumas desvantagens que esses apresentam, como a não reutilização dos materiais e a toxicidade e custo dos reagentes.⁴ Os catalisadores heterogêneos são mais adequados, também, para processos em grande escala, por causa da simplificação dos procedimentos de separação e dos custos mais baixos dos processos.³³

Catalisadores baseados em metais são comumente utilizados, por exemplo, na reação de metanação do CO₂: o níquel apresenta boa performance catalítica e baixo custo.³⁴ Entretanto, o suporte influencia significativamente na adsorção e nas propriedades catalíticas, de maneira que suportes de alta área superficial têm sido muito usados, como, por exemplo, sílica, alumina e zeólitas.³⁵ As reações em fase gasosa catalisadas por materiais sólidos porosos ocorrem nas superfícies interna e externa do catalisador,³⁶ e estudos têm mostrado que é possível melhorar os níveis de conversão de CO₂ e seletividade de CH₄ utilizando zeólitas como suporte, uma vez que esse material permite uma melhor dispersão e estabilização das espécies metálicas.³⁷

A MCM-41 é um material mesoporoso com alta área superficial específica e que proporciona uma boa acessibilidade aos seus sítios ativos, mas a sua natureza amorfa faz com que sua atividade catalítica seja inferior à das zeólitas. Uma nova classe de material poroso, os MOF (sigla em inglês para estruturas metalorgânicas), têm grandes área específica e variedade de diâmetro de poros, mas apresentam baixas estabilidades térmica e química, o que pode gerar problemas durante reações catalíticas. As zeólitas, por sua vez, são aluminossilicatos cristalinos microporosos que têm propriedades que as tornam um importante grupo de catalisadores heterogêneos, com amplas aplicações na indústria de petróleo e na catálise ambiental.⁵

2.3 Zeólitas

As zeólitas são substâncias cristalinas com estruturas formadas por ligações de tetraedros de silício e alumínio ligados entre si por átomos de oxigênio. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares, nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação e moléculas de água.^{6,38,39} As zeólitas têm ocorrência natural como produto da reação química entre vidro vulcânico e água salina, em um processo que a natureza pode demorar até milhares de anos para completar, e raramente com a fase pura da zeólita. Já as zeólitas sintéticas podem ser produzidas com a sua fase pura, além de permitir a fabricação de outras estruturas que não são encontradas na natureza.⁴⁰

Os tetraedros das zeólitas podem ser ligados de diversas maneiras, possibilitando a criação de diferentes estruturas zeolíticas (Figura 4). A Comissão de Estrutura da Associação Internacional de Zeólitas (de sigla em inglês IZA) monitora e registra as estruturas já conhecidas de zeólitas. A última edição do Atlas de Tipos de Estrutura de Zeólitas, publicada em 2007,⁴¹ conta com 175 códigos de tipos de estrutura. O site da Associação, entretanto, informa que atualmente já constam 248 tipos de código.

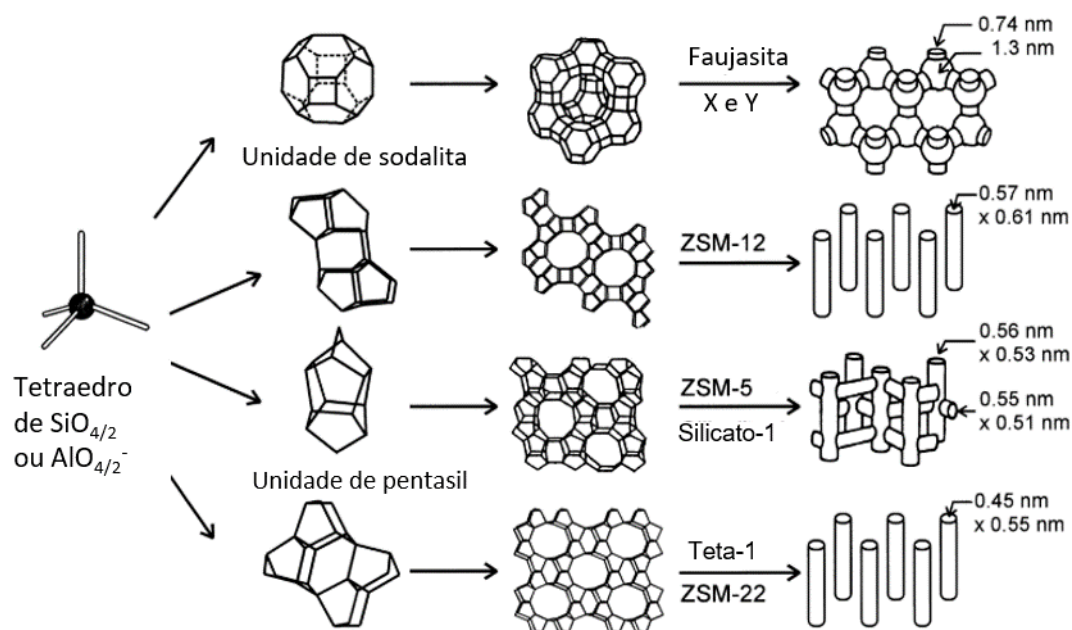


Figura 4 - Exemplos de estruturas zeolíticas. Adaptado de Weitkamp (2000).⁴²

A cada estrutura é dada uma sigla formada por três letras: por exemplo, para as zeólitas do tipo faujasita, o código estrutural é FAU. Entretanto, pode haver diferentes materiais, com diferentes composições, propriedades e simetrias cristalográficas, mas que pertencem a uma estrutura tetraédrica que é isotípica a daquele código estrutural.⁴³ As zeólitas X, Y e USY, por exemplo, são isoestruturais ao mineral faujasita.

Zeólitas contendo apenas unidades SiO_2 são neutras ($\text{Si}^{4+}/2\text{O}^{2-}$), mas, quando um átomo Si^{4+} é substituído por um cátion trivalente M (por exemplo, Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , etc.), a unidade tetraédrica MO_4 resulta em uma rede de carga negativa ($\text{M}^{3+}/2\text{O}^{2-}$). Essa carga negativa é balanceada, entre outros, pelo contraíon H^+ (mas também por NH_4^+ , Na^+ , K^+ , etc.). Os prótons estão ligados ao oxigênio da ligação Si-O-M para formar grupos hidroxila que agem como ácidos fortes de Brønsted na interface sólido/gás ou sólido/líquido.⁴⁴ Entre os átomos trivalentes citados, o Al é o mais encontrado tanto em zeólitas naturais quanto em sintéticas (Figura 5). Segundo a regra de Lowenstein, a razão Si/Al de uma zeólita deve ser maior que 1, pois os tetraedros de AlO_4^- têm carga negativa e ligações Al-O-Al não são permitidas por

causa da repulsão de cargas.^{7,42} A cristalinidade da zeólita permite a estabilização de outros heteroátomos em sua estrutura, que podem ser introduzidos de acordo com os objetivos pretendidos para o material.⁴⁵

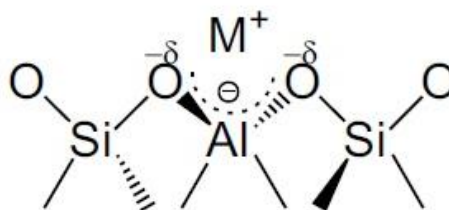


Figura 5 - Esquema da estrutura de uma zeólita mostrando a presença de um contraíon M^+ . Adaptado de Martins & Cardoso (2006).⁴⁶

As zeólitas também apresentam sítios ácidos de Lewis, que podem derivar da introdução de heteroátomos (como titânio, estanho ou zircônio) na estrutura, de espécies extrarrede de alumínio, ou de Al tricoordenado parcialmente deslocado da estrutura. Os ácidos de Lewis referentes ao alumínio das zeólitas, diferentemente dos sítios ácidos de Brønsted, ainda não têm uma estrutura bem elucidada – provavelmente por serem diversas as espécies de alumínio e os potenciais sítios ácidos de Lewis –, sendo um campo de pesquisa e discussão ativa.^{45,47}

As zeólitas podem ser usadas como trocadores de íons em detergentes, limpeza de resíduos radioativos, adsorventes para purificação e separação de inúmeras substâncias, aditivos plástico e remoção de odor, mas uma das principais áreas de aplicação é a catálise.^{40,42}

Isso, somado à estabilidade térmica, regenerabilidade, vida útil e fácil separação do ambiente de reação, torna as zeólitas uma classe de catalisadores heterogêneos importante e de sucesso.⁶ Suas aplicações catalíticas incluem reações orgânicas, inorgânicas e conversão de hidrocarbonetos,⁴³ mas seu principal uso está na indústria petroquímica.⁴⁸ As zeólitas Y e USY são os principais catalisadores ácidos sólidos utilizados no mundo, atuando no craqueamento catalítico (FCC).⁴³ O consumo global de zeólitas sintéticas é estimado em cerca de 3×10^5 toneladas por

ano, e 95% disso são zeólitas do tipo FAU utilizadas na formulação de catalisadores para FCC.⁶

As zeólitas também têm sido aplicadas em reações de conversão de CO₂. Há registros de seu uso em processos de metanação,^{49,50} carbonatação do glicerol,⁵¹ obtenção de metanol,⁵² dimetil éter,⁵³ entre outros.⁵⁴

Uma característica importante das zeólitas é o fato de serem materiais microporosos (Quadro 1), contendo, dessa forma, elevada área superficial e atuação como peneira molecular.⁴⁶ Em termos de catálise, os microporos com dimensões bem definidas e constantes em todo o cristal podem significar uma seletividade de forma interessante para diversas aplicações.⁶ São três os tipos de seletividade de forma: a (1) seletividade de reagentes ocorre quando algumas moléculas dos reagentes são muito grandes para se difundirem por meio dos poros; a (2) seletividade de produto ocorre quando alguns dos produtos formados dentro dos poros são muito volumosos para serem difundidos e detectados, sendo convertido em moléculas menos volumosas ou obstruindo os poros do catalisador; e a (3) seletividade de estado de transição ocorre quando certas reações são evitadas, porque o estado de transição correspondente exigiria mais espaço do que o disponível nos poros.⁵⁵

Quadro 1 - Classificação de poros da IUPAC.⁵⁶

| Classificação | Diâmetro de poro (d_p) |
|----------------------|-----------------------------------------|
| Microporos | d _p ≤ 2 nm |
| Mesoporos | 2 nm < d _p ≤ 50 nm |
| Macroporos | d _p > 50 nm |

Dependendo das reações, a seletividade de forma propiciada pelas zeólitas pode ser inadequada e um fator limitante para a difusão das moléculas.⁵ A baixa difusão pode resultar na ocorrência de reações indesejadas (subprodutos) e/ou na desativação do catalisador por acúmulo de coque em seus poros.^{6,7} Pensando nisso, diversas peneiras moleculares, com tamanho ajustável de poros e potencial para aplicações catalíticas, têm sido desenvolvidas. Porém, comparados às zeólitas, esses materiais apresentam menores acidez e estabilidade hidrotérmica, limitando suas aplicações.⁵⁷ Dessa forma, tem sido estudada uma nova classe de zeólitas chamada zeólitas hierárquicas, com estrutura hierárquica de poros, combinando as propriedades intrínsecas das zeólitas com uma difusão facilitada, resultante da geração de mesoporosidade.⁷

2.4 Zeólita USY

A zeólita USY (sigla em inglês para “Y ultraestável”) é um tipo de zeólita FAU resultante da modificação da zeólita Y da mesma classe. Ela é obtida por meio de tratamentos de vaporização da zeólita Y, processo que aumenta a estabilidade hidrotérmica nas zeólitas, além de extrair Al da estrutura e formar, assim, mesoporos nos cristais.⁵⁸

O material resultante é modificado na razão Si/Al, estrutura e acidez, e, geralmente, apresenta melhor reatividade, seletividade e atuação com relação ao coque para uma reação catalítica, sendo, portanto, de grande interesse industrial. A modificação da USY, visando a maior obtenção de mesoporos, pode apresentar atividades catalíticas superiores.⁵⁹

2.5 Zeólitas hierárquicas

As zeólitas hierárquicas correspondem a toda zeólita que tenha, no mínimo, dois sistemas de estrutura de poros distintos. Ou seja, além dos microporos

intrínsecos a esse material, deve haver poros de outra ordem de grandeza, podendo ser supermicroporos, mesoporos e/ou macroporos. Na maioria dos casos, as zeólitas hierárquicas apresentam uma maior atividade catalítica do que as zeólitas convencionais.⁶⁰

O interesse nesses materiais advém (i) da possibilidade de conversão de moléculas maiores que acessam a superfície externa do material mas, devido ao seu tamanho, não conseguem difundir-se nos poros zeolíticos; (ii) do encurtamento do comprimento do caminho de difusão de moléculas que já tinham acesso aos microporos da zeólita; (iii) variação da seletividade de produtos; e (iv) diminuição do efeito de desativação por deposição de coque.^{6,60} Pode-se, dessa forma, aumentar a área de superfície externa e aumentar a taxa de difusão intracristalina, melhorando o potencial catalítico e a vida útil do material. A Figura 6 ilustra o coeficiente de difusão para diferentes sistemas de poros, bem como esquematiza como seria no caso de uma zeólita hierárquica.⁶

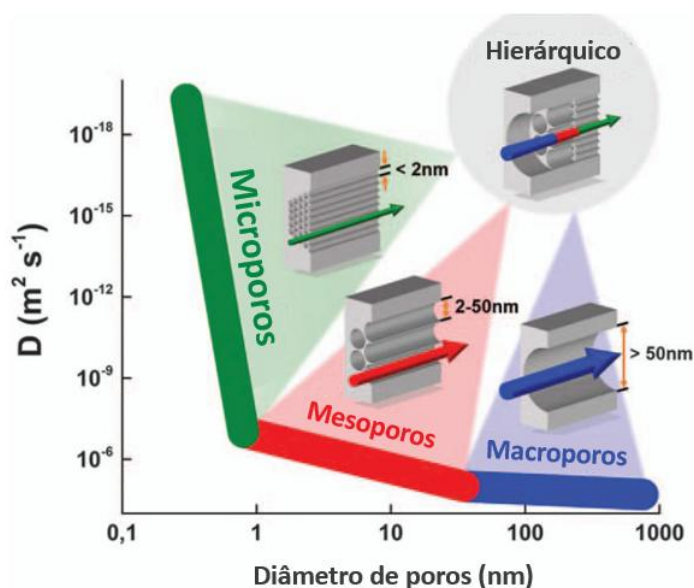


Figura 6 - Ilustração esquemática do coeficiente de difusão para diferentes diâmetros de poros e regimes de transporte. Em azul, macroporos; vermelho, mesoporos; e em verde, microporos. Adaptado de Cejka e colaboradores (2017).

As zeólitas hierárquicas podem ser obtidas pela geração de mesoporos dentro do cristal da zeólita convencional ou durante a síntese de nanocristais de zeólita. Nesse último, o material apresenta um sistema de microporos bem definido e um sistema de mesoporos intercristalinos, resultante do empacotamento dos cristais nanométricos.⁷ Os métodos para a produção das zeólitas hierárquicas são divididos nos chamados “*Bottom-Up*” e “*Top-Down*”. O primeiro consiste em métodos de criação de mesoporos durante a síntese das zeólitas, utilizando-se de processos de cristalização. Já no caso do *Top-Down*, há processos pós-síntese de criação de mesoporos com base na remoção de átomos da estrutura, que podem ser via tratamentos térmicos ou lixiviação ácida ou alcalina.^{6,61}

Comparados aos métodos *Bottom-Up*, os métodos pós-síntese são mais econômicos, permitem um maior controle do tamanho de cristal e do nível de aglomeração, e propiciam um aumento das características hidrofílicas-hidrofóbicas das zeólitas e das suas estabilidades térmica e hidrotérmica.⁶² Um dos métodos mais comuns, entre os métodos *Top-Down*, é a remoção de átomos de silício ou alumínio da estrutura zeolítica, e pode-se destacar a dessilicação e a desaluminação, respectivamente.⁶⁰

A **dessilicação** consiste na remoção de átomos de silício da estrutura cristalina da zeólita, por meio de tratamentos alcalinos sob condições controladas, criando, assim, mesoporosidade no material.⁶⁰ O processo é iniciado, preferencialmente, nos limites do cristal da zeólita ou em defeitos estruturais. Bases inorgânicas e orgânicas podem ser utilizadas, mas as orgânicas demandam condições mais severas para a obtenção de mesoporos.⁶³

A dessilicação pode afetar a acidez da zeólita hierárquica, modificando o número de sítios ácidos, sua natureza e acessibilidade.⁶⁴ Embora seja um dos mais versáteis procedimentos para a obtenção de mesoporos,⁶⁰ esse método é mais adequado para zeólitas com elevadas razões Si/Al – ou seja, ricas em silício.⁶⁵

A **desaluminação**, como o próprio nome sugere, trata-se da remoção de átomos de alumínio da estrutura da zeólita, visando à criação de mesoporos. É a técnica mais antiga utilizada para esse fim, sendo usada desde a década de 1960

para melhorar as propriedades de zeólitas ricas em Al.⁶³ Esse tratamento direciona a um aumento da razão Si/Al da zeólita, aumentando, assim, a sua hidrofobicidade e estabilidade hidrotérmica. Por outro lado, o aumento da razão Si/Al diminui a densidade dos sítios ácidos e aumenta, conseqüentemente, a acidez desses sítios, exercendo fortes efeitos sobre o desempenho catalítico do material.⁶⁶

Durante a desaluminação, as ligações Al-O-Si sofrem hidrólise, e o alumínio é expelido da estrutura, causando lacunas atômicas e amorfização parcial da estrutura. Em seguida, átomos de silício menos estáveis migram para as vacâncias criadas. Dessa forma, parte da estrutura amorfizada durante a desaluminação é recuperada (Figura 7). O alumínio extraído não é, necessariamente, removido das cavidades da zeólita, permanecendo dentro dos poros como espécies neutras ou ionizadas. Esses alumínios extrarrede interagem com sítios ácidos de Brønsted, aumentando sua acidez. Em regiões de alta concentração de defeitos, os mesoporos esféricos podem tornar-se poros cilíndricos. O mecanismo detalhado, entretanto, ainda não é completamente elucidado.^{63,66,67}

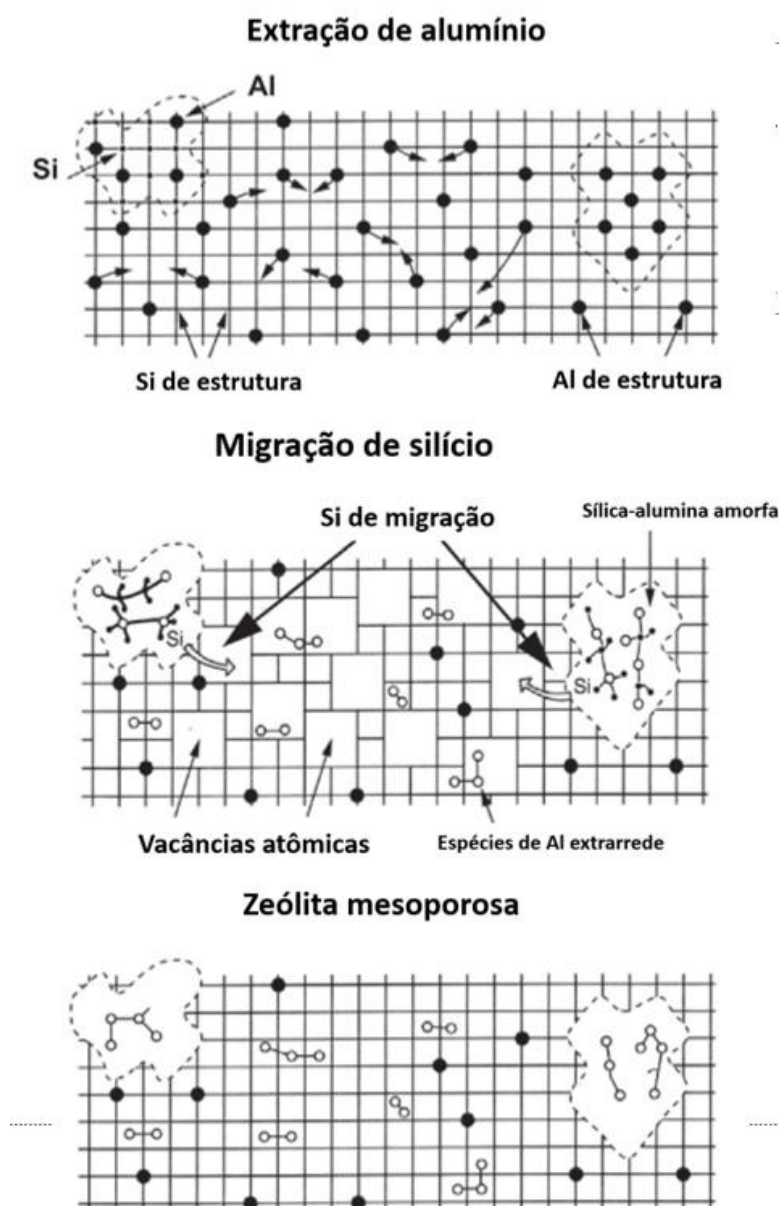


Figura 7 - Esquema sugerido para a desaluminação de zeólitas. Adaptado de Silaghi e colaboradores (2014).

Os processos de desaluminação podem ser realizados via tratamento com vapor ou lixiviação ácida.⁶⁷ A vaporização, por si só, não altera a razão Si/Al, uma vez que o alumínio permanece na estrutura como detritos. Geralmente, é realizado, posteriormente, um tratamento ácido suave para remoção dessas espécies. No caso da desaluminação via tratamento ácido, o Al é extraído após hidrólise da ligação Si-

O-Al e não há a necessidade de uma segunda lavagem ácida para a formação de mesoporos. O desempenho do tratamento depende da zeólita, do ácido utilizado e pH da solução.⁶³

A desaluminação via lixiviação ácida pode ser feita utilizando ácidos minerais (como H₂SO₄, HCl) ou ácidos orgânicos. Os ácidos orgânicos, entretanto, podem propiciar mesoporosidade com um menor comprometimento da cristalinidade da zeólita.⁶⁸ Em um ambiente ácido, o H⁺ ataca o Al ligado à estrutura da zeólita para iniciar a hidrólise, favorecendo a formação de espécies de alumínio extrarrede (que podem ser removidas ao longo da desaluminação). Quando são utilizados ácidos policarboxílicos, a extração de espécies de alumínio ocorre via reações de complexação.⁶⁸ A seguir, são destacados dois desses ácidos usados para a desaluminação.

2.5.1 Zeólitas modificadas com ácido oxálico

O ácido oxálico (HO₂CCO₂H) é um ácido dicarboxílico com pka=1,2.⁶⁹ Ele apresenta a estrutura ilustrada na Figura 8. Quando utilizado na desaluminação de zeólitas, o ácido oxálico atua tanto como agente hidrolisante quanto como quelante, formando um complexo de alumínio com alta constante de complexação.⁵⁹

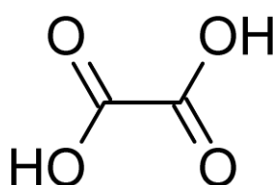


Figura 8 - Estrutura da molécula de ácido oxálico.

Costa (2015) tratou seus materiais MCM-22 (razão Si/Al=50) com ácido oxálico 0,1 e 0,5 mol L⁻¹, utilizando uma relação mássica de 1(material):30(solução ácida). O tratamento foi realizado em temperatura ambiente, promovendo a mistura das substâncias sob agitação magnética por 1h. Esses processos preservaram a cristalinidade do material, aumentaram suas áreas específica e externa e,

aparentemente, geraram mesoporos, uma vez que o volume total de poros aumentou e o volume de microporos diminuiu.⁷⁰

Perón (2019) modificou 1g da zeólita ZSM-5 com 90 mL de solução aquosa de ácido oxálico 0,1 mol L⁻¹, por 3h, a 80 °C.⁷¹ Nesse caso, a razão Si/Al foi ligeiramente afetada pelo tratamento, e o único parâmetro textural que aumentou com o tratamento foi a área externa (passou de 109 para 124 m² g⁻¹).

Jamil e colaboradores (2017) trataram 25g da zeólita beta com 250 mL de uma solução de ácido oxálico 1 mol L⁻¹, e a mistura ficou a 100 °C por 2h. O tratamento não afetou a cristalinidade da zeólita e aumentou um pouco a área específica, volume total de poros e volume de mesoporos, além de o material modificado ter apresentado atividade catalítica superior.⁷²

Stepacheva e colaboradores (2018) utilizaram o tratamento com 500 mL de solução de ácido oxálico em concentrações de 0,01 a 0,2 mol L⁻¹, por 5h, com 3g da zeólita H-ZSM-5. Foi observado um aumento da razão Si/Al e da área específica, além de uma melhor estabilidade catalítica.⁷³

Zhou e colaboradores (2013) modificaram a zeólita H-USY com ácido oxálico utilizando 4g da zeólita e 100 mL da solução ácida com concentrações de 0,1 a 0,3 mol L⁻¹, durante tempos e temperaturas variadas. Os resultados de DRX indicaram uma perda de cristalinidade à medida que a concentração do ácido aumenta, atingindo a 76% de cristalinidade para a zeólita tratada com 0,3 mol L⁻¹ de ácido oxálico. A razão Si/Al, por outro lado, aumentou de acordo com a concentração do ácido, partindo de 3,2 para a zeólita pura até 18,7. As amostras modificadas apresentaram aumento da área externa, volume total de poros e volume de mesoporos. Entretanto, a amostra modificada especificamente com solução 0,3 mol L⁻¹ de ácido oxálico apresentou redução da área específica, diferentemente das outras amostras tratadas. Além disso, foi observado um aumento do rendimento da hidrólise da hemicelulose.⁵⁸

2.5.2 Zeólitas modificadas com ácido cítrico

O ácido cítrico ($\text{HOC}(\text{CO}_2\text{H})(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$) é um ácido tricarboxílico (Figura 9) com $\text{pka}=3,1$.⁷⁴ Por ser um ácido policarboxílico, ele também pode atuar como agente quelante na desaluminação de zeólitas por meio de reações de complexação.⁶⁸

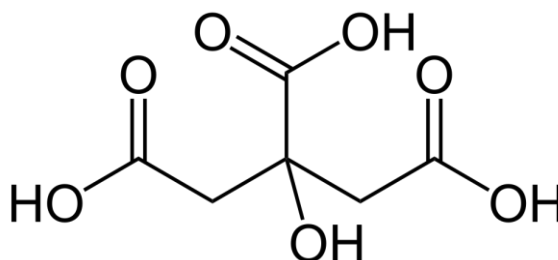


Figura 9 - Estrutura da molécula de ácido cítrico.

Xin-Mei & Zi-Feng (2001) modificaram a zeólita USY com ácido cítrico, utilizando 3g da zeólita e, inicialmente, uma solução diluída de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico, misturados e aquecidos até $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Após, foi adicionada uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico, permanecendo nessa temperatura por 4h. Os autores obtiveram um volume de mesoporos secundário melhorado com as amostras tratada. Também foram obtidos melhores rendimentos de diesel e GLP para as amostras modificadas, as quais inibiram a formação de coque.⁷⁵

Pu e colaboradores (2015) também trataram a zeólita USY com ácido cítrico, em concentrações de 0,1, 0,2 e $0,3 \text{ mol L}^{-1}$. Eles utilizaram 10g da zeólita e 250 mL de solução ácida, com procedimento de 4h. Os materiais modificados apresentaram maiores áreas específicas, área de mesoporos e ácidos de Lewis, além de uma redução dos ácidos de Brønsted.⁷⁶

Jin e colaboradores (2018) modificaram a zeólita SAPO-34 com ácido cítrico a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3h. Os materiais modificados apresentaram aumento dos volumes de meso e macroporos, bem como uma superior performance catalítica na transformação de metanol em olefinas.⁷⁷

Vieira e colaboradores (2017) trataram a zeólita HZSM-5 com uma solução de 1 mol L^{-1} de ácido cítrico, a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram obtidos aumentos do volume de mesoporos e área externa, além de maiores conversões do ácido oleico em oleato de metila.⁷⁸

3 PARTE EXPERIMENTAL

Os reagentes e equipamentos utilizados durante o trabalho estão listados no Quadro 2. Já as propriedades da zeólita comercial utilizada estão na Tabela 1.

Quadro 2 - Informações sobre os reagentes e equipamentos utilizados

| Reagente/Equipamento | Marca (modelo) |
|--------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| Ácido cítrico anidro P.A. | Dinâmica |
| Ácido oxálico cristal P.A. | Êxodo Científica |
| Cloreto de níquel hexahidratado | Dinâmica |
| Zeólita H-USY | Tosoh Corporation (330HUA) |
| Papel de filtro quantitativo – faixa azul (ref. 42) | Fmaia |
| Chapa de aquecimento/agitador magnético | MS-H-Pro Plus |
| Estufa | Fanem (315 SE) |
| Forno para calcinação | Sanchis (tubular) |
| Forno para reação | Thermo Scientific (Lindberg/Blue M) |
| Análise termogravimétrica | Shimadzu 60H |
| Adsorção e dessorção de N ₂ | Quantachrome (Autosorb iQ) |

| | |
|-------------------------------------------|--------------------------------------|
| Difração de raios X | Rigaku (DMAX-Ultimate) |
| Espectroscopia na região do infravermelho | Perkin Elmer (Frontier Single Range) |
| Microscopia eletrônica de varredura | FEI Quanta 3D FEG |
| Microscopia eletrônica de transmissão | Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin |
| Fluorescência de raios X | Rigaku NEX CG |
| Cromatografia gasosa | Shimadzu (GC-2010) |

Tabela 1 - Informações fornecidas pelo fabricante da zeólita comercial USY utilizada (Tosoh Corporation, 330HUA)

| Tamanho de poro | Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol) | Área superficial BET (m^2/g) | Tamanho de cristal (μm) | Tamanho de partícula (μm) |
|-----------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------------|
| 9 Å | 6 | 550 | 0,2 - 0,4 | 6 - 8 |

3.1 Modificação das zeólitas com ácidos orgânicos

A zeólita H-USY foi modificada com ácidos orgânicos (cítrico e oxálico) visando à obtenção de mesoporos no material. Em seguida, cada material sofreu a impregnação com um sal de níquel para, por fim, ser utilizado como catalisador na reação de conversão do CO_2 a CH_4 .

Inicialmente, foram preparadas soluções de 100 mL de ácido oxálico e de ácido cítrico, cada uma com concentração de 1 mol L^{-1} (a solução de ácido oxálico precisou ficar cerca de 20 minutos no ultrassom, a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, para total solubilização), e ambas foram armazenadas em frascos de vidro na geladeira.

O tratamento ácido da H-USY foi feito da seguinte maneira: foram misturados 3,5 g da H-USY com 70 mL da solução ácida em um balão de fundo redondo. A mistura foi mantida sob agitação magnética. O sistema permaneceu sob refluxo, durante 5h, com a temperatura entre 80 e $90 \text{ }^\circ\text{C}$. A Figura 10 apresenta a montagem utilizada nesse procedimento.



Figura 10 - Sistema utilizado para a modificação ácida das zeólitas. A água utilizada para resfriamento no condensador foi reciclada com o auxílio de uma bomba de aquário. Fonte: arquivo pessoal.

Após, o material foi filtrado a vácuo utilizando dois filtros, e a lavagem foi realizada com água destilada. A zeólita modificada foi seca em uma estufa a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24h. Esses procedimentos foram realizados utilizando tanto o ácido oxálico quanto o ácido cítrico, e os materiais obtidos foram denominados USY_ox e USY_cit, respectivamente.

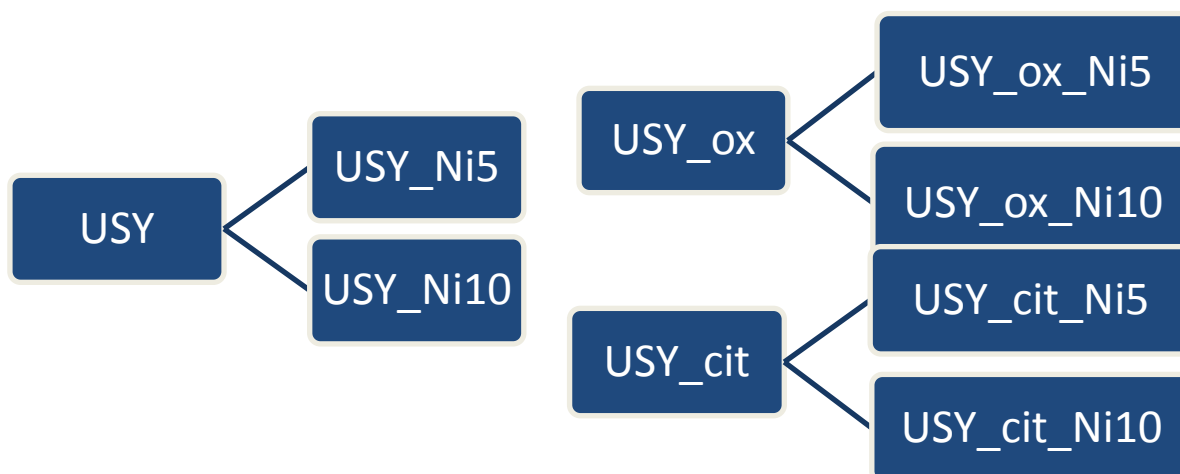
3.2 Impregnação com Níquel

Tanto a zeólita pura (USY) quanto as zeólitas modificadas (USY_ox e USY_cit) foram impregnadas com níquel, nas quantidades de 5 e 10% m/m. O sal utilizado foi o cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Nesse procedimento, 1g de zeólita foi adicionado ao béquer, juntamente com a quantidade necessária de cloreto de níquel para a impregnação desejada (5 ou 10%), em água destilada. A mistura permaneceu sob agitação constante e aquecimento a 80 °C (Figura 11). Após quase secura da amostra, o béquer foi retirado do aquecimento e agitação e transferido para estufa a 90 °C por 24h.



Figura 11 - Sistema de impregnação da zeólita com níquel. Fonte: arquivo pessoal.

Os materiais USY, USY_ox e USY_cit geraram, cada um deles, outros dois materiais, conforme o esquema a seguir:



Os materiais impregnados foram calcinados ao término da secagem. A

calcinação foi realizada em um forno tubular, a 550 °C, durante 3h, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

3.3 Técnicas de caracterizações

Todas as amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: análise termogravimétrica (TG), análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET), difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fluorescência de raios X (FRX).

3.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

As análises de TG foram realizadas em um equipamento Shimadzu 60H, em um porta amostra de alumina. A razão de aquecimento utilizada foi de 10 °C min⁻¹, de 25 a 900 °C, sob atmosfera de ar comprimido a um fluxo de 50 mL min⁻¹. Para cada análise, foram utilizados cerca de 4 mg de amostra.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo Dr. José Ardisson. Foi utilizado o método em pó em um equipamento Rigaku DMAX-Ultimate. As medidas foram feitas utilizando-se radiação K α do cobre, com comprimento de onda (λ) igual a 1,5406 Å, incidindo 40 kV e 40 mA. O passo de varredura foi de 0,05 e o espaço de tempo foi de 3 s. O intervalo analisado foi de 5 a 70° (2 θ). O software *Crystallographica Search-Match* foi utilizado em parte das análises dos difratogramas para identificação das fases cristalinas. O tamanho médio do cristalito de NiO, para as amostras impregnadas, foi calculado por meio da equação de Scherrer (Equação 3).

$$\bar{d} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 3})$$

3.3.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

As amostras foram analisadas utilizando um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier e acessório de reflectância total atenuada (*Perkin Elmer*, modelo *Frontier Single Range*). Os espectros foram registrados entre 4000 e 550 cm^{-1} , com 16 varreduras.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O preparo das amostras foi feito com deposição das nanopartículas em fita de carbono dupla face, seguida de deposição do carbono sobre a amostra – aproximadamente 15 nm. As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura, Feixe Duplo, eletrônico e iônico - *FEI Quanta 3D FEG*, e ambos, o preparo e as análises, foram realizados pelo Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As amostras foram preparadas com dispersão das nanopartículas em álcool isopropílico (Merck), com tempo de ultrassom de 10 minutos. A deposição foi feita em telas do tipo Holey Carbon. As análises foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão *Tecnai G2-20 - FEI SuperTwin* 200 kV, e ambos, o preparo e as análises, foram feitos pelo Centro de Microscopia da UFMG.

3.3.6 Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

As amostras foram analisadas em um equipamento *Autosorb iQ* (*Quantachrome*). A degaseificação foi feita a 250 °C, durante 12h, com taxa de aquecimento de 5 °C min^{-1} . Os dados foram obtidos, tratados e analisados no software *ASiQwin* versão 5.21: a área específica foi calculada utilizando a equação BET (Brunauer, Emmett e Teller); para calcular a área externa, área de microporos e volume de microporos, foi utilizado o método *t*-plot;⁷⁹ o volume total de poros foi calculado usando *single point*; o volume de mesoporos e o diâmetro médio de poros foi calculado utilizando o modelo BJH (Barret, Joyner e Halenda).

3.3.7 Fluorescência de raios X (FRX)

Para avaliação das razões Si/Al dos materiais, bem como as quantidades de níquel presentes nas amostras impregnadas, as composições das zeólitas foram analisadas em um espectrofotômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (de sigla em inglês EDXRF) Rigaku NEX CG, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O equipamento tem tubo de raios X com anodo de Pd e pode atingir, no máximo, 50 W de energia e 50 kV de tensão. A análise foi realizada *via* difração de raios X de pó, na faixa de 10 a 90°, com passo de 0,5° por minuto e resolução de 0,02°.

3.4 Reação de hidrogenação do CO₂

As amostras impregnadas com níquel foram utilizadas como catalisadores para a reação de hidrogenação do CO₂. Aproximadamente 50 mg de material foram colocados no interior de um tubo de quartzo, com um pequeno pedaço de lã de quartzo (para evitar a locomoção do material), e todo esse sistema foi inserido em um reator de aço. O reator foi colocado dentro de um forno tubular com a extremidade de entrada conectada às linhas de gases e a sua extremidade de saída, diretamente, acoplada a um equipamento de cromatografia gasosa *Shimadzu GC-2010*, com detectores FID e TCD (Figura 12).

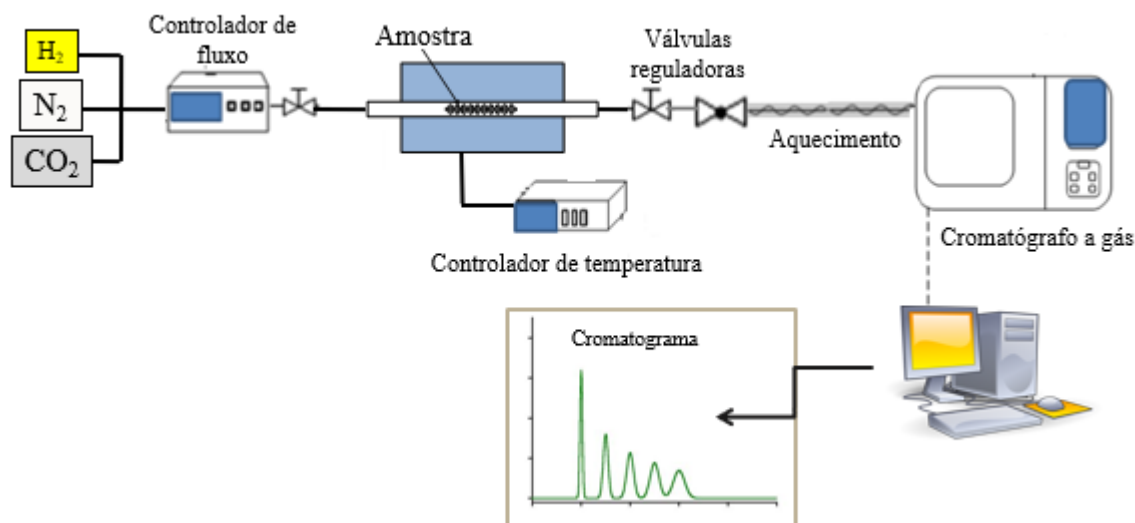


Figura 12 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado para as reações.

Primeiramente, realizou-se a etapa de redução dos materiais. A temperatura escolhida, para isso, foi de 500 °C, porquanto a literatura indica que, nessa faixa, a maioria das espécies de Ni é reduzida.⁸⁰ Foi utilizado um gás de mistura contendo 90% N₂ e 10% H₂, em um fluxo de, aproximadamente, 50 mL min⁻¹. O forno foi aquecido até 500 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, e permaneceu na temperatura máxima por 1 h. Em seguida, ele foi resfriando, espontaneamente, até atingir 100 °C – temperatura na qual foi iniciada a reação.

Para a reação, a mistura foi mantida no fluxo inicial e utilizou-se CO₂ em um fluxo de aproximadamente 5 mL min⁻¹. O forno foi programado para esquentar de 100 a 500 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, permanecendo em 500 °C por 2h.

O cromatógrafo monitorou as reações utilizando os detectores FID e TCD, realizando análises de 15 em 15 minutos durante cerca de 3h. Os dados foram adquiridos e analisados pelo software *GCSolutions*. Foi utilizada uma coluna Carboxen-1010 (30 m x 0,52 mm x 0,25 μm) e argônio como gás de arraste, com fluxo total de 10,2 mL min⁻¹. As demais condições do método foram as seguintes: volume de injeção de 1 μL; temperatura de injeção de 110 °C; modo split com taxa 1:5; detectores FID e TCD a 110 °C; fluxos de H₂ e ar comprimido a 40 e 400 mL min⁻¹, respectivamente; temperatura da coluna de 70 °C.

Para o tratamento de dados, foi feita uma curva padrão no CG utilizando uma mistura dos seguintes gases e concentrações: H₂ (1,007%), CO (1,004%), CH₄ (2,01%) e CO₂ (balanço). Alíquotas de 10, 30, 50, 100, 150, 200 e 300 µL dessa mistura foram injetadas no CG. O valor da área integrada dos sinais relativos aos gases H₂, CO e CO₂ foi determinado pelas medidas do TCD, enquanto, para o CH₄, pelo FID. Os resultados estão nos Anexos A e B.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise termogravimétrica (TG)

A zeólita pura e as zeólitas modificadas com ácidos orgânicos têm uma perda de massa, relativa a moléculas de água presentes na superfície e no interior dos microporos das zeólitas,⁴³ até cerca de 300 °C (Figura 13), corroborando a literatura.⁸¹ Para a zeólita USY essa perda foi de 19,25%, enquanto as amostras USY_ox e USY_cit perderam 13,23% e 7,10%, respectivamente. As amostras modificadas apresentaram menores perdas devido ao fato de terem sido secas na estufa após os tratamentos com os ácidos orgânicos, diferentemente da zeólita USY.

Após a temperatura de cerca de 300 °C, a zeólita pura não apresenta mais perdas, enquanto a amostra USY_ox perde cerca de 3,70% até, aproximadamente, 800 °C, e a USY_cit, 2,43% até cerca de 600 °C. Essas pequenas perdas devem estar relacionadas às moléculas dos ácidos oxálico e cítrico que, provavelmente, não foram lixiviados durante a lavagem das amostras e ainda permaneceram nas zeólitas USY_ox e USY_cit, respectivamente. São perdas, entretanto, não muito significativas, de maneira que se optou por não calcinar as amostras após a etapa do tratamento ácido, visando à realização de um processo com menos consumo de energia, já que esse procedimento ocorreu, de toda forma, após impregnação com níquel. No geral, os materiais apresentam boa estabilidade térmica, conforme esperado para zeólitas.

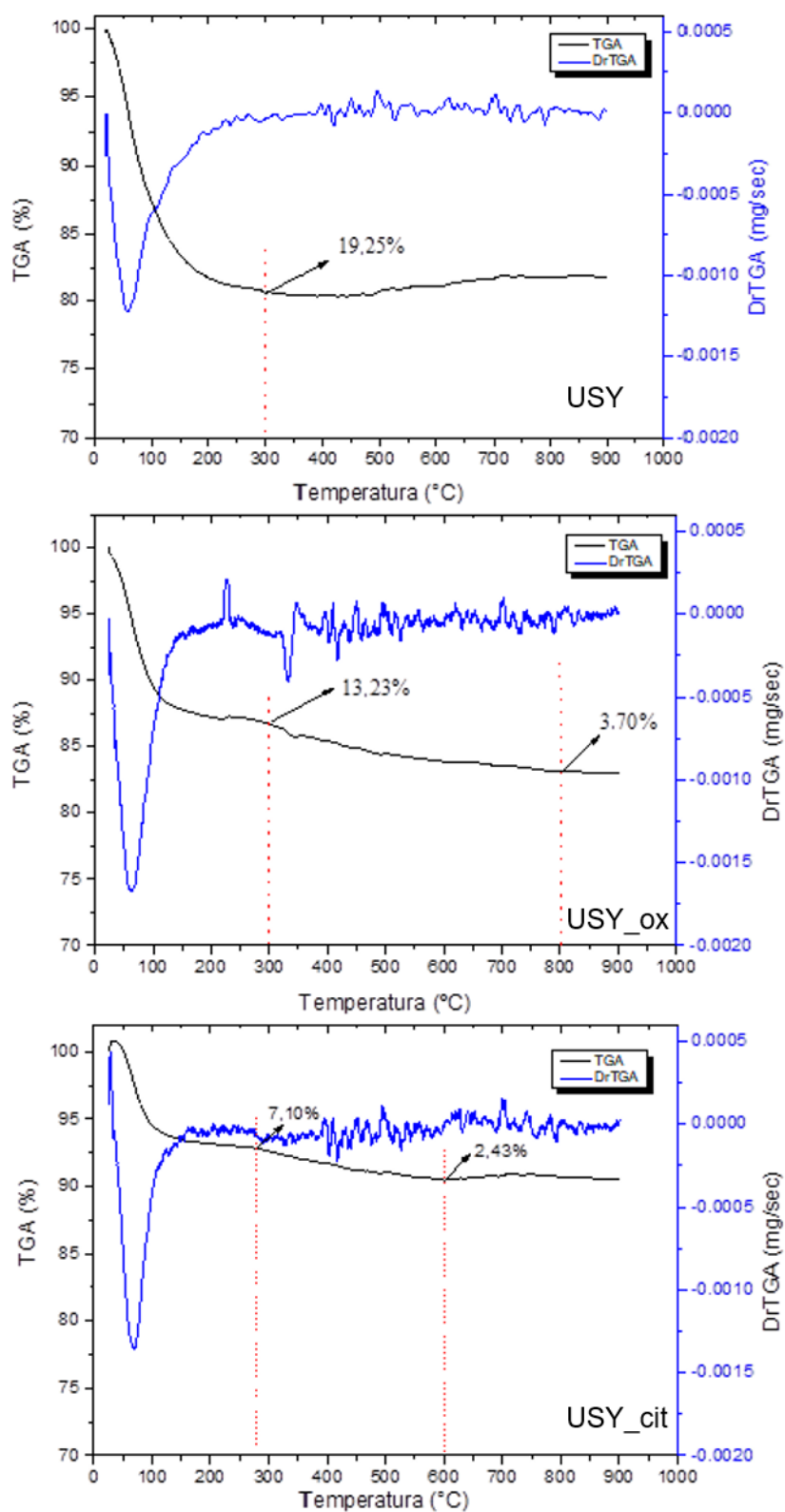


Figura 13 - Análise termogravimétrica das amostras USY, USY_{ox} e USY_{cit}. Fonte: da autora

Os termogramas obtidos para as amostras impregnadas com níquel estão no Apêndice A. No caso das zeólitas USY_Ni5 e USY_Ni10, só há uma perda de massa (27,84 e 27,78%, respectivamente), até cerca de 500 °C, referente às moléculas de água, tanto as fisissorvidas no material quanto também, possivelmente, as do cloreto de níquel hexahidratado utilizado para a impregnação.

Os materiais modificados com ácidos orgânicos apresentaram duas perdas de massa, sendo a primeira delas, provavelmente, também referente às moléculas de água, mas ocorrendo em temperaturas inferiores, abaixo de 300 °C. A segunda perda, que também pode ser dos resquícios de ácidos orgânicos utilizados, ocorre até cerca de 550 °C. Após essa temperatura, todos apresentam-se bastante estáveis, e, por isso, foi escolhida a temperatura de 550 °C para realizar a calcinação dos materiais, visando à remoção desses resquícios e à obtenção de partículas de NiO para serem, posteriormente, reduzidas e utilizadas como catalisadores.

4.2 Difração de raios X (DRX)

O difratograma obtido para a amostra USY permitiu a identificação dos principais picos referentes à zeólita do tipo faujasita (FAU) (JCPDS- 38-238), conforme os padrões reportados pela *International Zeolite Association*.⁸² A amostra modificada com ácido cítrico também apresenta esses picos, embora em menores intensidades, indicando a manutenção da estrutura. Pu e colaboradores (2015) relataram perda de mais de 40% de cristalinidade da zeólita USY tratada com 0,3 mol L⁻¹ de ácido cítrico.⁷⁶ Já a amostra modificada com ácido oxálico apresenta-se amorfa, sugerindo que o ataque desse ácido provocou uma completa perda da estrutura cristalina (Figura 14). Trabalhos da literatura^{59,83,84} indicam que o ácido oxálico em concentrações superiores a 0,5 mol L⁻¹ provocam uma forte desaluminização da estrutura cristalina de zeólitas do tipo faujasita.

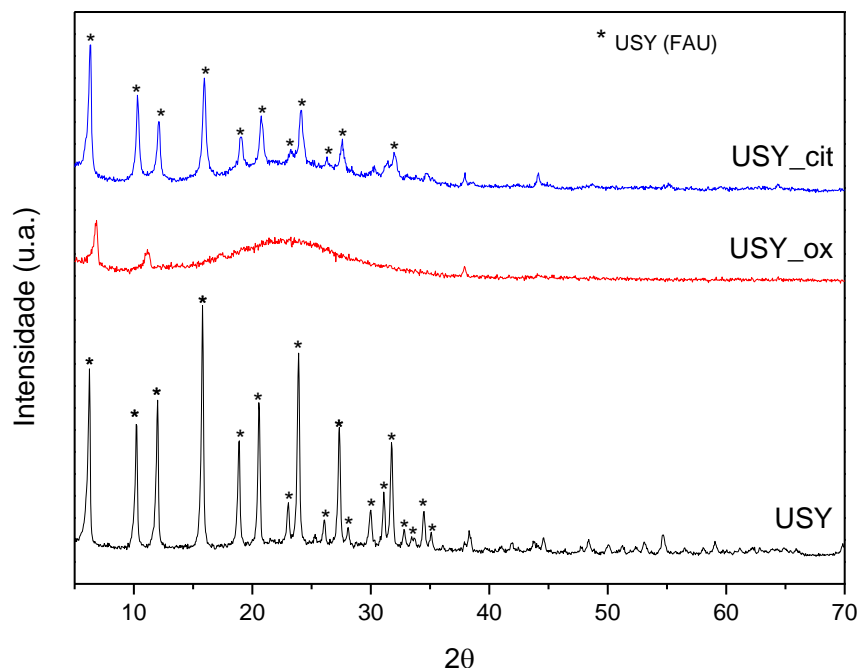


Figura 14 - Difratogramas para as amostras de zeólita pura e zeólitas modificadas com ácidos. Fonte: da autora.

Yan e colaboradores (2003) observaram a amorfização da zeólita USY com tratamento com ácido oxálico a partir de $0,125 \text{ mol L}^{-1}$, e justificaram em razão da atuação quelante (além da hidrolisante) desse ácido: ele forma complexos de alumínio com altas constantes de complexação, sendo mais efetivo na remoção de alumínio estrutural.⁵⁹ O ácido cítrico também pode realizar reações de complexação, dispondo, inclusive, de um centro de coordenação a mais para isso (tricarboxílico), porém, trata-se de um ácido mais fraco que o ácido oxálico, sendo essa uma possibilidade para justificar a sua menor destruição da estrutura cristalina da zeólita.⁶⁸

A presença de NiO nos catalisadores preparados foi confirmada pelo DRX. Os difratogramas das amostras impregnadas apresentam picos referentes ao NiO ($2\theta = 37^\circ, 42^\circ$ e 63°) (JCPDS-44-1159). A exceção fica por conta da amostra USY_Ni5, que teve intensidades muito discretas para esses picos, causadas, provavelmente, em razão de uma alta dispersão das partículas no material.⁸⁰ Quando esses picos são comparados de uma amostra para outra, pode-se perceber um aumento nas suas intensidades de acordo com o aumento da concentração de

níquel impregnado. Os resultados, também, indicam que as impregnações não afetaram a cristalinidade das zeólitas que não sofreram tratamento ácido (Figura 15), o que está de acordo com a literatura.⁸⁵ Entretanto, as zeólitas modificadas com ácido cítrico e oxálico parecem ter perdido mais cristalinidade com as impregnações (Figuras 16 e 17), apresentando reduções nas intensidades de alguns picos e/ou ocultação de alguns deles. Amjad (2019) sugere que a perda de cristalinidade com a incorporação de metais na zeólita ocorra por causa da formação de fases amorfas após a impregnação do metal, ou mesmo devido à adsorção de raios X pelas espécies promotoras incorporadas.⁸⁰

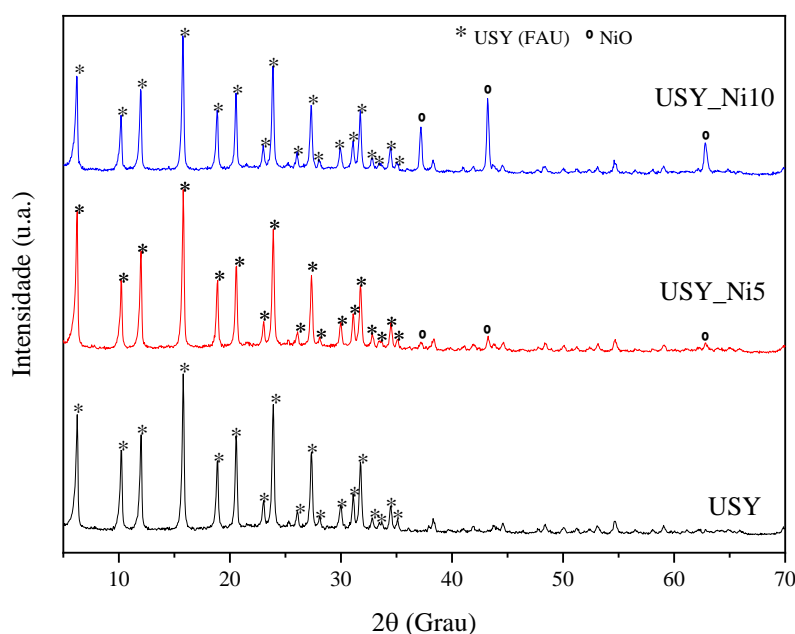


Figura 15 -Difratogramas para as amostras de zeólita pura impregnadas com níquel.
Fonte: da autora.

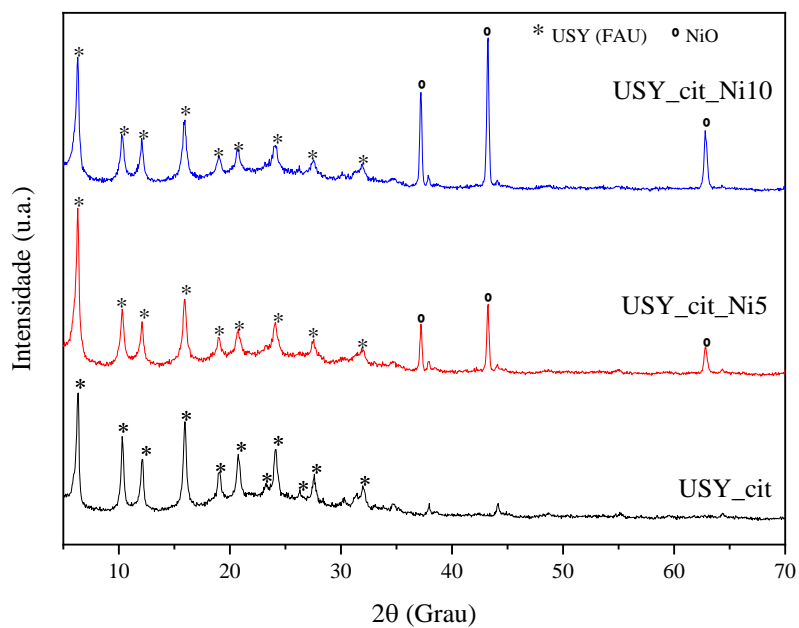


Figura 16 - Difratomogramas para as amostras de zeólita modificada com ácido cítrico impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

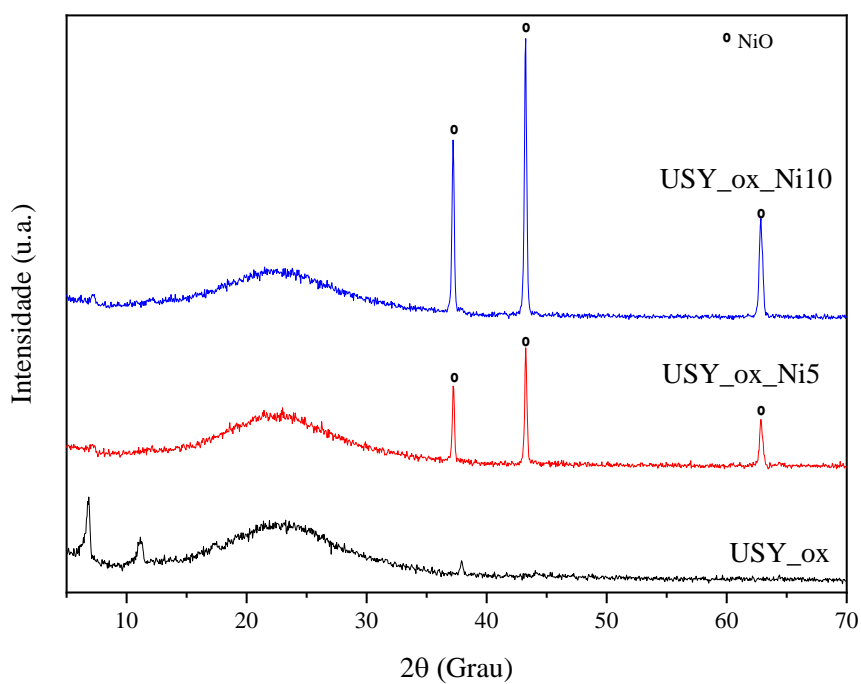


Figura 17 - Difratomogramas para as amostras de zeólita modificada com ácido oxálico impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

O tamanho médio dos cristalitos de NiO foram calculados pela equação de Scherrer e estão apresentados na Tabela 2. Para a amostra USY_Ni5, não foi possível fazer esse cálculo, tendo em vista que os picos referentes ao NiO são demasiadamente pequenos no difratograma desse material. Isso sugere que, para esse material, as partículas de NiO ficaram bem dispersas. Já para as outras amostras, os resultados indicam que não há diferença significativa entre os tamanhos médios de cristalitos de NiO, mesmo com variação da concentração de níquel utilizado. Lu & Kawamoto (2014) sugerem que amostras com picos visíveis no difratograma estão agregadas, e, em seu trabalho, materiais de NiO/CeO₂ com até 3,5% de NiO, não apresentaram picos visíveis nessa análise. Acima dessas concentrações, os materiais apresentaram picos visíveis no DRX e também tiveram seus tamanhos médios de cristalitos calculados em aproximadamente 30 nm.

Tabela 2 - Tamanho médio dos cristalitos de NiO.

| Amostra | Tamanho médio de cristalito de NiO (nm) |
|----------------|------------------------------------------------|
| USY_Ni5 | - |
| USY_Ni10 | 34,19 |
| USY_ox_Ni5 | 39,59 |
| USY_ox_Ni10 | 37,00 |
| USY_cit_Ni5 | 33,06 |
| USY_cit_Ni10 | 37,16 |

4.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros da zeólita pura USY e das zeólitas USY_cit e USY_ox estão apresentados na Figura 18. A banda localizada em cerca de 594 cm⁻¹ corresponde às vibrações de ligação externa dos anéis duplos de seis membros das zeólitas FAU, indicando a estrutura FAU do material.^{43,68,86} Essa banda não foi visualizada na amostra USY_ox, o que corrobora os resultados de DRX, demonstrando, mais uma vez, a destruição da estrutura cristalina do material, provocada pela desaluminização.

As vibrações de ligações externas são mais sensíveis à estrutura, desaparecendo após tratamentos que destroem a estrutura zeolítica, enquanto as bandas de vibrações de tetraedros são menos sensíveis e, nesse contexto, permanecem no espectro.⁴³

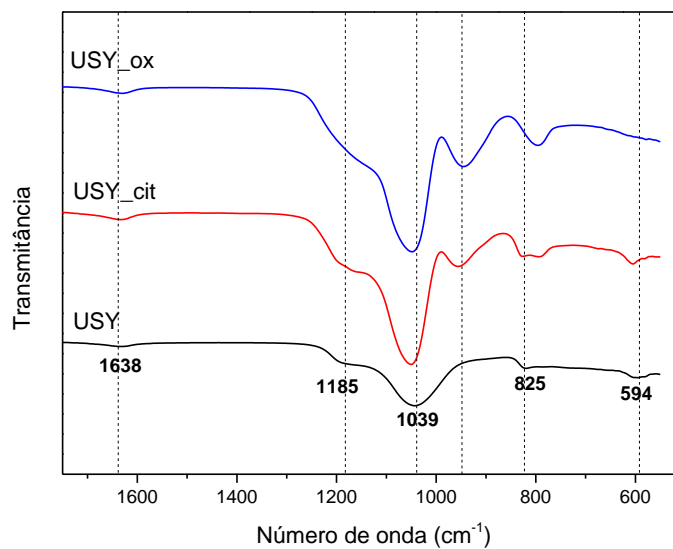


Figura 18 - Espectros de infravermelho da zeólita pura USY e das zeólitas modificadas com ácidos cítrico e oxálico. Fonte: da autora.

A banda localizada em 825 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento simétrico internas de tetraedro, enquanto as bandas em 1039 e 1185 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico internas de tetraedros de silício e alumínio.^{43,68,87} No caso dessas últimas, pode ser observado que as bandas apresentam um maior número de onda para as amostras modificadas, o que pode ser justificado pela desaluminação, pois a elevada eletronegatividade do Si, comparada a do Al, leva a maiores frequências de vibração:⁶⁸ a ligação Al-O ($1,74\text{Å}$) é maior que a ligação Si-O ($1,62\text{Å}$) e, uma vez que a frequência de vibração é proporcional ao comprimento da ligação, a substituição de átomos de Al por átomos de Si pode deslocar as bandas estruturais para valores mais altos de número de ondas. Além do deslocamento, a desaluminação pode causar um afinamento das bandas nos espectros.^{39,88} Por fim, a pequena banda na região de 1638 cm^{-1} corresponde aos estiramentos referentes às moléculas de água.⁸⁷

As amostras desaluminaadas apresentaram uma nova banda, na região de 956 cm^{-1} . Essa banda também é atribuída às vibrações de estiramento assimétrico internas do tetraedro.⁴³ Os espectros das amostras impregnadas, comparados com as precursoras, praticamente não apresentaram alterações (Figura 19).

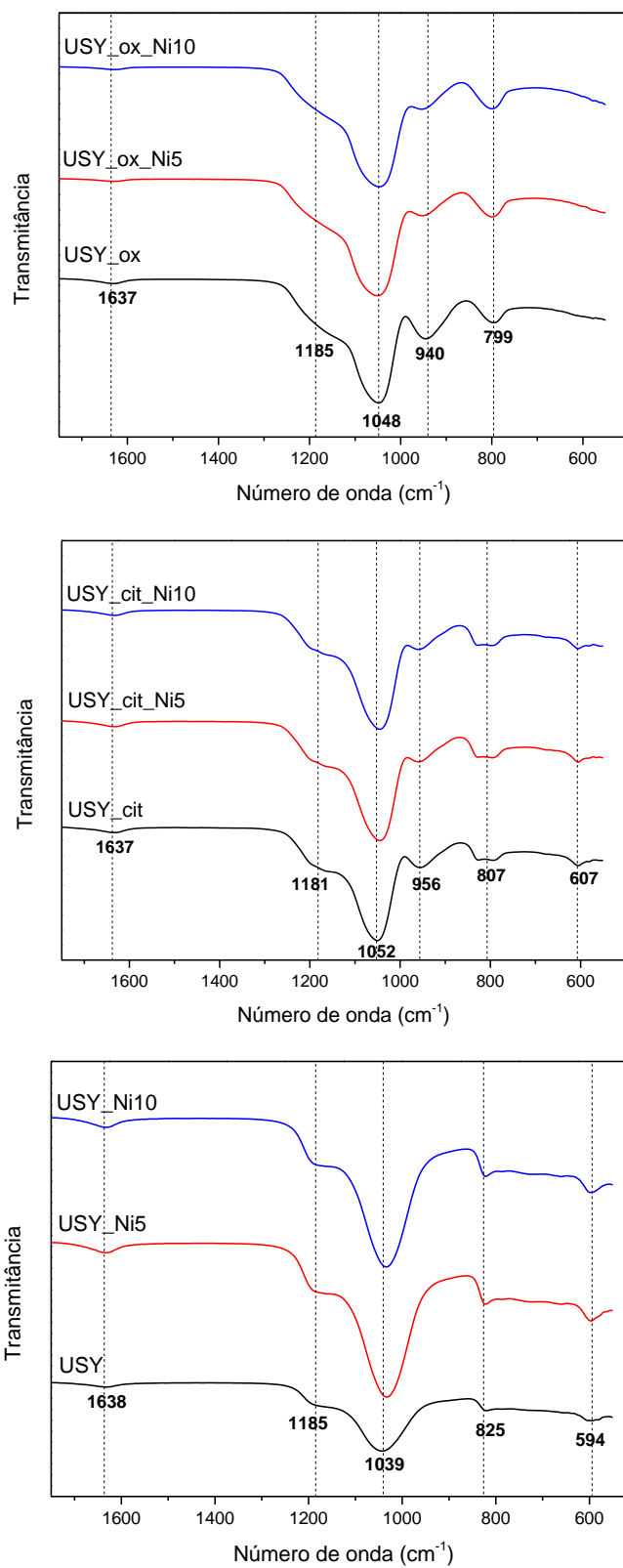


Figura 19 - Espectros de infravermelho das zeólitas pura e das modificadas com os ácidos oxálico e cítrico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

4.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra USY apresentou, em sua micrografia (Figura 20), cristais bem definidos, com tamanhos e formas uniformes, semelhantes às micrografias de zeólitas USY de outros trabalhos da literatura.^{89,90}

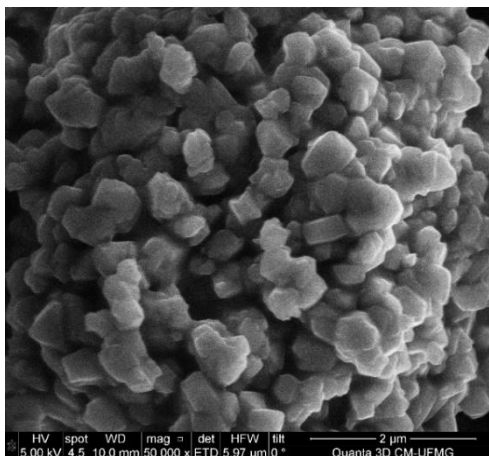


Figura 20 - MEV da amostra da zeólita pura USY. Fonte: da autora.

A Figura 21 apresenta micrografias da zeólita pura comparadas às micrografias das zeólitas modificadas com ácidos. Esses resultados não apresentam diferenças visíveis nas morfologias das amostras. Os tratamentos ácidos, aparentemente, não modificaram os formatos dos cristais.

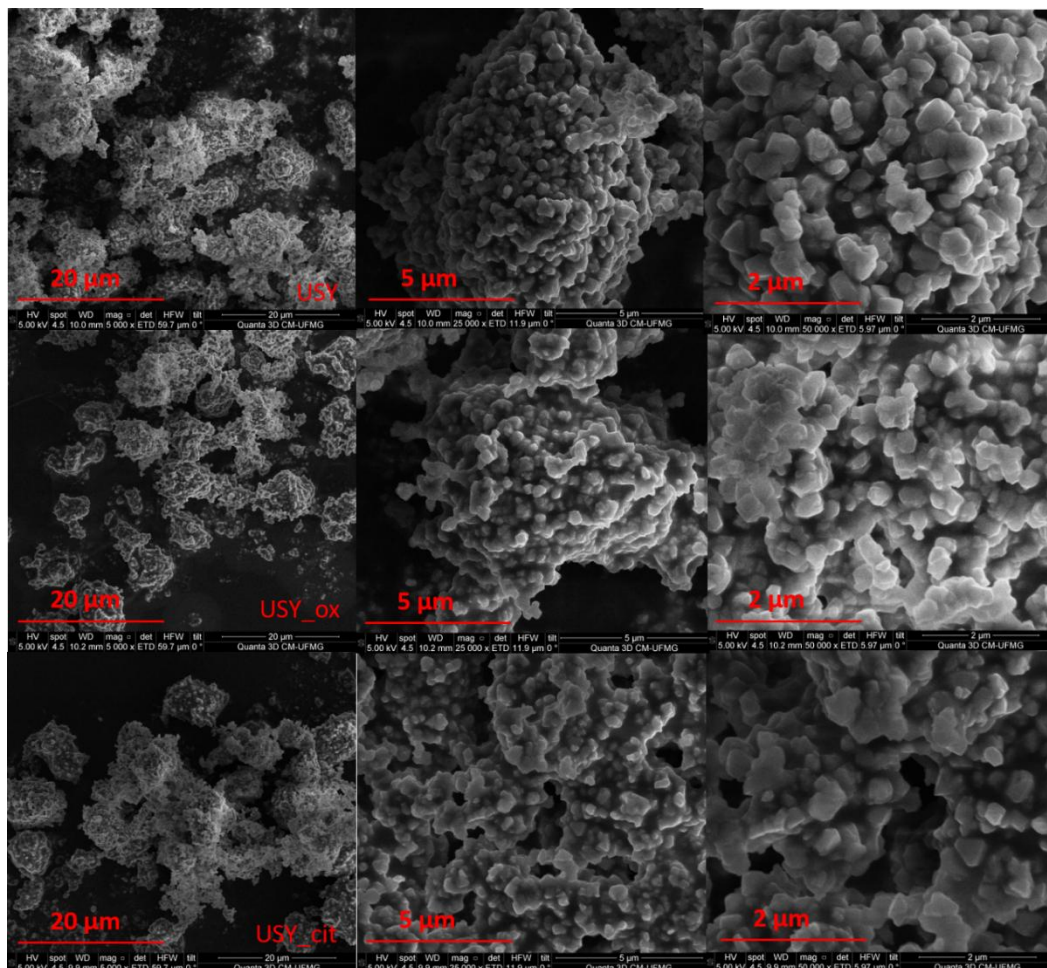


Figura 21 - Micrografias das amostras de zeólitas pura e modificadas. Fonte: da autora.

A impregnação com níquel não alterou a morfologia das partículas da zeólita. As micrografias obtidas pela microscopia de varredura permitiram a observação de cristais de níquel, confirmados pelo mapa elementar do EDS (Figuras 22 e 23). São cristais com arranjo, aparentemente, octaédrico, presentes, apenas, nas amostras que sofreram impregnação com cloreto de níquel, seguidas de calcinação. Huang e colaboradores (2019) relataram diferentes arranjos de cristais de NiO,⁹¹ inclusive o octaédrico observado no MEV.

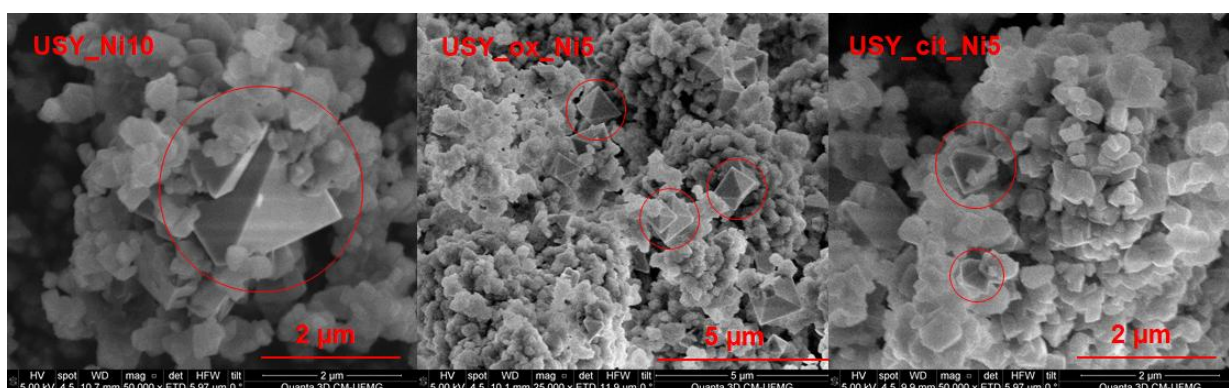


Figura 22 - MEV das amostras impregnadas com níquel. Cristais octaédricos são de NiO. Fonte: da autora.

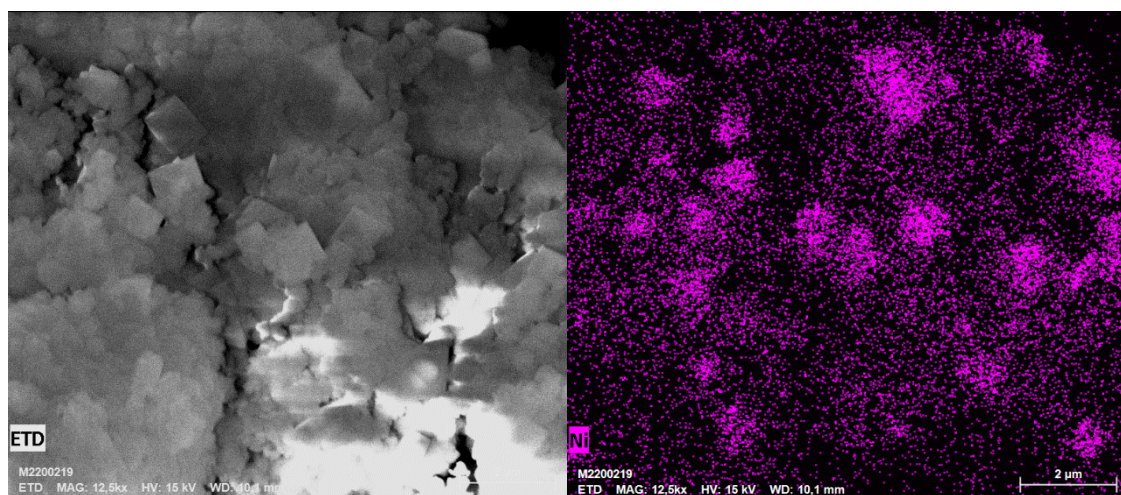


Figura 23 - Micrografia da amostra USY_ox_Ni5, seguida de seu mapa elementar, obtido pelo EDS, confirmando que os cristais octaédricos são de níquel. Fonte: arquivo pessoal.

Os dados semiquantitativos obtidos pelo EDS (Tabela 3) permitem confirmar a presença de níquel nas amostras impregnadas. A comparação relativa dos valores

de alumínio para as amostras também permite observar que ocorre uma desaluminação com os tratamentos com ácidos orgânicos, bem como a desaluminação com ácido oxálico foi mais severa do que com o ácido cítrico.

Tabela 3 - Dados semiquantitativos obtidos pelo EDS

| Amostra | Al(%) | Ni (%) |
|----------------|--------------|---------------|
| USY_Ni5 | 7,2 | 3,45 |
| USY_Ni10 | 6,72 | 6,67 |
| USY_ox_Ni5 | 0,35 | 4,79 |
| USY_ox_Ni10 | 0,07 | 7,92 |
| USY_cit_Ni5 | 1,19 | 7,39 |
| USY_cit_Ni10 | 0,84 | 5,56 |

4.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A zeólita USY apresentou tamanho médio de cristal de 0,370 μm (calculado pelo software *ImageJ*). Esse valor está em conformidade com a faixa informada pelo fabricante (0,2 a 0,4 μm).

As micrografias da amostra USY, apresentadas na Figura 24, permitem a visualização de franjas de rede – imagens com o aspecto de “raias”, formadas pelos planos de átomos da rede cristalina do material,⁹² – indicando a cristalinidade da zeólita pura.

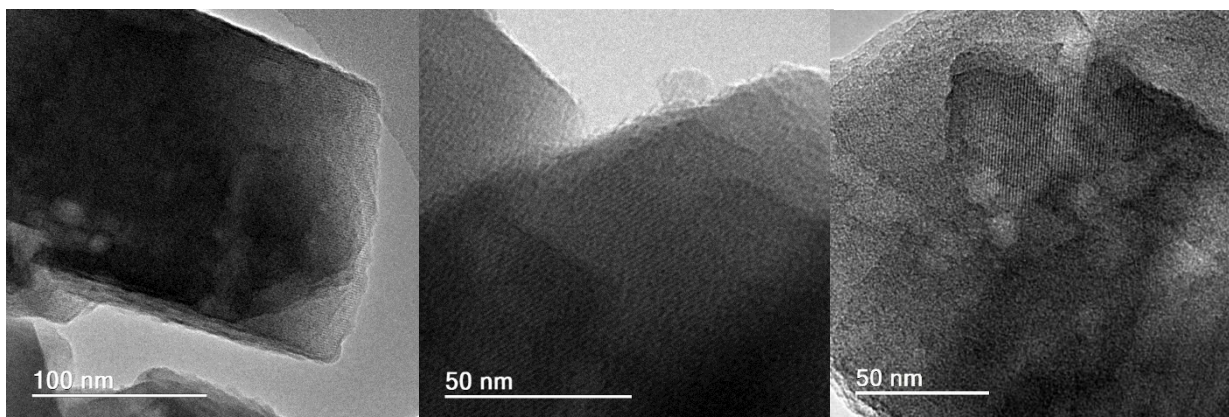


Figura 24 - Franjas de rede observadas nas micrografias de MET para a amostra USY.
Fonte: arquivo pessoal.

As franjas de rede também foram visualizadas nas amostras USY impregnadas com níquel e nas amostras USY_cit, USY_cit_Ni5 e USY_cit_Ni10. Já nas amostras com ácido oxálico, as franjas de rede não foram identificadas. Isso é coerente com os resultados do DRX, já que essas amostras estavam praticamente amorfas, e, uma vez que a presença de franjas de rede está relacionada à cristalinidade do material, é razoável que as amostras modificadas com ácido oxálico não apresentem esse artefato.

As micrografias obtidas pela MET também permitiram identificar a presença de mesoporos nas amostras modificadas com ácidos orgânicos (Figura 25). Pode-se observar regiões contínuas mais claras nas partículas zeolíticas, indicando a presença de um sistema de poros com mesoporos cilíndricos interligados e com tamanhos uniformes, diferentemente dos poros da zeólita precursora (Figura 24), que apresentam poros do tipo caverna e com tamanhos desiguais.^{90,93}

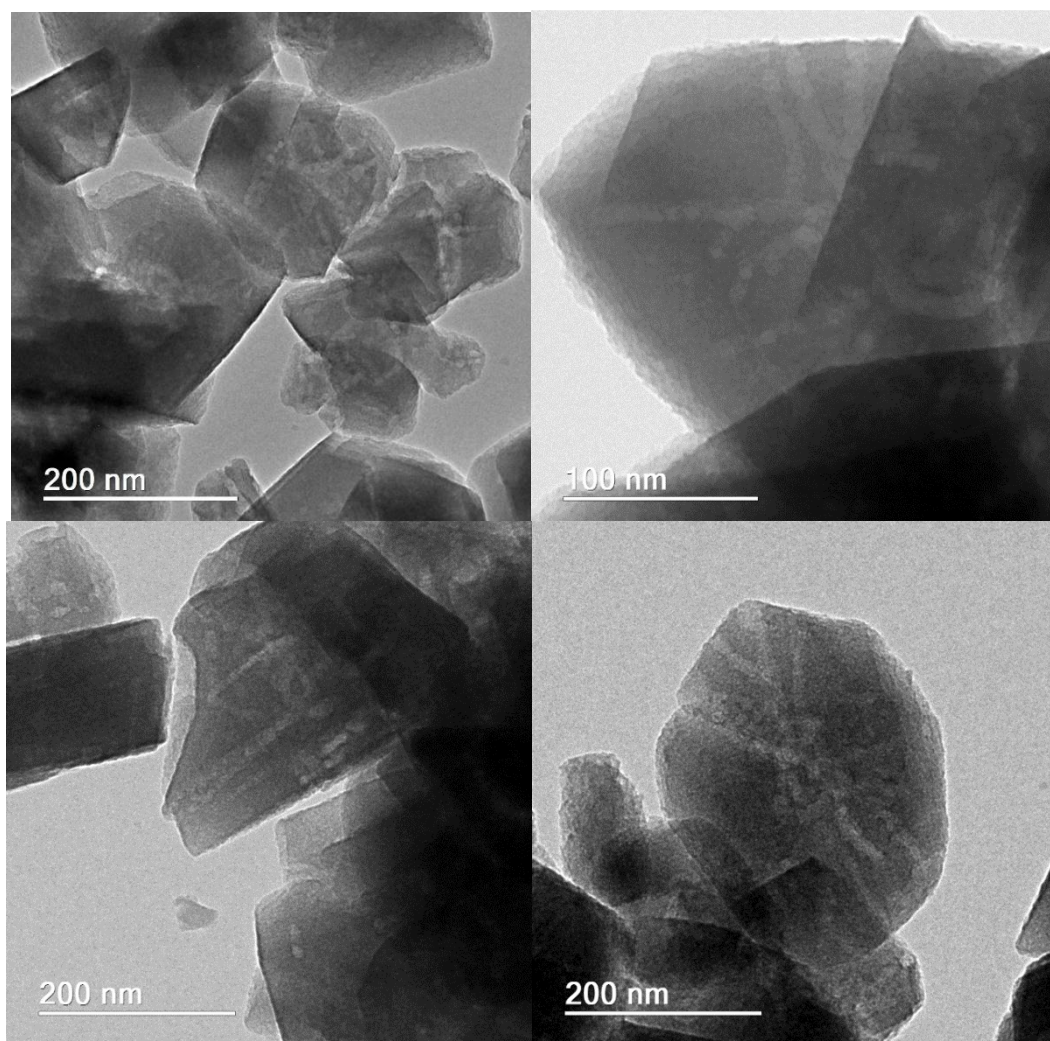


Figura 25 - Micrografias das amostras USY_ox (acima) e USY_cit (abaixo). Fonte: arquivo pessoal.

4.6 Análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (BET)

As isotermas das amostras de zeólita pura e modificadas (Figura 26) podem ser consideradas do tipo I⁷⁹. Elas apresentam grandes quantidades de N₂ adsorvido em baixas pressões relativas, seguidas de um perfil horizontal na isoterma, sugerindo uma constância na quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão de trabalho. Essas características pertencem a materiais microporosos, nos quais a adsorção é limitada por poucas monocamadas, devido ao diâmetro dos poros.^{70,94}

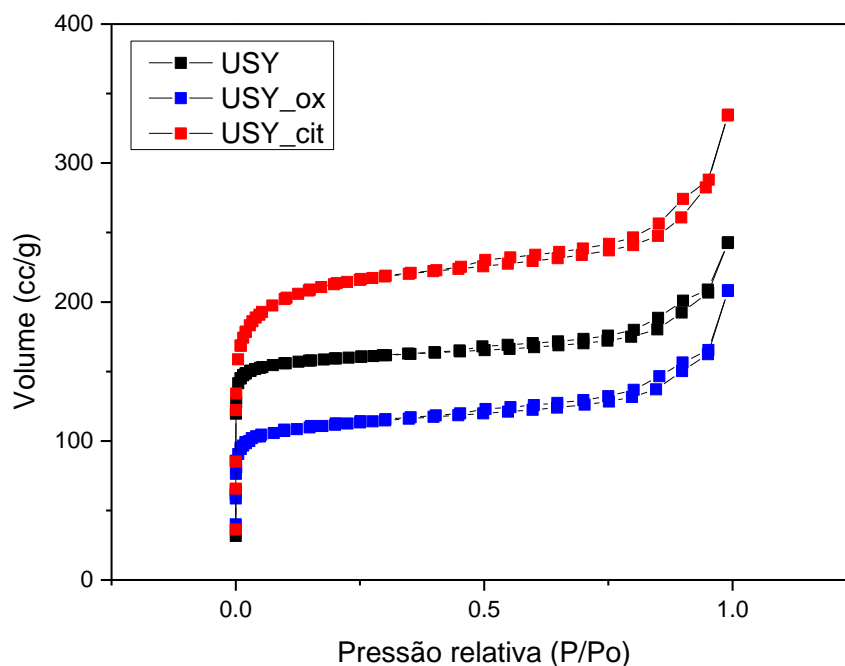


Figura 26 - Isotermas de adsorção para as amostras da zeólita pura e zeólitas modificadas com ácidos. Fonte: da autora.

Pode-se perceber que o formato da isoterma não mudou para os materiais modificados, mas a amostra modificada com ácido cítrico apresentou maior quantidade de adsorção de nitrogênio. Isso indica um aumento no volume de micro e mesoporos, sugerindo que o tratamento com ácido cítrico também pode gerar microporos. Esses podem advir da lixiviação ácida de alumina amorfa ou extrarrede formada na ultraestabilização a vapor do material precursor.⁷⁵

As isotermas para as amostras USY e USY_cit que sofreram impregnação com níquel (Figuras 27 e 28) têm, praticamente, o mesmo formato da zeólita sem metal. Os valores de adsorção são ligeiramente inferiores, e estão de acordo com a literatura.⁸⁵

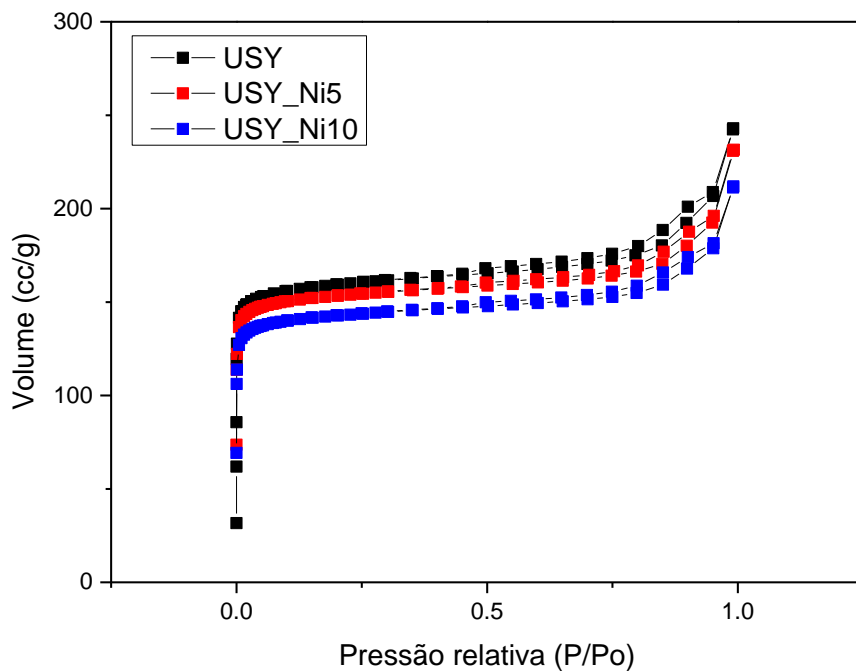


Figura 27 - Isothermas de adsorção para as amostras da zeólita pura e zeólitas impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

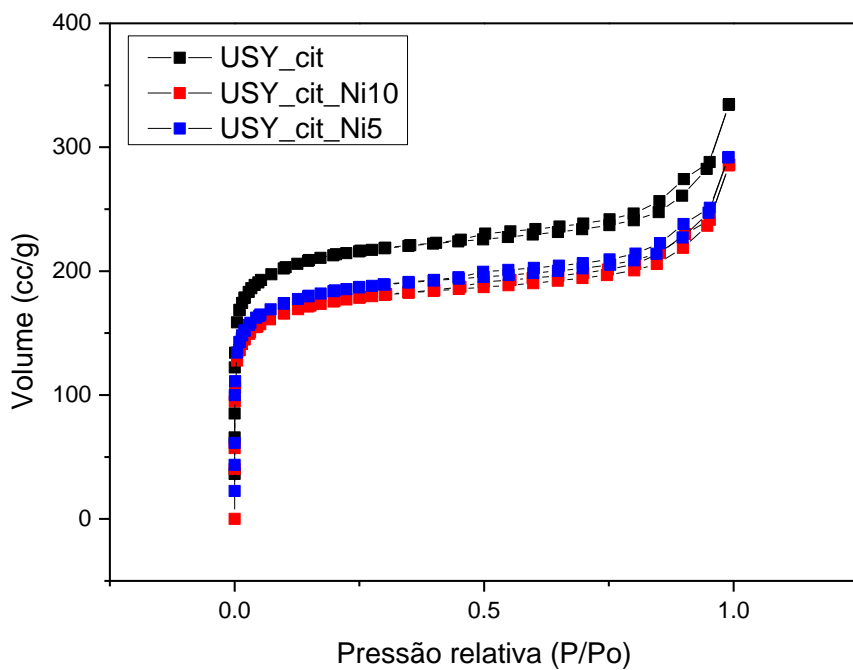


Figura 28 - Isothermas de adsorção para as amostras das zeólitas modificadas com ácido cítrico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

Já as amostras modificadas com ácido oxálico e impregnadas com níquel apresentaram isotermas de adsorção (Figura 29), aparentemente, do tipo II, que são características de materiais não porosos ou macroporosos.⁷⁹ A Tabela 4 indica uma grande redução nos valores de áreas superficiais e volume de microporos, mas a área externa não reduziu tanto assim. Esses materiais, além de terem sofrido a impregnação, passaram por uma calcinação. Uma hipótese seria o término do colapso estrutural desses materiais com a realização do tratamento térmico, comprometendo toda a sua estrutura microporosa que ainda restava após o tratamento com ácido oxálico. Outra possibilidade seria a oclusão da estrutura microporosa por parte das partículas de óxido de níquel que foram impregnadas.

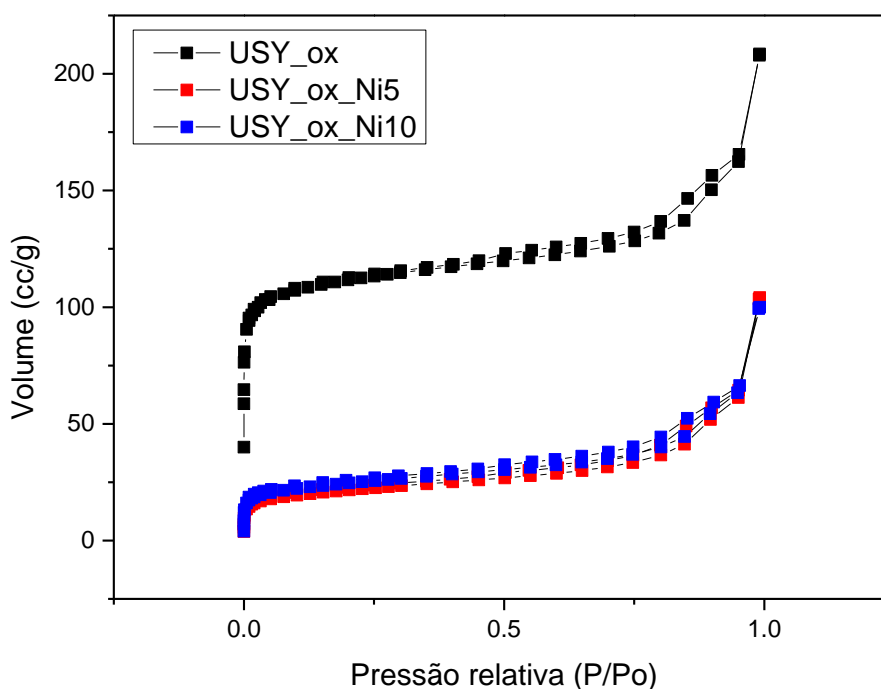


Figura 29 - Isotermas de adsorção para as amostras das zeólitas modificadas com ácido oxálico e impregnadas com níquel. Fonte: da autora.

Os resultados texturais obtidos para as amostras encontram-se na Tabela 4, em que S_{bet} é a área específica, obtida pelo método BET; S_{micro} é a área de microporos, obtida pelo método t -plot; S_{ext} é a área externa, também obtida pelo t -plot; V_{total} é o volume total de poros, obtido por *single point*; V_{micro} é o volume de microporos, obtido pelo t -plot; S_{ext} é a área externa, também obtida pelo t -plot V_{meso}

é o volume de mesoporos, obtido pelo BJH; e $d_{\text{médio}}$ é o diâmetro médio de poros, obtido pelo BJH.

Tabela 4 – Informações texturais obtidas para as amostras. Fonte: da autora.

| Amostra | S_{bet} (m²/g) | S_{micro} (m²/g) | S_{ext} (m²/g) | V_{total} (cm³/g) | V_{micro} (cm³/g) | V_{meso} (cm³/g) | $d_{\text{médio}}$ (nm) |
|---------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| USY | 593,07 | 444,99 | 39,66 | 0,376 | 0,230 | 0,138 | 3,065 |
| USY_Ni5 | 585,90 | 506,42 | 36,95 | 0,358 | 0,222 | 0,128 | 3,065 |
| USY_Ni10 | 545,32 | 474,15 | 31,57 | 0,323 | 0,208 | 0,113 | 3,065 |
| USY_ox | 415,62 | 292,22 | 53,94 | 0,323 | 0,151 | 0,158 | 3,398 |
| USY_ox_Ni5 | 76,09 | 34,09 | 37,75 | 0,161 | 0,017 | 0,136 | 3,064 |
| USY_ox_Ni10 | 87,20 | 40,46 | 40,79 | 0,155 | 0,021 | 0,126 | 3,059 |
| USY_cit | 794,27 | 593,00 | 69,16 | 0,518 | 0,304 | 0,196 | 3,398 |
| USY_cit_Ni5 | 684,24 | 507,25 | 66,61 | 0,452 | 0,259 | 0,173 | 3,405 |
| USY_cit_Ni10 | 653,49 | 481,97 | 67,57 | 0,442 | 0,246 | 0,177 | 3,406 |

A zeólita pura comercial apresentou um valor de área específica bastante próximo ao informado pelo fabricante (550 m²/g), indicando a confiabilidade da análise. A desaluminação com ácido cítrico provocou um aumento de todos os parâmetros, inclusive de área de microporos, conforme sugerido pela maior quantidade de nitrogênio adsorvido nas isotermas. Houve, ainda, formação de

mesoporos, demonstrado pelo volume de mesoporos e diâmetro médio de poros. Vieira e colaboradores (2017) também obtiveram um aumento dos parâmetros texturais da zeólita HZSM-5 tratada com ácido cítrico.⁷⁸ Bacariza e colaboradores (2018) relataram maiores volume de mesoporos e áreas externas para zeólitas com maiores razões Si/Al, devido aos tratamentos de desaluminação pós-síntese.⁸⁵

A desaluminação com ácido oxálico também foi capaz de gerar mesoporos na zeólita, porém, mostrou-se muito severa, havendo uma redução de todos os outros parâmetros, com exceção da área externa – essa última, inclusive, aumentou com relação à zeólita precursora. Isso pode ser razão da redução do tamanho das partículas, gerando porosidade interpartículas, e não necessariamente poros internos.⁹⁵ Imbachi-Gamba & Villa (2021) também relataram redução da área superficial microporosa e aumento da área externa no tratamento da zeólita Y com soluções concentradas de ácido oxálico.⁹⁵ Zhou e colaboradores (2013), que modificaram a zeólita USY com ácido oxálico, observaram um leve aumento da área específica no tratamento com soluções de baixas concentrações de ácido oxálico. Já após o tratamento com $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, a área específica apresentou-se menor do que a da zeólita precursora. Os autores justificaram que os tratamentos mais leves removeram espécies de alumínio em detritos – gerados após o tratamento a vapor inerente à zeólita USY -, aumentando a área específica. Tratamentos com ácido oxálico mais concentrado, entretanto, removeram tanto os detritos quanto os alumínios estruturais, resultando em mais macro/mesoporos.⁵⁸

Todos as amostras que sofreram impregnação com níquel apresentaram redução nos seus parâmetros texturais, comparadas às zeólitas sem impregnação, corroborando as isotermas com valores inferiores para adsorção de nitrogênio. Uma possibilidade para isso é a formação de partículas metálicas nos poros dos materiais, conforme Stepacheva e colaboradores (2018) também observaram nas suas zeólitas ZSM-5 impregnadas com metais.⁷³

As amostras de zeólita USY puras impregnadas mantiveram o diâmetro médio de poros da zeólita precursora. As zeólitas USY_ox e USY_cit apresentaram um aumento do $d_{\text{médio}}$, quando comparadas à zeólita USY, o que é esperado, uma

vez que foi gerada mesoporosidade nesses materiais. Já as amostras da zeólita USY_ox impregnadas com níquel apresentaram uma redução de mais este parâmetro, ao passo que, para as amostras modificadas com ácido cítrico, a impregnação não diminuiu o diâmetro médio de poros.

4.7 Fluorescência de raios X (FRX)

Os resultados das análises de FRX estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados das análises de FRX.

| Amostra | Si/Al (m/m) | Ni (%) |
|----------------|--------------------|---------------|
| USY | 3,77 | - |
| USY_ox | - | - |
| USY_cit | 70,70 | - |
| USY_Ni5 | 3,59 | 6,78 |
| USY_Ni10 | 3,46 | 12,72 |
| USY_ox_Ni5 | - | 5,20 |
| USY_ox_Ni10 | - | 11,39 |
| USY_cit_Ni5 | 85,46 | 5,59 |
| USY_cit_Ni10 | 74,96 | 9,35 |

A zeólita comercial USY apresenta, segundo dados do fabricante, a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol) igual a 6, ou uma razão Si/Al igual a 3,12. Os resultados das análises de FRX, para essa mesma amostra, apresentaram um valor de 7,26 e 3,77, respectivamente, ou seja, próximo do valor real. As impregnações com níquel apresentaram valores próximos daqueles pretendidos para os materiais (5% e 10%).

Analisando os resultados com relação à modificação ácida dos materiais, pode-se perceber que o tratamento com ácido oxálico desaluminou tanto as zeólitas, que as análises de FRX não detectaram alumínio nessas amostras, indicando que praticamente todo alumínio do material foi lixiviado. Esse resultado é coerente com os resultados obtidos na análise de DRX, uma vez que zeólitas completamente desaluminadas são materiais amorfos.⁹⁶ Giudici e colaboradores (2000) relataram uma alta desaluminação utilizando 1 mol L^{-1} de ácido oxálico no tratamento da modernita, obtendo razão Si/Al acima de 120.⁹⁷ Wei e colaboradores (2020) utilizaram 0,8 mol/L desse mesmo ácido para modificar a zeólita USY e obtiveram aumento da razão Si/Al em mais de 35 vezes.⁸⁴ Zhai e colaboradores (2009) trataram a zeólita beta com $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido oxálico e relataram que a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol) passou de 22,5 para 1834 após o procedimento.⁹⁸ Segundo Yan e colaboradores (2003), o ácido oxálico atua como agente quelante e agente hidrolisante, formando complexos de alumínio. Isso seria a força motriz para a alta eficiência de extração de alumínio observada para o ácido oxálico.⁵⁹

O tratamento com ácido cítrico resultou em uma grande desaluminização, aumentando a razão Si/Al em quase vinte vezes. Esse procedimento parece ter sido bem sucedido, uma vez que preservou alguma cristalinidade da zeólita, ao passo que aumentou sua área específica e seu volume de mesoporos, conforme dados apresentados na Tabela 4.

4.8 Reações de hidrogenação

As Figura 30 e 31 apresentam o número de nmol de metano e monóxido de carbono formados para cada mg de catalisador. Todas as amostras apresentaram

CO e CH₄ como produtos no cromatógrafo. Isso por si só já é um resultado interessante, tendo em vista que o teste feito apenas com NiO, sem suporte, nas mesmas condições, não gerou nenhum produto. Isso indica a importância do suporte na reação catalítica, bem como o valor das zeólitas utilizadas neste trabalho: até mesmo as amostras modificadas com ácido oxálico, que perderam várias de suas propriedades com o tratamento ácido, mostraram-se eficientes na conversão de CO₂ em produtos.

O produto predominante foi o monóxido de carbono. Esse resultado é coerente com as condições da reação realizada no forno, na qual a estequiometria dos reagentes utilizados (CO₂ e H₂) permaneceu em 1:1, favorecendo a reação de formação de CO. Pode-se observar um aumento da produção de CH₄ abaixo de 450 °C, enquanto a maior formação de CO ocorre nas reações a 500 °C. Os resultados estão de acordo com a literatura, uma vez que a reação de conversão do CO₂ a CO é endotérmica e favorecida em altas temperaturas.²⁵ Concomitantemente, a metanação tem natureza exotérmica e deve ocorrer, idealmente, em temperaturas abaixo de 500 °C⁸⁰. Além disso, não é observada a formação de nenhum produto antes de 265 °C.

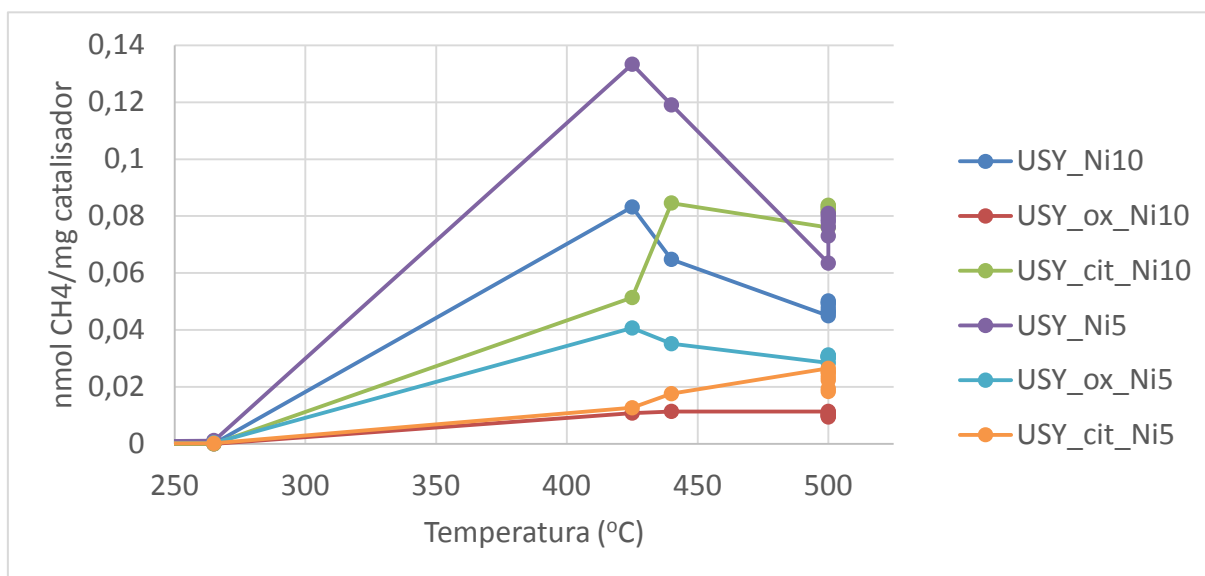


Figura 30 - Número de nmols de metano formado em função do número de mg de catalisador utilizado.

Para o caso do metano, pode-se perceber que a maior formação de produto foi obtida pela zeólita USY_Ni5, e uma possibilidade para isso é a maior dispersão do níquel no material. Esse parâmetro parece ter sido importante durante a formação de CH₄ em cerca de 425 °C, mas, a 500 °C, o desempenho desse catalisador é bastante semelhante à zeólita USY_cit_Ni10. Este último, inclusive, apresenta uma alta formação de metano já a partir de 450 °C, praticamente não oscilando com o aumento da temperatura. Pode-se perceber, no geral, que os catalisadores das zeólitas modificadas resistiram melhor ao aumento da temperatura da reação, variando pouco a quantidade de formação de metano após a temperatura referente à maior formação desse produto. Já as zeólitas USY_Ni5 e USY_Ni10 têm a formação de metano favorecidas em cerca de 425 °C, com um caimento considerável em temperaturas mais elevadas.

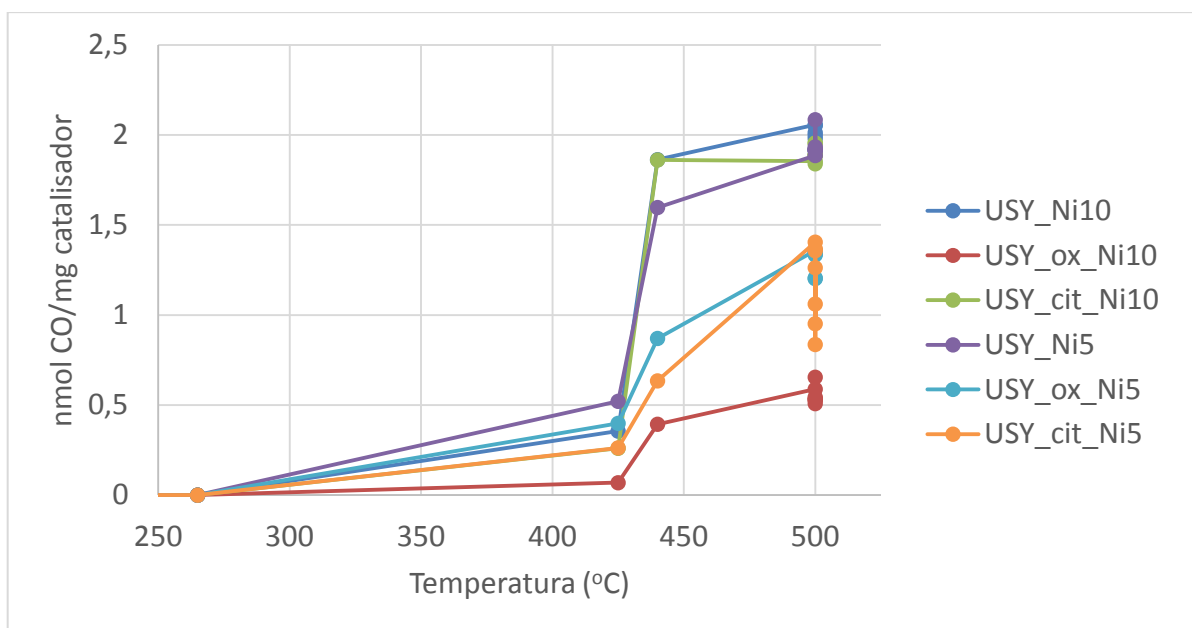


Figura 31 - Número de nmols de monóxido de carbono formado em função do número de mg de catalisador utilizado.

Os catalisadores USY_Ni10, USY_Ni5 e USY_cit_Ni10 obtiveram os melhores valores de formação de CO, sendo os dois primeiros a 500 °C e o material com ácido cítrico, a 440 °C. Este último, entretanto, praticamente mantém a sua maior formação de CO em 500 °C, aparentando ser, novamente, mais estável com relação à variação de temperatura.

No geral, para essas condições, os microporos parecem ter sido mais importantes do que os mesoporos para a produção de CH₄ e CO, uma vez que as amostras modificadas com ácido oxálico – que tiveram geração de mesoporos, mas apresentaram grande redução de volume de microporos – apresentaram as menores formações para ambos os produtos. Concomitantemente, os materiais que apresentaram maiores formações desses produtos possuem valores elevados de volume de microporos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ácidos orgânicos utilizados cumpriram o objetivo de desaluminação da zeólita USY e conseguiram manter a estabilidade térmica característica do material precursor. As micrografias também indicaram uma manutenção do formato e morfologia das partículas zeolíticas.

O ácido cítrico promoveu uma desaluminação capaz de aumentar a razão Si/Al em cerca de vinte vezes, conseguindo manter alguma cristalinidade do material, conforme apontado pelos resultados de DRX e pelas franjas de rede presentes nas micrografias de transmissão. Seus parâmetros texturais foram todos aumentados, sugerindo um material promissor e com melhor acesso aos seus sítios catalíticos.

O ácido oxálico, nessas condições e para esse tipo de zeólita, mostrou-se um tratamento muito severo, removendo o alumínio em demasia e destruindo toda a cristalinidade do material. Sua atuação parece ter gerado meso e macroporos, considerando a redução da área específica e o aumento da área externa. Sua isoterma, entretanto, manteve o formato da zeólita precursora, mas, quando impregnado para aplicação como catalisador, as amostras apresentaram-se macroporosas/não porosas. Apesar disso, os materiais modificados com ácido oxálico foram capazes de produzir CO e CH₄, mostrando a importância do suporte na reação.

Inicialmente, os catalisadores modificados com ácido cítrico parecem ter um desempenho menos dependente da variação de temperatura, mas, embora todos os materiais produzidos tenham gerado os produtos de interesse nos testes catalíticos, não foi possível diferenciar a superioridade de um em relação ao outro, sendo necessários testes quantitativos que avaliem valores de conversão de CO₂ e de seletividades para CO e CH₄. Dessa forma, pode-se avaliar e discutir se as modificações geradas nas zeólitas foram benéficas para essas reações, bem como a influência das diferentes concentrações de níquel utilizadas para impregnação.

Pode-se, ainda, explorar o potencial deste trabalho, realizando modificações com os ácidos cítrico e oxálico em condições (concentração, tempo, temperatura)

variadas, além de produzir catalisadores com outras quantidades de níquel. Também, seria interessante repetir os testes catalíticos para avaliar a desativação dos catalisadores (e se as modificações influenciam nesse fator) e os resultados em condições variadas (modificando a razão $H_2:CO_2$ e investigando mais detalhadamente a influência da temperatura, por exemplo).

Por fim, outras análises frutíferas e complementares seriam análises de mapeamento de sítios ácidos, análise de redução à temperatura programada (TPR) e MET das amostras reduzidas para análise das partículas de níquel.

REFERÊNCIAS

1. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. ;*Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709.
2. Wang, W.; Wang, Y.; Li, C.; Yan, L.; Jiang, M.; Ding, Y. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4523.
3. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Quaranta, E. ;*J. Catal.* **2016**, *343*, 2.
4. Rasal, K. B.; Yadav, G. D.; Koskinen, R.; Keiski, R. ;*Mol. Catal.* **2018**, *451*, 200.
5. Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. ;*Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1.
6. Čejka, J.; Morris, R. E.; Nachtigall, P. *Zeolites in Catalysis: Properties and Applications*; First.; Royal Society of Chemistry, 2017.
7. De Tarso Figueiredo Grecco, S.; Do Carmo Rangel, M.; Urquieta-González, E. A. ;*Quim. Nova* **2013**, *36*, 131.
8. Martens, J. A.; Bogaerts, A.; De Kimpe, N.; Jacobs, P. A.; Marin, G. B.; Rabaey, K.; Saeys, M.; Verhelst, S. ;*ChemSusChem* **2017**, *10*, 1039.
9. Simões, A. L. A.; Rodrigues, J. S.; Araujo, M. H.; Vieira, S. S. **2022**, *14*, 468.
10. IPCC *Assessment Report 6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis*; 2021.
11. Atwoli, L.; Baqui, A. H.; Benfield, T.; Bosurgi, R.; Godlee, F.; Hancocks, S.; Horton, R.; Laybourn-Langton, L.; Monteiro, C. A.; Norman, I.; Patrick, K.; Praities, N.; Olde Rikkert, M. G. M.; Rubin, E. J.; Sahni, P.; Smith, R.; Talley, N. J.; Turale, S.; Vázquez, D. ;*Lancet* **2021**, *398*, 939.
12. UNFCCC *Glasgow Climate Pact*; 2021.
13. *Análise das emissões brasileiras de gases de efeito estufa e suas implicações para as metas climáticas do Brasil 1970-2020*; 2021.
14. Sanna, A.; Uibu, M.; Caramanna, G.; Kuusik, R.; Maroto-Valer, M. M. ;*Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8049.
15. Haszeldine, R. S. ;*Science (80-)*. **2009**, *325*, 1647.
16. Wang, Y.; Winter, L. R.; Chen, J. G.; Yan, B. ;*Green Chem.* **2021**, *23*, 249.
17. Liu, A.-H.; Yu, B.; He, L.-N. ;*Greenh. Gases Sci. Technol.* **2014**, *5*, 1.
18. Wang, W.; Qu, Z.; Song, L.; Fu, Q. ;*J. Energy Chem.* **2020**, *40*, 22.
19. Rehman, A.; Saleem, F.; Javed, F.; Ikhtlaq, A.; Ahmad, S. W.; Harvey, A. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 105113.
20. Razali, N. A. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; Mohamed, A. R. ;*Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4951.
21. da Silva, G. T. S. T.; Lopes, O. F.; Dias, E. H.; Torres, J. A.; Nogueira, A. E.; Faustino, L. A.; Prado, F. S.; Patrocínio, A. O. T.; Ribeiro, C. **2021**, *44*, 963.

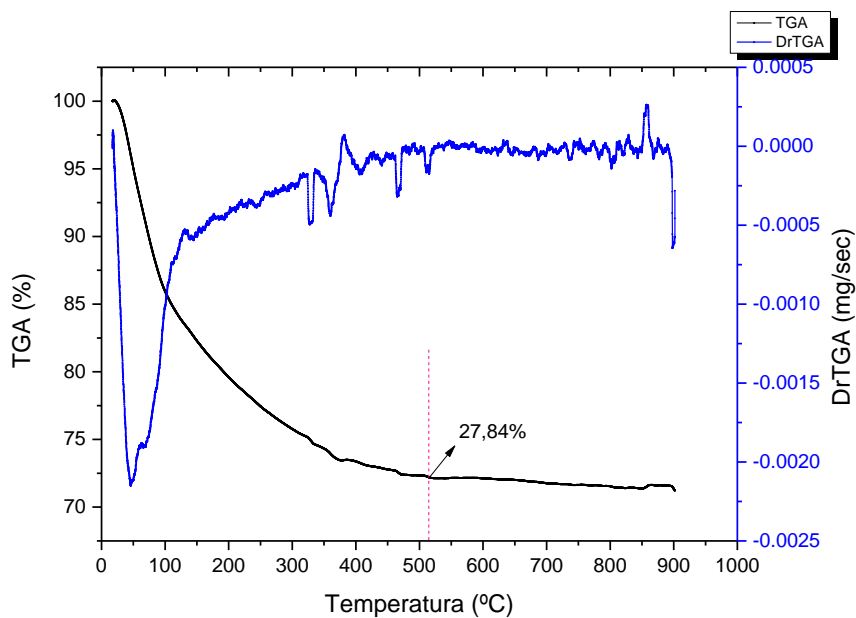
22. Tao, L.; Choksi, T. S.; Liu, W.; Pérez-Ramírez, J. ;*ChemSusChem* **2020**, *13*, 6066.
23. Braga, A. H.; Vidinha, P.; Rossi, L. M. ;*Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2020**, *26*, 100386.
24. Hernández, S.; Farkhondehfal, M. A.; Sastre, F.; Makkee, M.; Saracco, G.; Russo, N. ;*Green Chem.* **2017**, *19*, 2326.
25. Porosoff, M. D.; Yan, B.; Chen, J. G. ;*Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 62.
26. Su, X.; Yang, X.; Zhao, B.; Huang, Y. ;*J. Energy Chem.* **2017**, *26*, 854.
27. Dietz, L.; Piccinin, S.; Maestri, M. ;*J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4959.
28. Lu, B.; Kawamoto, K. ;*Mater. Res. Bull.* **2014**, *53*, 70.
29. Steinlechner, C.; Junge, H. ;*Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 44.
30. Rey, M. del C. B. CO₂ conversion to CH₄ using metallic catalysts supported on zeolites, Universidade de Lisboa, 2018.
31. Westermann, A.; Azambre, B.; Bacariza, M. C.; Graça, I.; Ribeiro, M. F.; Lopes, J. M.; Henriques, C. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *174–175*, 120.
32. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Lopes, J. M.; Henriques, C. ;*ChemCatChem* **2019**, *11*, 2388.
33. *New and Future Developments in Catalysis - Activation of Carbon Dioxide*; Suib, S. L., Ed.; Elsevier, 2013.
34. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Bebiano, S. S.; Lopes, J. M.; Henriques, C. ;*Chem. Eng. Sci.* **2018**, *175*, 72.
35. Aziz, M. A. A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Ahmad, A. ;*Green Chem.* **2015**, *17*, 2647.
36. Thomas, J. M.; Thomas, W. J. *Principles and practice of heterogeneous catalysis*; Second.; Wiley - VCH: Weinheim, 2015.
37. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Westermann, A.; Ribeiro, M. F.; Lopes, J. M.; Henriques, C. ;*Top. Catal.* **2016**, *59*, 314.
38. Wang, Q. L.; Torrealba, M.; Giannetto, G.; Guisnet, M.; Perot, G.; Cahoreau, M.; Caisso, J. ;*Zeolites* **1990**, *10*, 703.
39. Guisnet, M.; Ramôa Ribeiro, F. R. *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
40. *Advanced Catalytic Materials*; Tiwari, A.; Titinchi, S., Eds.; Scrivener Publishing: Beverly, 2015.
41. McCusker, L. B.; Olson, D. H.; Baerlocher, C. *Atlas of Zeolite Framework Types*; 2007.
42. Weitkamp, J. ;*Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175.

43. Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker: New York, Basel, 2003.
44. Corma, A. ;*Chem. Rev.* **1995**, *95*, 559.
45. Ravi, M.; Sushkevich, V. L.; van Bokhoven, J. A. ;*Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1047.
46. Martins, L.; Cardoso, D. ;*Quim. Nova* **2006**, *29*.
47. Elanany, M.; Koyama, M.; Kubo, M.; Broclawik, E.; Miyamoto, A. ;*Appl. Surf. Sci.* **2005**, *246*, 96.
48. Vermeiren, W.; Gilson, J. P. ;*Top. Catal.* **2009**, *52*, 1131.
49. Czuma, N.; Zarębska, K.; Motak, M.; Gálvez, M. E.; Da Costa, P. ;*Fuel* **2020**, *267*.
50. Graça, I.; González, L. V.; Bacariza, M. C.; Fernandes, A.; Henriques, C.; Lopes, J. M.; Ribeiro, M. F. ;*Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 101.
51. Ozorio, L. P.; Pianzoli, R.; Da Cruz MacHado, L.; Miranda, J. L.; Turci, C. C.; Guerra, A. C. O.; Souza-Aguiar, E. F.; Mota, C. J. A. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *504*, 187.
52. Ticali, P.; Salusso, D.; Ahmad, R.; Ahoba-Sam, C.; Ramirez, A.; Shterk, G.; Lomachenko, K. A.; Borfecchia, E.; Morandi, S.; Cavallo, L.; Gascon, J.; Bordiga, S.; Olsbye, U. ;*Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11*, 1249.
53. Li, W.; Wang, K.; Zhan, G.; Huang, J.; Li, Q. ;*ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 14058.
54. Garba, M. D.; Usman, M.; Khan, S.; Shehzad, F.; Galadima, A.; Ehsan, M. F.; Ghanem, A. S.; Humayun, M. ;*J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 104756.
55. Csicsery, S. M. ;*Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 841.
56. Everett, D. H. ;*Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577.
57. Trong On, D.; Desplandier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *253*, 545.
58. Zhou, L.; Shi, M.; Cai, Q.; Wu, L.; Hu, X.; Yang, X.; Chen, C.; Xu, J. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *169*, 54.
59. Yan, Z.; Ma, D.; Zhuang, J.; Liu, X.; Liu, X.; Han, X.; Bao, X.; Chang, F.; Xu, L.; Liu, Z. ;*J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *194*, 153.
60. Serrano, D. P.; Escola, J. M.; Pizarro, P. ;*Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4004.
61. Li, K.; Valla, J.; Garcia-Martinez, J. ;*ChemCatChem* **2014**, *6*, 46.
62. Talebian-Kiakalaieh, A.; Tarighi, S. ;*J. Ind. Eng. Chem.* **2020**, *88*, 167.
63. Kerstens, D.; Smeyers, B.; Van Waeyenberg, J.; Zhang, Q.; Yu, J.; Sels, B. F. ;*Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1.
64. García-Martínez, J.; Li, K. *Mesoporous Zeolites*; Wiley - VCH, 2015.

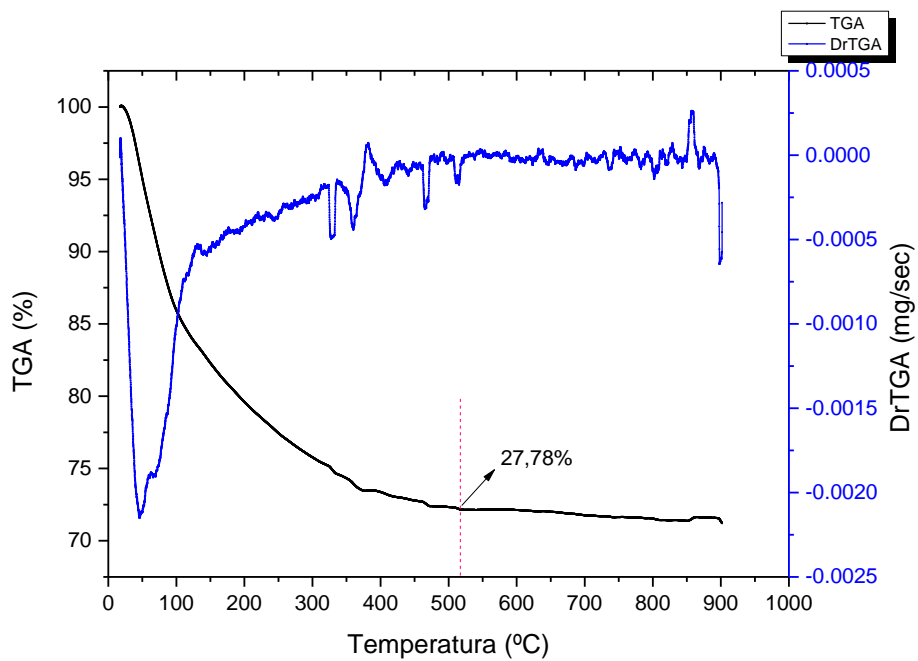
65. Verboekend, D.; Vilé, G.; Pérez-Ramírez, J. ;*Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 916.
66. Cejka, J.; Corma, A.; Zones, S. *Zeolites and Catalysis*; Wiley: Weinheim, 2010.
67. Silaghi, M. C.; Chizallet, C.; Raybaud, P. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *191*, 82.
68. Zhang, R.; Raja, D.; Zhang, Y.; Yan, Y.; Garforth, A. A.; Jiao, Y.; Fan, X. ;*Top. Catal.* **2020**, *63*, 340.
69. Sun, J.; Bostick, B. C.; Mailloux, B. J.; Ross, J. M.; Chillrud, S. N. ;*J. Hazard. Mater.* **2016**, *311*, 125.
70. Costa, I. C. M. *Materiais Zeolíticos de estrutura MWW: síntese e caracterização*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
71. Peron, D. V. *SÍNTESE DE ZEÓLITA DO TIPO ZSM-5 A PARTIR DE CINZAS VOLANTES DE CARVÃO MINERAL PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
72. Jamil, F.; Saxena, S. K.; Al-Muhtaseb, A. H.; Baawain, M.; Al-Abri, M.; Viswanadham, N.; Kumar, G.; Abu-Jrai, A. M. ;*J. Clean. Prod.* **2017**, *165*, 1090.
73. Stepacheva, A. A.; Doluda, V. Y.; Lakina, N. V.; Molchanov, V. P.; Sidorov, A. I.; Matveeva, V. G.; Sulman, M. G.; Sulman, E. M. ;*React. Kinet. Mech. Catal.* **2018**, *124*, 807.
74. Papagianni, M. ;*Biotechnol. Adv.* **2007**, *25*, 244.
75. Xin-Mei, L.; Zi-Feng, Y. ;*Catal. Today* **2001**, *68*, 145.
76. Pu, X.; Liu, N. W.; Shi, L. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *201*, 17.
77. Jin, W.; Wang, B.; Tuo, P.; Li, C.; Li, L.; Zhao, H.; Gao, X.; Shen, B. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 4231.
78. Vieira, S. S.; Magriotis, Z. M.; Graça, I.; Fernandes, A.; Ribeiro, M. F.; Lopes, J. M. F. M.; Coelho, S. M.; Santos, N. A. V.; Saczk, A. A. ;*Catal. Today* **2017**, *279*, 267.
79. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. ;*Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.
80. Amjad, S. *Renewable Energy Storage in the Natural Gas Network : Enhancing CO 2 Conversion into Synthetic Natural Gas over Zeolite Catalysts by Tuning Ni Particle Size*, Universidade de Lisboa, 2019.
81. Holmberg, B. A.; Wang, H.; Yan, Y. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 189.
82. Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*; 2001.
83. Maghfirah, A.; Susanti, Y.; Fajar, A. T. N.; Mukti, R. R.; Kadja, G. T. M. ;*Mater. Res. Express* **2019**, *6*.

84. Wei, B.; Jin, L.; Wang, D.; Xiong, Y.; Hu, H.; Bai, Z. ;*Fuel* **2020**, 266.
85. Bacariza, M. C.; Graça, I.; Lopes, J. M.; Henriques, C. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 267, 9.
86. Zhao, J.; Yin, Y.; Li, Y.; Chen, W.; Liu, B. ;*Chem. Eng. J.* **2016**, 284, 405.
87. de Lima, A. J. C. Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado - FCC, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.
88. Vieira, S. S. Óxido de lantânio sulfatado suportado sobre zeólitas modificadas: efeito das condições de preparação dos catalisadores e suas aplicações em reações de esterificação, Universidade Federal de Lavras, 2014.
89. Asadi, A. A.; Alavi, S. M.; Royaei, S. J.; Bazmi, M. ;*Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 259, 142.
90. Meng, B.; Ren, S.; Liu, X.; Zhang, L.; Hu, Q.; Wang, J.; Guo, Q.; Shen, B. ;*Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 5712.
91. Huang, D.; Liu, H.; Li, T.; Niu, Q. ;*J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2019**, 89, 511.
92. Baroni, M. P. M. A.; Rosa, R. R.; Affonso, R.; Aplicada, M.; José, S. **2010**.
93. Janssen, A. H.; Koster, A. J.; De Jong, K. P. ;*J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11905.
94. Storck, S.; Bretinger, H.; Maier, W. F. ;*Appl. Catal. A Gen.* **1998**, 174, 137.
95. Imbachi-Gamba, C. F.; Villa, A. L. ;*Mater. Today Chem.* **2021**, 20, 100442.
96. Kerr, G. T. ;*J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 2594.
97. Giudici, R.; Kouwenhoven, H. W.; Prins, R. ;*Appl. Catal. A Gen.* **2000**, 203, 101.
98. Zhai, L.; Liu, M.; Dong, X.; Song, C.; Guo, X. ;*Cuihua Xuebao / Chinese J. Catal.* **2009**, 30, 9.

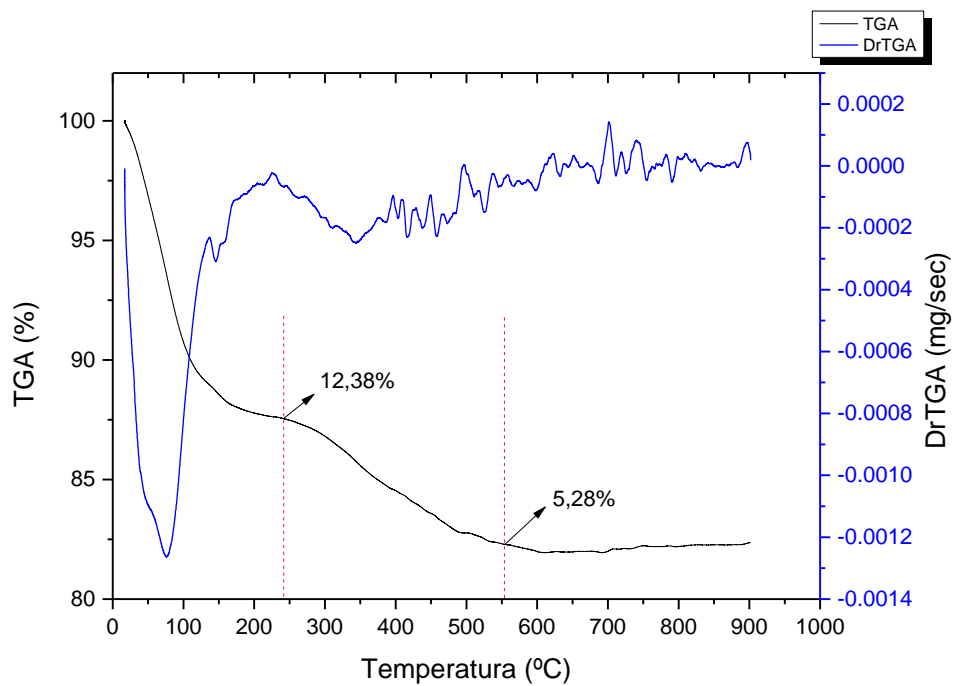
APÊNDICE A – TERMOGRAMAS DAS AMOSTRAS IMPREGNADAS



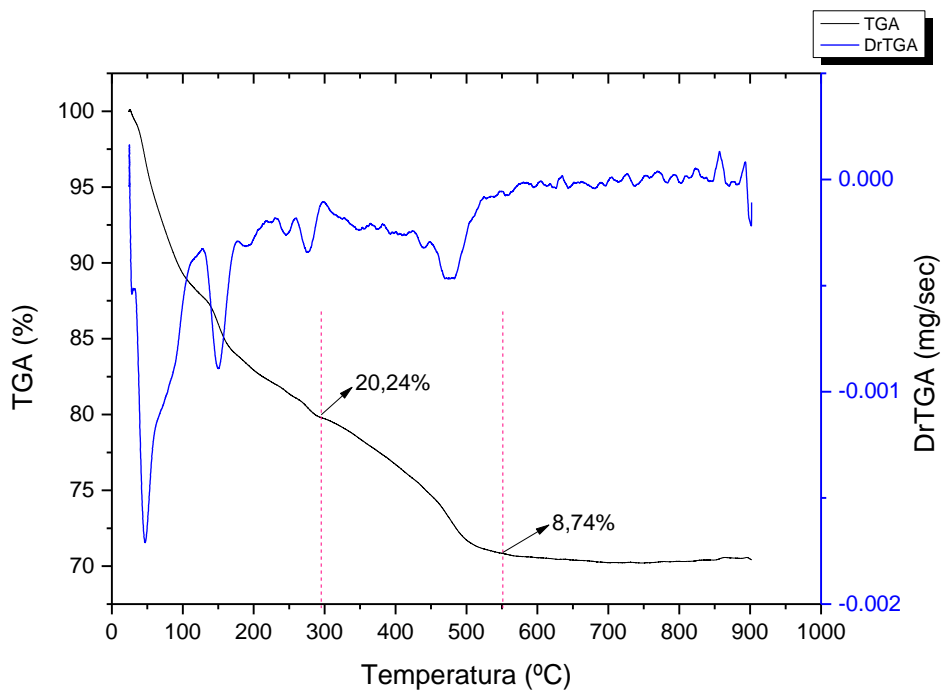
USY_Ni5



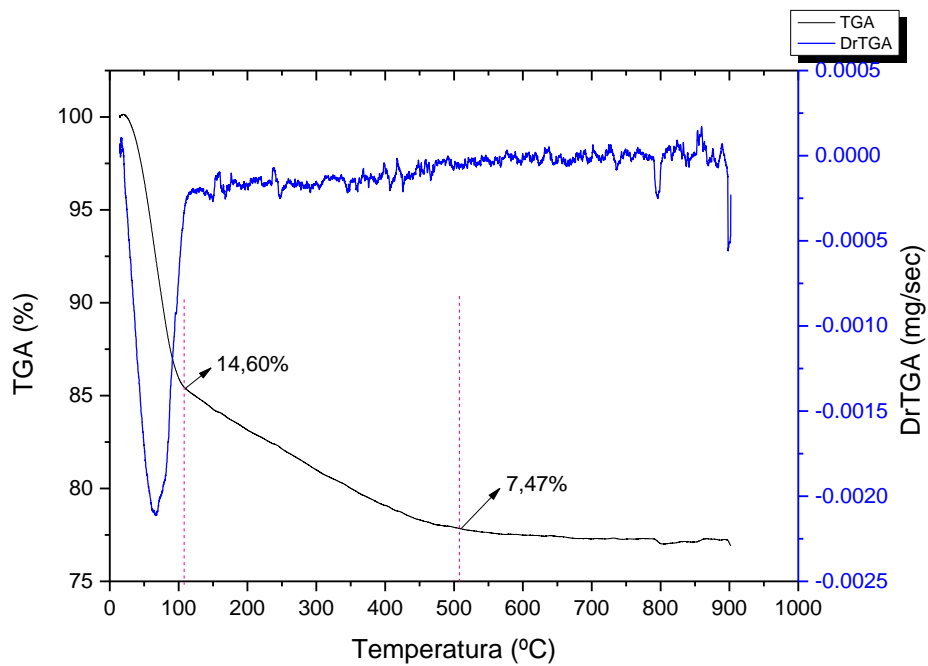
USY_Ni10



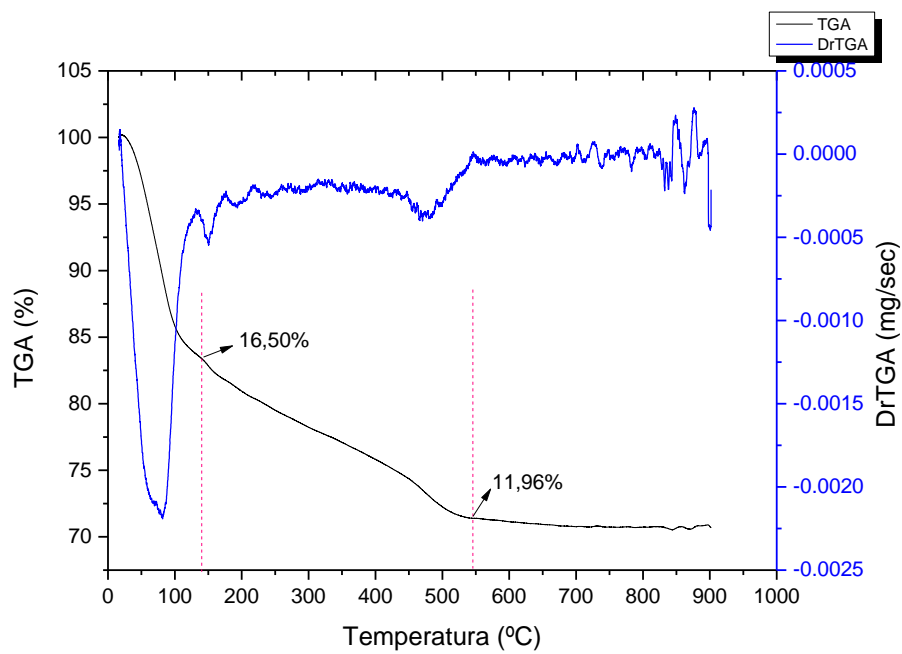
USY_ox_Ni5



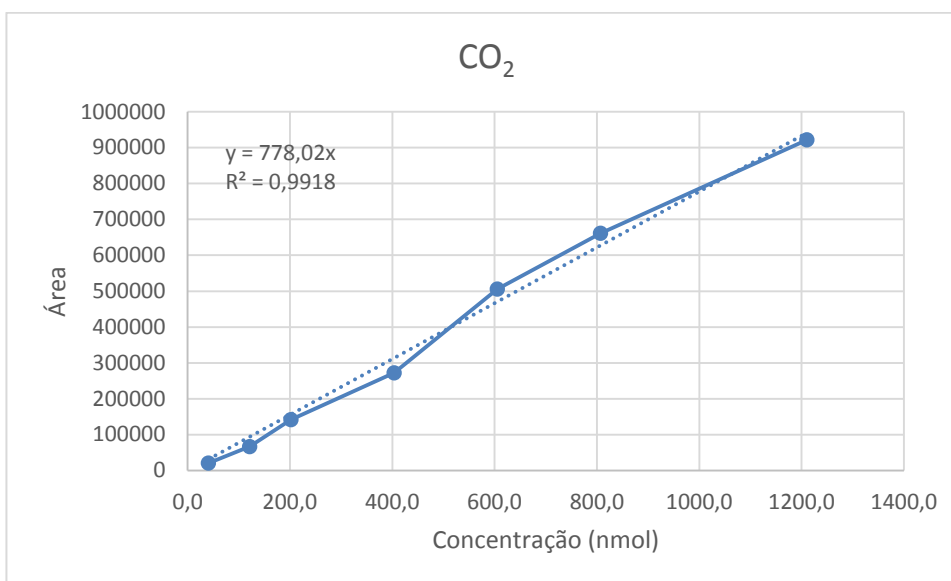
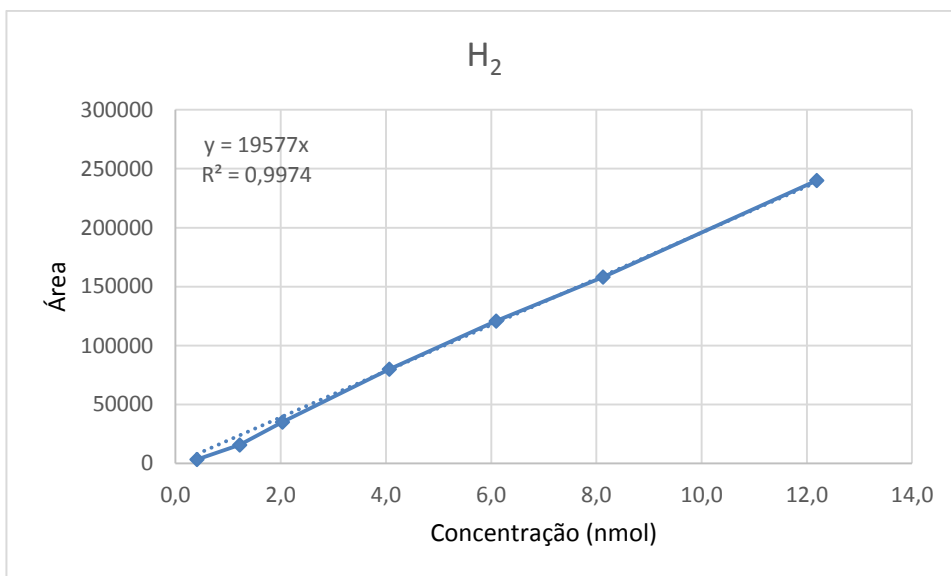
USY_ox_Ni10



USY_cit_Ni5



USY_cit_Ni10

ANEXO A – CURVAS PADRÃO PARA O CG – H₂ E CO₂

ANEXO B – CURVAS PADRÃO PARA O CG – CO E CH₄