

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

BRUNO OLIVEIRA TOLEDO

**ESTUDO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE *REVERSE WATER*  
*GAS SHIFT (RWGS)***

Porto Alegre  
2025

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul



ESCOLA  
**POLITÉCNICA**

Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais

---

# **ESTUDO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE *REVERSE WATER GAS SHIFT* (RWGS)**

**BRUNO OLIVEIRA TOLEDO**

Engenheiro Químico

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2025**



## **ESTUDO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE *REVERSE WATER GAS SHIFT* (RWGS)**

**BRUNO OLIVEIRA TOLEDO**

Engenheiro Químico

ORIENTADOR: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue

COORIENTADOR: Prof. Dr. Wesley Formentin Monteiro

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto “Desenvolvimento de materiais avançados empregando resíduos industriais e suas aplicações tecnológicas e ambientais – CLUSTER INOVACLEAN-RS”. Projeto financiado pela FAPERGS, coordenado pela UFRGS e com colaboração da PUCRS.*

**Porto Alegre  
Março, 2025**

## Ficha Catalográfica

T649e Toledo, Bruno Oliveira

Estudo de diferentes suportes catalíticos para a reação de reverse water gas shift (RWGS) / Bruno Oliveira Toledo. – 2025.  
116 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientadora: Profa. Dra. Rosane Angélica Ligabue.

Coorientador: Prof. Dr. Wesley Formentin Monteiro.

1. Conversão de CO<sub>2</sub>. 2. RWGS. 3. Catálise. 4. Zeólitas. 5. Nanotubo de titanato. I. Ligabue, Rosane Angélica. II. Monteiro, Wesley Formentin. III. , . IV. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
 ESCOLA POLITÉCNICA  
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## ESTUDO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS PARA A REAÇÃO DE REVERSE WATER GAS SHIFT (RWGS)

**CANDIDATO: BRUNO OLIVEIRA TOLEDO**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

\_\_\_\_\_  
**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - ORIENTADORA**

\_\_\_\_\_  
**DR. WESLEY FORMENTIN MONTEIRO - COORIENTADOR**

### BANCA EXAMINADORA

\_\_\_\_\_  
**DR. ANDERSON JOEL SCHWANKE - UFRGS**

\_\_\_\_\_  
**DR. MARCUS SEFERIN - DO PGETEMA - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS**

**PUCRS**

Campus Central  
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 90619-900  
 Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625  
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br  
 www.pucrs.br/politecnica

*A sustentabilidade deve ser vista como um objetivo coletivo que requer ações coordenadas e compromisso de todas as esferas da sociedade.*

*(Betânia de Moraes Alfonsin)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Sinval e Juçara. Eles sempre me apoiaram, me guiaram e acreditaram em mim. Graças ao amor e às oportunidades que me deram, cheguei até aqui. Sou muito grato por tudo que fizeram por mim, o meu mais sincero obrigado.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de expressar minha sincera gratidão a todas as pessoas que foram fundamentais em minha jornada até este momento.

Agradeço em primeiro lugar à minha família, especialmente aos meus pais, Sinval e Juçara, que sempre me apoiaram em cada passo da jornada. Também à família Mônico, que esteve presente e me ajudou ao longo da minha trajetória pessoal e acadêmica.

Ao meu parceiro Eduardo, obrigado por estar sempre ao meu lado, me apoiando e me ajudando.

Um agradecimento especial ao Dr. Wesley Formentin Monteiro e à Dra. Rosane Ligabue por me darem a oportunidade de participar de uma bolsa de iniciação científica em 2015, que foi fundamental para minha trajetória acadêmica até aqui. E à equipe do projeto Cluster InovaClean-RS que proporcionou uma bolsa junto a FAPERGS, a equipe do Laboratório de Química Industrial da PUCRS, do Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS a equipe do Laboratório Nacional de Nanotecnologia do CNPEM.

E a todos os meus amigos e colegas, obrigado por estarem comigo e me apoiarem ao longo dessa jornada.

A todos vocês, muito obrigado por fazerem parte dessa conquista comigo.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O MESTRADO

### - Trabalhos apresentados em congresso

**TOLEDO, B.O.;** SANTOS, J.P.T. MÉTODOS DE ENSINO: CONTRIBUIÇÕES DA ABORDAGEM HANDS-ON PARA O ENSINO DE BALANCEAMENTO DE EQUAÇÕES QUÍMICAS. In: 21º Simpósio Brasileiro de Educação Química (SIMPEQUI), 2024. Anais do 21º Simpósio Brasileiro de Educação Química, 2024.

**TOLEDO, B.O.;** SCARAMUZZA, A.S; SCHWANKE A.J.; SILVA, V.D; SEFERIN, M.; GUSMÃO, K.B; MONTEIRO, W.F.; LIGABUE, R.A. EVALUATION OF DIFFERENT SUPPORTS IN Cu-CATALYSTS USED IN THE RESERVE WATER GAS SHIFT (RWGS). In: XXII B-MRS Meeting, 2024.

**TOLEDO, B.O.;** SCARAMUZZA, A.S; SCHWANKE A.J.; MONTEIRO, W.F.; LIGABUE, R.A. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE DIFERENTES SUPORTES CATALÍTICOS: UMA PROPOSTA PARA USO NA REAÇÃO RESERVE WATER GAS SHIFT (RWGS). In: V Congresso Internacional de Sustentabilidade (CONINTERS). Anais do V Congresso Internacional de Sustentabilidade.

SILVA, J.V.; VIDALETTI, T.; **TOLEDO, B.O.;** SEFERIN, M.; LIGABUE, R.A. NANOTUBOS DE TITANATO COMO CATALISADORES NA DESPOLIMERIZAÇÃO DO PET VIA AMNÓLISE. In: V Congresso Internacional de Sustentabilidade (CONINTERS). Anais do V Congresso Internacional de Sustentabilidade.

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA .....</b>	<b>6</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>7</b>
<b>PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O MESTRADO .....</b>	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>11</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE QUADROS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>15</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>22</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	22
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>23</b>
3.1. Conversão de CO <sub>2</sub> .....	23
3.1.1. Reverse Water Gas Shift .....	24
3.2. Sistemas Catalíticos para RWGS.....	26
3.2.1. Catalisadores de metal suportado para RWGS .....	27
3.2.2. Zeólitas .....	28
3.2.2.1. Topologia MWW .....	30
3.2.2.1. Topologia FAU .....	33
3.2.3. Nanotubos de Titanato.....	36
3.3. Parâmetros reacionais utilizados na RWGS .....	37
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
4.1. Materiais e Reagentes.....	41
4.2. Síntese dos nanotubos de titanato (TNT).....	41
4.3. Síntese das Zeólitas .....	42
4.3.1. Obtenção de sílica a partir da cinza de casca de arroz.....	42

	10
4.3.2. Síntese da Zeólita X.....	42
4.3.3. Síntese da Zeólita Y.....	43
4.3.4. Síntese da Zeólita MCM-22 .....	44
<b>4.4. Impregnação dos Suportes Catalíticos com Cobre .....</b>	<b>45</b>
<b>4.5. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>45</b>
4.5.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR ..	45
4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV .....	45
4.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET/EDS.....	46
4.5.4. Microscopia de Força Atômica – MFA .....	46
4.5.5. Difração de Raios – X - DRX .....	46
4.5.6. Isotermas de Adsorção-Dessorção de N <sub>2</sub> .....	47
4.5.7. Análise Termogravimétrica – TGA.....	47
4.5.8. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama – FAAS.....	47
<b>4.6. Testes catalíticos .....</b>	<b>47</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>51</b>
<b>5.1. Caracterização dos catalisadores antes da RWGS .....</b>	<b>51</b>
5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura – MEV .....	51
5.1.2. Microscopia de Transmissão Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva – MET / EDS.....	53
5.1.3. Microscopia de Força Atômica – MFA .....	57
5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR ..	62
5.1.5. Difração de Raios – X - DRX .....	64
5.1.6. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama – FAAS.....	66
5.1.7. Isotermas de adsorção – dessorção de N <sub>2</sub> .....	67
5.1.8. Análise Termogravimétrica – TGA .....	68
<b>5.2. Desempenho dos Catalisadores na Reação RWGS .....</b>	<b>70</b>
<b>5.3. Caracterização dos catalisadores depois da RWGS .....</b>	<b>75</b>
5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV .....	75
5.3.2. Análises Termogravimétrica - TGA .....	77
<b>5.4. Avaliação de estabilidade do catalisador.....</b>	<b>78</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>82</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>84</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>106</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Principais usos do <i>syngas</i> (GONZÁLEZ-CASTAÑO <i>et al.</i> , 2021). .....	25
Figura 3.2. Diferentes topologias zeolíticas com seus respectivos tamanhos de poros (Adaptado de SCHWANKE <i>et al.</i> , 2017). .....	29
Figura 3.3. Estrutura do precursor da zeólita MCM-22 (MCM-22P) e da MCM-22 calcinada (Adaptado de SCHWANKE <i>et al.</i> , 2018). .....	29
Figura 3.4. Diferentes zeólitas da família MWW obtidos por síntese direta ou tratamento pós-síntese do precursor (ROTH <i>et al.</i> , 2011). .....	32
Figura 3.5. Diagrama esquemático da zeólita faujasita (HATTORI <i>et al.</i> , 2018). .....	34
Figura 3.6. Localização dos sítios cristalográficos na faujasita (KULPRATHIPANJA, S., 2010). .....	35
Figura 3.7. Representação das posições dos cátions Na <sup>+</sup> nos nanotubos de sódio (a) e nanotubos protonados (b). .....	36
Figura 4.1. Representação do processo de síntese dos TNT (MONTEIRO <i>et al.</i> , 2020). .....	41
Figura 4.2. Programação da rampa de aquecimento utilizada para calcinação das zeólitas MCM-22. ....	43
Figura 4.3. Sistema reacional (a) e reator (b) utilizado para os testes catalíticos (PIRES J., 2023). .....	47
Figura 4.4. Curva de calibração CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> . .....	49
Figura 5.1. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h). .....	51
Figura 5.2. Micrografias obtidas por MET dos TNT (a), Cu-TNT(b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h). .....	55
Figura 5.3. Micrografias obtidas por AFM dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h). .....	58

Figura 5.4. Resultados de FTIR para os suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e catalisadores impregnado com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).....	61
Figura 5.5. Resultados de DRX para os suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e catalisadores impregnado com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).....	63
Figura 5.6. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> para os catalisadores puros e os catalisadores impregnados com cobre.....	66
Figura 5.7. Curvas termogravimétricas dos suportes e catalisadores com cobre.....	68
Figura 5.8. Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador TNT e Cu-TNT.....	69
Figura 5.9. Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador MCM-22 e Cu-MCM.....	71
Figura 5.10. Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador X e Cu-X.....	72
Figura 5.11. Conversão de CO <sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador Y e Cu-Y.....	72
Figura 5.12. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h) pós RWGS.....	75
Figura 5.13. Curvas TG dos suportes puros e catalisadores impregnados com cobre pós RWGS.....	76
Figura 5.14. Conversão de CO <sub>2</sub> (%) e seletividade em CO (%) nos testes de estabilidade para RWGS para o catalisador Cu-TNT.....	78
Figura 5.15. Conversão de CO <sub>2</sub> (%) e seletividade em CO (%) nos testes de estabilidade para RWGS com o catalisador Cu-MCM.....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Condições reacionais e desempenho catalítico de catalisadores heterogêneos na RWGS. ....	39
Tabela 5.1. Percentuais de cobre impregnado nos suportes TNT, MCM-22, X e Y..	64
Tabela 5.2. Valores de área superficial dos suportes catalíticos puro e catalisadores decorados com metal.....	66

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1. Relação dos reagentes utilizados, pureza, marca.....	41
--	----

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

<b>BET</b>	Modelo Matemático Brunauer–Emmet–Teller
<b>CCS</b>	Captura e Armazenamento de Carbono (do inglês, <i>Carbon Capture and Storage</i> )
<b>CCUS</b>	Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (do inglês, <i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i> )
<b>DRX</b>	Difração de Raios - X
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersa (do inglês, <i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> )
<b>FID</b>	Detector de Ionização de Chama (do inglês, <i>Flame Ionization Detector</i> )
<b>GHSV</b>	Velocidade Espacial Horária Gasosa (do inglês, <i>Gas Hourly Space Velocity</i> )
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura (do inglês, <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
<b>rpm</b>	Rotações por Minutos
<b>RWGS</b>	Reação Reversa de Deslocamento Gás-Água (do inglês, <i>Reverse Water Gas Shift</i> )
<b>TNT</b>	Nanotubos de Titanato (do inglês, <i>Titanate Nanotubes</i> )
<b>WGS</b>	Reação de Deslocamento Gás-Água (do inglês, <i>Water Gas Shift</i> )
<b><math>\theta</math></b>	Ângulo Teta
<b><math>\lambda</math></b>	Comprimento de Onda

## RESUMO

TOLEDO, Bruno O. **Estudo de diferentes suportes catalíticos para a reação de *Reverse Water Gas Shift* (RWGS)**. Porto Alegre, 2025. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Diante dos impactos crescentes das mudanças climáticas, a redução da emissão de gases de efeito estufa se tornou uma prioridade global. Uma estratégia promissora para mitigar os efeitos ambientais do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é sua conversão em produtos de valor agregado, reduzindo a dependência de derivados de combustíveis fósseis. Nesse contexto, a reação *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) surge como uma alternativa viável para transformar  $\text{CO}_2$  em monóxido de carbono (CO), um intermediário crucial na produção de produtos químicos e combustíveis sintéticos. Um dos principais desafios desse processo é o desenvolvimento de catalisadores eficientes e seletivos para a conversão de  $\text{CO}_2$ . Este estudo teve como objetivo a síntese e avaliação de catalisadores à base de cobre suportados em nanotubos de titanato (TNT) e zeólitas do tipo MCM-22, X e Y. Os nanotubos de titanato foram obtidos por meio do método hidrotérmico, assim como as zeólitas, e posteriormente impregnados com 10% de cobre utilizando uma solução de nitrato de cobre. Os catalisadores foram testados na reação de RWGS em temperaturas entre 450 e 700 °C, em um reator de leito fixo contínuo com velocidade espacial horária gasosa (GHSV) de 15000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Os resultados demonstraram altos níveis de seletividade para CO, superiores a 90%, e conversão de  $\text{CO}_2$  de até 60%, dependendo do catalisador utilizado. Entre os suportes desenvolvidos a partir da casca de arroz, a zeólita MCM-22 impregnada com cobre apresentou o melhor desempenho, destacando-se como um material promissor para aplicação na conversão catalítica de  $\text{CO}_2$ .

Palavras-Chaves: Conversão de  $\text{CO}_2$ , RWGS, catálise, nanotubos de titanatos, zeólitas.

## ABSTRACT

TOLEDO, Bruno O. **Study of Different Catalytic Supports for the Reverse Water Gas Shift Reaction (RWGS)**. Porto Alegre, 2025. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Given the increasing impacts of climate change, reducing greenhouse gas emissions has become a global priority. A promising strategy to mitigate the environmental effects of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) is its conversion into value-added products, reducing dependence on fossil fuel derivatives. In this context, the Reverse Water Gas Shift (RWGS) reaction emerges as a viable alternative to transform CO<sub>2</sub> into carbon monoxide (CO), a crucial intermediate in the production of chemicals and synthetic fuels.

One of the main challenges of this process is the development of efficient and selective catalysts for CO<sub>2</sub> conversion. This study aimed to synthesize and evaluate copper-based catalysts supported on sodium titanate nanotubes (TNT) and zeolites of the MCM-22, X, and Y types. The titanate nanotubes were obtained through the hydrothermal method, as well as the zeolites, and subsequently impregnated with 10% copper using a copper nitrate solution.

The catalysts were tested in the RWGS reaction at temperatures ranging from 450 to 700 °C in a continuous fixed-bed reactor with a gas hourly space velocity (GHSV) of 15000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. The results showed high selectivity for CO, exceeding 90%, and CO<sub>2</sub> conversion of up to 60%, depending on the catalyst used. Among the supports developed from rice husk, the copper-impregnated MCM-22 zeolite exhibited the best performance, standing out as a promising material for catalytic CO<sub>2</sub> conversion.

Keywords: CO<sub>2</sub> conversion, RWGS, catalysis, titanate nanotubes, zeolites.

## 1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis continuarão sendo uma parte significativa da matriz energética global até pelo menos 2050, apesar do crescimento das energias renováveis (ARESTA *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2015; QIN *et al.*, 2020; RANJEKAR e YADAV, 2021; MURTHY *et al.*, 2021). Este cenário é impulsionado pela infraestrutura existente e pelo custo relativamente baixo desses combustíveis em comparação com as alternativas renováveis. No entanto, é importante reconhecer que o uso de combustíveis fósseis tem consequências significativas para o clima global. O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC 1988-2023) discute os mecanismos físicos por trás das mudanças climáticas, destacando o papel das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provenientes da queima de combustíveis fósseis. Essas emissões contribuem para o aumento das concentrações atmosféricas de CO<sub>2</sub>, exacerbando o efeito estufa e causando impactos como o aumento da temperatura global e a acidificação dos oceanos.

No ano de 2022, a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> atingiu 417,1 partes por milhão (ppm). Dados para o ano de 2023 sugerem um aumento de 1,1% em relação ao ano anterior, com a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> alcançando 419,3 ppm. Isso representa um aumento de 51% em relação ao nível pré-industrial, que era de aproximadamente 278 ppm em 1750 (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2023). O aumento contínuo na concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera está associado ao fenômeno do aquecimento global e a uma série de desafios ambientais (YORO *et al.*, 2020). Nos Estados Unidos, por exemplo, estima-se um aumento de 3% nas emissões de CO<sub>2</sub> relacionadas à energia até 2040, enquanto o consumo está previsto para aumentar apenas 0,3% (AL-MAMOORI *et al.*, 2018).

Esse padrão de crescimento desigual reflete a necessidade urgente de políticas eficazes de mitigação das emissões de CO<sub>2</sub> e transição para fontes de energia mais limpas. Em um contexto global, a China também enfrenta desafios semelhantes, conforme AHMED e STERN (2023). O estudo indica que a China está se aproximando de um possível pico nas emissões de CO<sub>2</sub>, sinalizando uma mudança significativa em sua trajetória de emissões. Diante do desafio das mudanças climáticas e da necessidade urgente de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, os esforços científicos têm se concentrado em explorar alternativas para mitigar esse gás de efeito estufa. Uma abordagem promissora que tem recebido

considerável atenção é a transformação química do CO<sub>2</sub>, aproveitando-o como uma matéria-prima valiosa na produção de combustíveis e produtos químicos básicos (BISWAL *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023).

Os princípios associados à Captura, Armazenamento e Utilização de Carbono (CCUS) desempenham um papel crucial na gestão das emissões de carbono e na formulação de estratégias para enfrentar as mudanças climáticas. A Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) engloba uma série de tecnologias destinadas a extrair seletivamente o CO<sub>2</sub> de correntes gasosas. Isso é seguido pela sua compressão sob condições supercríticas, transporte e armazenamento em formações geológicas, tais como reservatórios de petróleo e gás já esgotados (BOOT-HANDFORD *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2016; D'AMORE *et al.*, 2021). Apesar de oferecer a perspectiva de mitigar grandes volumes de CO<sub>2</sub>, o alto custo associado a esse processo tem sido um desafio significativo para sua adoção em larga escala. Esse custo elevado é atribuído, principalmente, às fases de captura e compressão, que representam aproximadamente 75% do custo total do sistema de CCS (AL-MAMOORI *et al.*, 2017).

Uma estratégia promissora para mitigar o impacto ambiental do CO<sub>2</sub> é sua conversão em produtos de valor agregado, substituindo assim os derivados de combustíveis fósseis. Isso pode ser alcançado através da utilização de algumas reações, como por exemplo a Reação Reversa de Deslocamento Gás-Água (RWGS), na qual o CO<sub>2</sub> reage com hidrogênio (H<sub>2</sub>) para formar monóxido de carbono (CO). O CO resultante pode então ser empregado em processos subsequentes para a produção de uma variedade de produtos químicos (PANARITIS *et al.*, 2022). A utilização do CO como produto da reação pode ampliar suas possibilidades de uso na fabricação de uma variedade de produtos, como álcoois, metano, ácido fórmico, olefinas e combustíveis líquidos. Além disso, se essa conversão de CO<sub>2</sub> for empregada como um estágio inicial, simplificará consideravelmente a conversão subsequente, devido à alta reatividade do CO na química C1 (GONÇALVES *et al.*, 2017).

Entretanto, a realização eficiente da reação RWGS é desafiadora devido à sua exigência de altas temperaturas, o que aumenta significativamente os custos de energia e pode levar à desativação dos catalisadores. Portanto, uma abordagem favorável para tornar a conversão de CO<sub>2</sub> em CO mais viável é o desenvolvimento de catalisadores eficazes que possam operar em temperaturas mais baixas, além de

apresentarem estabilidade nas condições necessárias. Um catalisador ideal para a RWGS deve exibir alta atividade na quebra da ligação dupla (C=O) do CO<sub>2</sub> e sua subsequente hidrogenação (RUBIN *et al.*, 2018; DASIREDDY *et al.*, 2020; DASIREDDY *et al.*, 2021).

No contexto da hidrogenação do CO<sub>2</sub> para CO via RWGS, uma variedade de catalisadores com metais suportados tem sido desenvolvida, incluindo cobalto, níquel, cobre, ouro, platina, rutênio e ródio (KIM *et al.*, 2012; POROSOFF *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2020). Além de uma extensa variedade de materiais, especialmente óxidos tem sido extensivamente investigada como suporte para catalisadores desta reação. Entre estes materiais, os mais comuns incluem o óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), o óxido de zircônio (ZrO<sub>2</sub>), o óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), o óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), o óxido de magnésio (MgO), o óxido de ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), assim como zeólitas (ZSM-5 e USY), argilas (bentonita, montmorilonita), estruturas metal-orgânicas (MOF) e hidrotalcitas (FAN *et al.*, 2021; GAC *et al.*, 2020). Possíveis modificações ou combinações destes suportes podem ser realizadas visando alterar suas propriedades físico-químicas. Destaca-se que o uso destes materiais apresenta vantagens significativas, tais como a simplicidade no processo de preparação, a diversidade de interações entre o metal e o suporte, o controle do tamanho das partículas, a área superficial, a porosidade e as propriedades ácido-básicas. Contudo, é importante ressaltar que existe uma limitação no teor de metal que pode ser impregnado nos suportes, uma vez que o excesso deste metal pode resultar no aumento do tamanho dos cristalitos, diminuição da dispersão e da interação metal-suporte (FAN *et al.*, 2021). Os suportes desempenham um papel dual, atuando não apenas como dispersantes e estabilizadores inertes da fase ativa para evitar a aglomeração dos metais, mas também podendo desempenhar um papel ativo na reação, participando de reações paralelas (RAFIEE *et al.*, 2019; NDOLOMINGO *et al.*, 2020; HUSSAIN *et al.*, 2021).

Embora os metais nobres demonstrem atividade catalítica para essa reação, seu uso é limitado devido ao alto custo. Por outro lado, os catalisadores à base de cobre têm sido amplamente empregados devido à sua boa atividade catalítica e seletividade para o produto desejado. Além disso, nanoestruturas como os nanotubos de titanato (TNT) e zeólitas têm despertado interesse para reações gasosas devido às suas excelentes propriedades catalíticas, que podem ser

melhoradas por meio de modificação com diferentes metais (BARROCAS *et al.*, 2016; MONTEIRO *et al.*, 2020; PIRES, J., 2023). Portanto, o uso de nanoestruturas como catalisadores para a RWGS mostra-se uma abordagem promissora, tendo sido estudado para diversas outras reações (MONTEIRO *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; LI *et al.*, 2022).

Dada a oportunidade de amenizar os efeitos causados pelo CO<sub>2</sub> por meio de sua transformação química através da reação RWGS, e a demanda por catalisadores eficazes e estáveis, este estudo tem como meta analisar a viabilidade de catalisadores baseados em nanotubos de titanato e zeólitas de diferentes topologias, ambos modificados com metal cobre, aplicados na conversão de CO<sub>2</sub> em CO pela reação RWGS, representando uma abordagem inédita para essa aplicação.

Desta forma, este estudo, apresenta no próximo capítulo os objetivos desta pesquisa. Nos demais capítulos é apresentado uma revisão bibliográfica a respeito da reação de RWGS e os principais catalisadores utilizados. Os materiais e métodos utilizados para a síntese dos catalisadores estão descritos logo em seguida, bem como as técnicas de caracterizações. Todos os resultados obtidos serão apresentados neste trabalho no capítulo resultados e discussões.

## 2. OBJETIVOS

Este estudo tem como objetivo avaliar o efeito de diferentes suportes catalíticos (nanotubos de titanato e zeólitas) em catalisadores de cobre aplicados na reação de *Reverse Water Gas Shift* (RWGS).

### 2.1. Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de metal suportado (cobre, Cu) em nanotubos de titanato (TNT) e em zeólitas do tipo X, Y e MCM-22 que tem como fonte de sílica as cinzas da casca de arroz;
- Avaliar o desempenho de catalisadores TNT e zeólitas decorados com cobre (Cu-TNT, Cu-X, Cu-Y e Cu-MCM, respectivamente) para a RWGS;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores sintetizados que tenham melhor conversão CO<sub>2</sub> na condição otimizada para a RWGS.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Conversão de CO<sub>2</sub>

Desde o início da Revolução Industrial, a humanidade tem dependido fortemente de combustíveis fósseis, especialmente carvão, petróleo e gás natural. A utilização em larga escala desses recursos energéticos tornou-se essencial para impulsionar o desenvolvimento econômico e tecnológico durante o século XVIII até os dias atuais (BORGES *et al.*, 2021). No entanto, esse uso intensivo de combustíveis fósseis tem um custo ambiental significativo. O aumento das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera tem contribuído diretamente para o aumento das temperaturas globais e as mudanças climáticas, com previsões alarmantes de que a concentração de CO<sub>2</sub> poderia atingir aproximadamente 570 ppm até o final deste século (ALVES, D., 2022; FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2023).

As consequências dessas mudanças incluem não apenas o aumento da temperatura média global, mas também a acidificação dos oceanos e perturbações nos ecossistemas marinhos (DAZA e KUHN, 2016; HAURI *et al.*, 2016; JIANG *et al.*, 2019). Diante desses desafios, a sociedade humana busca ativamente maneiras eficazes de mitigar as emissões de CO<sub>2</sub>. Uma destas formas de mitigação é o processo de Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), que embora tenha sido proposto como uma solução para sequestrar CO<sub>2</sub> da atmosfera, sua viabilidade a longo prazo é questionável devido ao alto custo e ao risco de vazamento de CO<sub>2</sub> armazenado (HO *et al.*, 2019; CANLE C., 2023; DZIEJARSKI *et al.*, 2023).

Uma alternativa promissora que tem ganhado destaque é a conversão de CO<sub>2</sub> em combustíveis e produtos químicos de valor agregado. Essa abordagem oferece a oportunidade de fechar o ciclo do carbono antropogênico, transformando um poluente em recursos úteis (LI *et al.*, 2015; JIANG *et al.*, 2020; SUN *et al.*, 2021). A conversão de CO<sub>2</sub> abrange uma ampla gama de possíveis aplicações, desde a produção de combustíveis até produtos químicos de uso geral e até produtos farmacêuticos com atividade biológica (WANG *et al.*, 2011; ARESTA *et al.*, 2014; SHARMA *et al.*, 2021; POON *et al.*, 2022).

Estudos recentes têm se concentrado na reação RWGS, onde ocorre a hidrogenação do CO<sub>2</sub> para formar CO, um intermediário valioso na produção de uma variedade de produtos químicos (WANG *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020; ZHAO *et*

*al.*, 2021; GONZÁLEZ-CASTAÑO *et al.*, 2021; MURTHY *et al.*, 2021; DASIREDDY *et al.*, 2021; PANARITIS *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022), principalmente na compreensão das etapas fundamentais da RWGS e no *design* de catalisadores altamente ativos e seletivos (ZHANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019; RANJBAR *et al.*, 2019; ZHAO *et al.*, 2021; MURTHY *et al.*, 2021; PANARITIS *et al.*, 2022; LIU *et al.*, 2022).

### 3.1.1. Reverse Water Gas Shift

A reação é um dos processos capazes de converter o CO<sub>2</sub> em CO, que por sua vez é um intermediário vital na produção de uma variedade de produtos químicos e combustíveis. A RWGS foi inicialmente observada por Carl Bosch e Wilhelm Wild, em 1915, quando tentavam produzir hidrogênio (H<sub>2</sub>) a partir de vapor d'água e CO utilizando um catalisador de óxido de ferro (Bosch e Wild, 1915 *apud* PIRES, J., 2023). Desde então, essa reação tornou-se essencial para a produção de gás de síntese, também conhecido como *syngas*, amplamente utilizado na reação de Fischer-Tropsch para a produção de álcoois, como o metanol, um dos produtos mais comercializados globalmente e utilizado em diversas aplicações (XIAODING e MOULJIN, 1996; DAZA e KUHN, 2016; MORENO-GONZALEZ *et al.*, 2021).

A versatilidade do CO como um bloco de construção de carbono e o uso de *syngas* como matéria-prima para uma variedade de produtos químicos e combustíveis destacam a importância da RWGS na revalorização do CO<sub>2</sub> dentro de um conceito de economia circular, como mostrado na Figura 3.1 (GONZÁLEZ-CASTAÑO *et al.*, 2021).

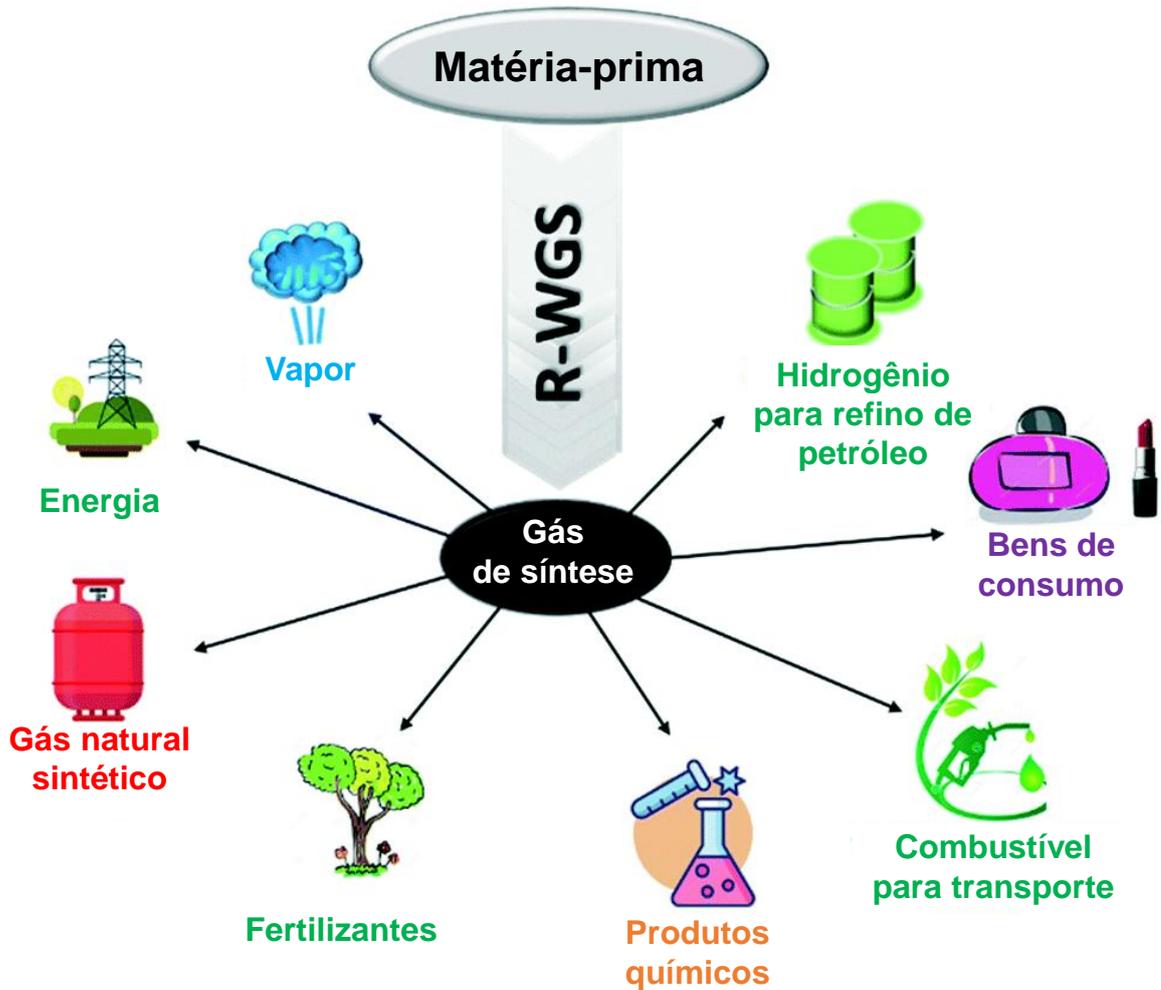
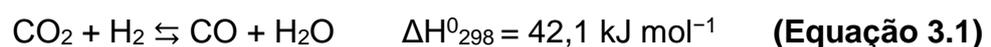


Figura 3.1. Principais usos do syngas (GONZÁLEZ-CASTAÑO et al., 2021).

Estudos comparativos realizados por MALLAPRAGA *et al.* (2013) revelaram que entre várias rotas para transformar CO<sub>2</sub> em combustíveis líquidos, a RWGS seguida pela conversão do CO em combustíveis apresentou a maior eficiência. Além disso, a conversão de CO<sub>2</sub> em CO proporciona uma versatilidade adicional na fabricação de produtos obtidos a partir da transformação do CO, sendo uma alternativa promissora para a indústria tradicional de combustíveis fósseis (KAISER *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2019).

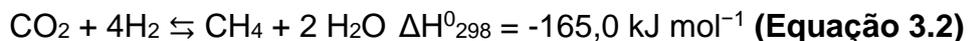
Embora a RWGS seja uma reação promissora, sua natureza endotérmica demanda altas temperaturas, com CO e H<sub>2</sub> sendo os produtos dominantes acima de 600 °C (Equação 3.1). Esta característica enfatiza a importância do desenvolvimento de catalisadores com alta atividade e estabilidade para alcançar maiores conversões de CO<sub>2</sub> em CO (LIU et al., 2019; WANG et al., 2020; XU et al., 2021).



Do ponto de vista termodinâmico, a RWGS é favorecida a altas temperaturas devido à sua entalpia de reação positiva (endotérmica). Segundo a equação de Van't Hoff, o aumento da temperatura desloca o equilíbrio em direção aos produtos (CO e H<sub>2</sub>O), o que torna o processo mais eficiente na conversão de CO<sub>2</sub>. No entanto, apesar da alta conversão, a reação também se torna menos seletiva, especialmente na presença de hidrogênio em excesso, podendo favorecer reações paralelas como a metanação.

Adicionalmente, o equilíbrio termodinâmico da RWGS depende da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e da pressão total do sistema. Altas pressões tendem a desfavorecer a formação de produtos gasosos adicionais, como CO, uma vez que a reação não envolve mudança significativa no número de mols gasosos. Assim, pressões moderadas a baixas, combinadas com temperaturas elevadas, são mais propícias à maximização da conversão termodinâmica da RWGS.

No entanto, a RWGS é frequentemente acompanhada pela metanação, conhecida como a reação de Sabatier (Equação 3.2), dificultando a obtenção de alta seletividade em CO (CHEN et al., 2020).



Essa reação concorrente é fortemente exotérmica e favorecida a temperaturas mais baixas, o que gera um desafio técnico: enquanto a RWGS exige altas temperaturas para promover a conversão de CO<sub>2</sub> em CO, a metanação compete em condições menos severas, especialmente com catalisadores que não apresentam alta seletividade. Em temperaturas elevadas, como por exemplo 800 °C, e usando catalisadores estáveis em altas temperaturas, quase 80% do CO<sub>2</sub> pode ser transformado em CO, reduzindo a formação de água, o que é benéfico para evitar a desativação do catalisador (DAZA e KUHN, 2016; BURKART et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Nesse contexto, o controle preciso das condições termodinâmicas, aliado ao desenvolvimento de catalisadores seletivos, é fundamental para viabilizar a RWGS como rota eficiente na conversão de CO<sub>2</sub>.

### 3.2. Sistemas Catalíticos para RWGS

Os catalisadores mais comumente estudados para a RWGS são à base de cobre ou suportados em óxido de cério (CeO<sub>2</sub>), que atua como promotor (CHEN et

*al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2016; BURKART *et al.*, 2019). Além disso, vários parâmetros de processo, como temperatura de reação, razão entre reagentes ( $\text{CO}_2/\text{H}_2$ ) e velocidade espacial horária gasosa (GHSV) podem afetar o desempenho do catalisador (XU *et al.*, 2010; SERRANO-LOTINA e DAZA, 2014; KHAVARIAN *et al.*, 2015).

### 3.2.1. Catalisadores de metal suportado para RWGS

O comportamento catalítico dos materiais é influenciado pela natureza das espécies ativas, que produzem diferentes produtos para a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  (SU *et al.*, 2017). Estudos recentes têm investigado uma variedade de catalisadores para esta reação, com foco em catalisadores à base de metais nobres e não nobres, bem como seus suportes e características estruturais. OKEMOTO *et al.* (2020) e SEO *et al.* (2022) utilizam zeólitas de topologia chabazita e faujazita como suportes catalíticos com diferentes metais nobres na RWGS, devido a sua estrutura naturalmente porosa e sua estabilidade térmica e apresentaram um aumento na conversão de  $\text{CO}_2$  com a impregnação de metais.

El-Salamony *et al.* (2023) realizou um levantamento abrangente sobre catalisadores de metais suportados em zircônia, comparando a eficácia de diferentes metais na hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . Estes estudos indicaram que catalisadores de Cu e Ag são propícios para produzir metanol, enquanto Ni e Ru tendem a produzir principalmente metano. Por outro lado, catalisadores de Pd, Rh, Pt e Au mostraram a capacidade de formar simultaneamente metanol, monóxido de carbono e metano.

Catalisadores à base de metais nobres, como Pt, Au, Rh e Ru, têm sido amplamente explorados na RWGS devido à sua alta atividade catalítica (ZHU *et al.*, 2020), uma vez que os elétrons do orbital-d semipreenchido facilitam a adsorção de reagentes, tornando-os promissores para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . No entanto, a escassez e o alto custo dos metais nobres limitam sua aplicação em larga escala. Por esse motivo, catalisadores à base de metais não nobres, como Fe, Ni e, mesmo o Cu (metal nobre) têm atraído interesse crescente devido ao seu baixo custo e abundância (ZHU *et al.*, 2020).

Catalisadores à base de cobre, em particular, têm demonstrado excelente atividade e seletividade na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , especialmente quando as nanopartículas metálicas estão uniformemente dispersas no suporte (GOEPPERT

*et al.*, 2014). No entanto, esses catalisadores tendem a desativar sob altas temperaturas devido à agregação de partículas de cobre, o que representa um desafio significativo para sua aplicação em escala industrial (ROSSI, 2021).

Alguns estudos têm explorado estratégias para melhorar a estabilidade dos catalisadores de cobre, incluindo a dispersão controlada de nanopartículas e o uso de suportes alternativos, como o  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C (ZHANG *et al.*, 2017; JURADO *et al.*, 2022). A interação entre o cobre e o substrato  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C apresentou resultados promissores, aumentando a dispersão das partículas de Cu e melhorando o desempenho catalítico. Além disso, CHEN *et al.* (2000) investigaram o efeito do suporte na atividade catalítica de nanopartículas de Cu, observando que a alta dispersão de Cu em suportes como SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aumenta a conversão de CO<sub>2</sub>.

### 3.2.2. Zeólitas

A primeira descoberta de zeólita mineral, a stilbita, foi em 1756, na Suécia, feita pelo Barão Cronstedt. Entretanto, somente em 1926, foi atribuída às zeólitas, especialmente à chabazita, suas características de adsorção devido aos seus pequenos poros, com aproximadamente 5 Å de diâmetro, originando o termo "peneira molecular". A natureza microporosa das zeólitas, com poros inferiores a 2 nm de diâmetro, permite a adsorção seletiva de moléculas e íons que possuem tamanho igual ou menor que a abertura dos poros (SILVESTRE, 2012).

Esses materiais sólidos podem ser formados a partir de fontes naturais amplamente disponíveis (cinzas volantes, bagaço de cana-de-açúcar e cinza de casca de arroz) ou encontrados naturalmente (diatomita, argilas e pozolanas), principalmente em áreas de baixa altitude. Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos que apresentam uma estrutura cristalina com arranjos ordenados de unidades tetraédricas TO<sub>4</sub> (onde T = Si, Al, geralmente), coordenadas por átomos de oxigênio, originando uma variedade de estruturas, conforme ilustrado na Figura 3.2 (ASRORI *et al.*, 2024). A versatilidade desses materiais é atribuída à distribuição espacial dessas unidades tetraédricas, que resulta em estruturas porosas com uma ampla gama de canais e cavidades com dimensões na ordem das escalas moleculares (THOMMES *et al.*, 2015).

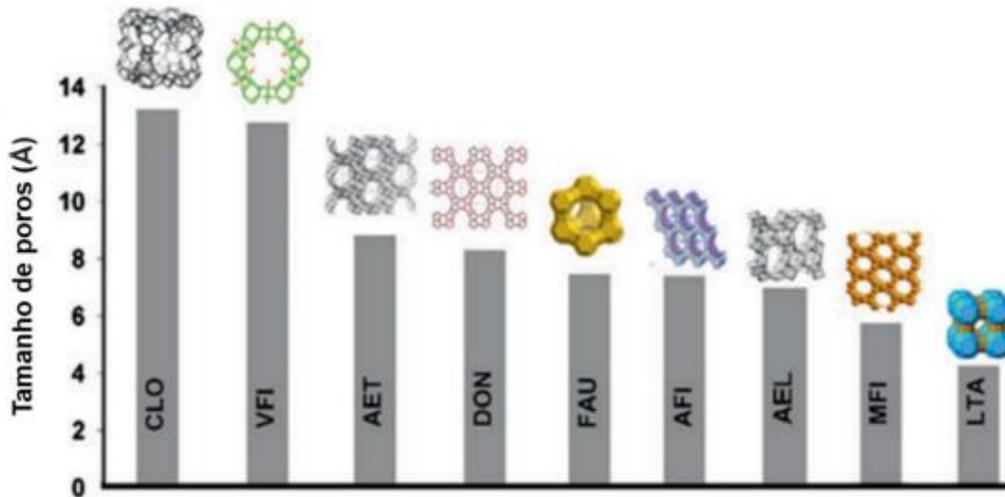


Figura 3.2. Diferentes topologias zeolíticas com seus respectivos tamanhos de poros (Adaptado de SCHWANKE *et al.*, 2017).

Cada topologia zeolítica é designada por um código de três letras (conforme mostrado na Figura 3.2), que geralmente reflete as iniciais da estrutura ou acrônimos da instituição onde foram descobertas, conforme estabelecido pela Associação Internacional de Zeólitas (IZA).

Dada a relevância de alcançar zeólitas com características específicas, é crucial que o controle durante o processo de síntese leve em consideração aspectos estruturais, tais como a relação Si/Al, o tamanho dos poros e a densidade da rede (ou seja, o número de átomos por célula unitária) (BRAGA, 2007).

Além das propriedades físico-químicas do material, o tamanho dos poros desempenha um papel fundamental na regulação da entrada e difusão de íons ou moléculas nos poros intracristalinos dos canais e cavidades (FRANCO, 2015). A combinação dos tetraedros  $TO_4$  resulta na formação de unidades secundárias que determinam o arranjo espacial da estrutura desses materiais e define o tamanho dos seus poros.

Além disso, a presença de alumínio no material gera um desequilíbrio de carga devido à substituição de  $Si^{4+}$  por  $Al^{3+}$  na sua estrutura, sendo necessária a presença de cátions compensadores de carga, como  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ , entre outros. As diferentes relações molares de Si/Al das zeólitas conferem diferentes características estruturais, o que proporcionam diferentes aplicações. As zeólitas provenientes de sínteses com uma relação molar Si/Al baixa, terão um alto número de cátions de compensação de carga devido ao excesso de alumínio, o que levará o material a

uma aplicação como trocador de íons, como a zeólita A e X. A síntese de zeólitas com relação molar Si/Al mais altas produzirão zeólitas mais estáveis termicamente, como a MCM-22 e ZSM-5. As zeólitas com apenas silício em sua composição, como a Silicalita-1, Silicalita-2 e ITQ-1, apresentam maior hidrofobicidade (SCHWANKE *et al.*, 2017). Para as zeólitas sintetizadas com silício e alumínio, a troca de cátions de compensação por prótons ( $H^+$ ) irá gerar acidez de *Brønsted*, que são fundamentais no campo da catálise (WEITKAMP *et al.*, 2000).

Zeólitas cristalinas com poros ordenados, geralmente com tamanhos microporosos variando entre 0,4–1,2 nm, têm sido amplamente reconhecidas como catalisadores extremamente úteis em diversas aplicações industriais, como no refino de petróleo, síntese orgânica, setor químico de energia e medidas de proteção ambiental. Essa valorização se deve às suas amplas áreas de superfície, alta capacidade de adsorção, canais porosos uniformes e complexos, além de sua notável estabilidade térmica e hidrotérmica, e excelente seletividade catalítica (ZHU *et al.*, 2013; LUAN *et al.*, 2024).

Recentes avanços têm ressaltado o potencial das zeólitas do tipo MWW na conversão de  $CO_2$  (YUE *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2020). O progresso no desenvolvimento de técnicas de síntese de zeólitas visa explorar esses materiais em processos de conversão de  $CO_2$  para a produção de produtos químicos valiosos e combustíveis alternativos (SILVA, 2023; LONGE, 2023).

#### 3.2.2.1. Topologia MWW

A zeólita MCM-22, pertencente à topologia "MWW", foi inicialmente sintetizada por volta dos anos 1980 e patenteada em 1990. Uma descoberta de 1994 revelou que este material passava por uma fase precursora zeolítica bidimensional antes da calcinação. Essa peculiaridade de síntese e suas características estruturais, incluindo sua alta área superficial e potencial aplicação comercial, despertaram considerável interesse (MASTERS *et al.*, 2011).

A síntese da MCM-22 foi considerada um marco, pois envolveu a formação de um precursor lamelar bidimensional, onde os espaços entre as lamelas eram preenchidos por compostos orgânicos utilizados como direcionadores de estrutura durante a síntese. Após a calcinação do precursor, o direcionador é removido e as lamelas MWW se conectam por meio da condensação dos grupos silanol, resultando

na formação de uma estrutura tridimensional de zeólita MWW (SCHWANKE *et al.*, 2018).

O precursor da MCM-22 (conhecido como MCM-22P, conforme Figura 3.4) possui lamelas com espessura de 2,5 nm e dois sistemas de poros distintos: um sistema envolve lamelas com canais sinusoidais formados por anéis de 10 membros (0,40 × 0,50 nm), enquanto o outro consiste em semicavidades de 0,71 nm formadas por anéis de 12 membros, presentes na superfície superior e inferior das lamelas, e conectadas por anéis duplos de 6 membros com uma abertura de aproximadamente 0,3 nm (SCHWANKE *et al.*, 2018). Os grupos silanol na superfície superior e inferior de cada lamela interagem por meio de ligações de hidrogênio com o direcionador de estrutura (HMI), facilitando o empilhamento das lamelas MWW (ROTH *et al.*, 2011).

Após a calcinação, os grupos silanol condensam, formando um canal bidirecional com anel de 10 membros (0,40 × 0,55 nm), que se junta às semicavidades de anéis de 12 membros, gerando supercavidades com um diâmetro interno livre de 0,71 nm e altura interna de 1,82 nm, conforme Figura 3.3 (SCHWANKE *et al.*, 2018).

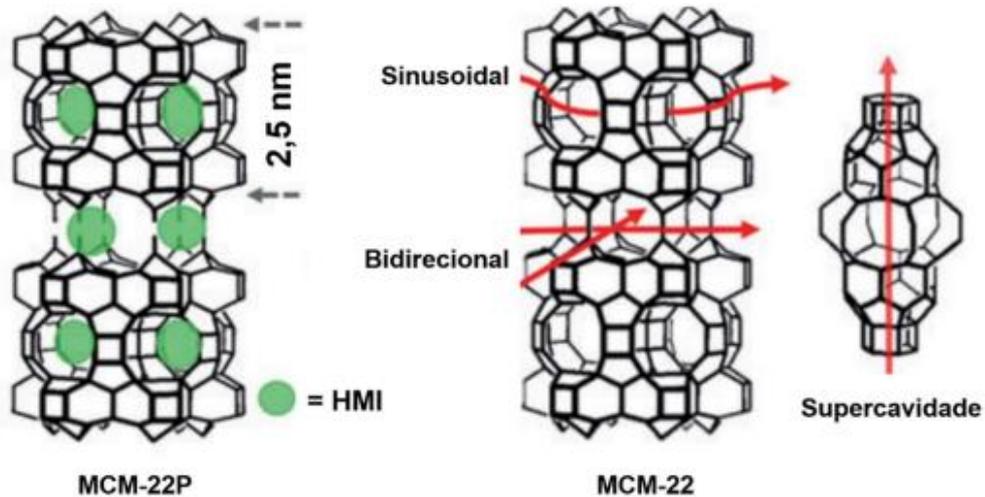


Figura 3.3. Estrutura do precursor da zeólita MCM-22 (MCM-22P) e da MCM-22 calcinada (Adaptado de SCHWANKE *et al.*, 2018).

Ao ajustar a razão molar entre o direcionador de estrutura e os cátions inorgânicos para um valor inferior a 2, é possível realizar a síntese direta de uma zeólita MWW tridimensional, conhecida como MCM-49, que foi primeiramente obtida em 1994 (GOMES, J., 2021).

Os canais microporosos das zeólitas MWW impõem significativas restrições ao acesso de reagentes e produtos com dimensões moleculares maiores que o tamanho dos poros, restringindo as reações à superfície externa. Além das zeólitas MWW que podem ser obtidas por síntese direta, o precursor zeolítico da MCM-22 oferece oportunidades para tratamentos pós-síntese que permitem o controle da estrutura cristalina, como a topologia dos poros, e das propriedades físico-químicas, como a área de superfície externa ou a introdução de heteroátomos. A utilização do precursor da MCM-22 viabiliza a síntese de zeólitas hierárquicas, que combinam mesoporos com a microporosidade intrínseca, melhorando assim a acessibilidade e a difusão de reagentes, intermediários e produtos, ampliando sua aplicabilidade e aumentando sua capacidade catalítica (SCHWIEGER *et al.*, 2016).

Diversos exemplos de materiais da família MWW com estruturas de poros mais abertas, obtidos tanto por síntese direta quanto por tratamentos pós-síntese, são ilustrados na Figura 3.4. É evidente que, dependendo do arranjo e empilhamento das lamelas zeolíticas, materiais estabilizados, desordenados, deslaminados e pilarizados podem ser produzidos (ROTH *et al.*, 2011).

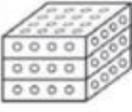
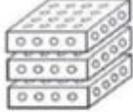
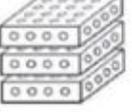
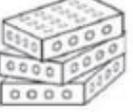
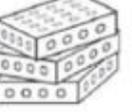
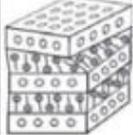
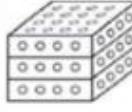
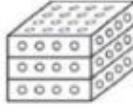
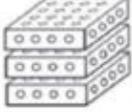
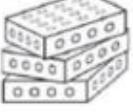
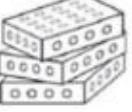
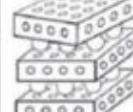
	Zeólita 3D Convencional	Precursor laminado				Deslaminado	Expandido/ pilarizado
		Ordenado		Desordenado			
		Não modificado	Estabilizado	Não modificado	Estabilizado		
Como sintetizado	Síntese 	Síntese 	Tratamento 	Síntese 	Tratamento 	Síntese, tratamento 	Tratamento 
Calcinado							
Célula unitária	c ~25 Å c ~25 Å	c >26 Å c ~25 Å	c >26 Å c >26 Å	c >26 Å c ~25 Å	c >26 Å c >26 Å	c ~25 Å c ~25 Å	c >50 Å c ~50 Å
Exemplos de materiais	MCM-49 MCM-22	MCM-22P MCM-22	IEZ-MWW EMM-13P EMM-13	EMM-10P EMM-10 ITQ-30	EMM-12P EMM-12	MCM-56; ITQ-2 (Tratamento)	MCM-22P Expandida MCM-36

Figura 3.4. Diferentes zeólitas da família MWW obtidos por síntese direta ou tratamento pós-síntese do precursor (ROTH *et al.*, 2011).

Um exemplo de material com topologia MWW obtido a partir do precursor da MCM-22 expandida é a ITQ-2. Após a expansão das lamelas zeolíticas com um

surfactante, o tratamento de ultrassom é empregado para forçar a separação das lamelas da MCM-22P, resultando em uma estrutura deslaminada (LUO *et al.*, 2015).

Outras duas abordagens para a obtenção de zeólitas hierárquicas são a pilarização e a dessilicação. Na pilarização, os pilares das zeólitas lamelares são utilizados para aumentar o espaço entre as lamelas. Esse processo começa com um tratamento de expansão, no qual surfactantes catiônicos com longas cadeias alquílicas são inseridos entre as lamelas. Em seguida, uma solução de alcóxido de silício é aplicada, seguida de uma etapa de calcinação para formar os pilares de sílica, resultando na formação da MCM-36. Esse material mantém as características estruturais únicas da MCM-22, porém com um espaço interlamelar expandido (SACHSE *et al.*, 2017).

A dessilicação permite a formação de mesoporosidade intracristalina através da remoção de fragmentos da estrutura zeolítica via ataque alcalino. A remoção destas unidades zeolíticas cria regiões de defeitos e mesoporosidade intracristalina (SACHSE *et al.*, 2017). As zeólitas, devido às suas propriedades únicas, têm sido amplamente exploradas como suportes catalíticos em uma variedade de aplicações. Sua estrutura porosa e cristalina oferece uma plataforma ideal para suportar e estabilizar espécies catalíticas, proporcionando uma área superficial elevada para interações reativas (GARCÍA *et al.*, 2014; REY, 2014). Além disso, a capacidade das zeólitas de controlar seletivamente a difusão de moléculas através de seus poros contribui para aumentar a seletividade e a eficiência dos processos catalíticos. Elas são utilizadas em reações de craqueamento, isomerização, alquilação, hidrogenação e muitas outras, tanto em processos industriais quanto em aplicações ambientais, destacando-se como suportes catalíticos de grande importância e versatilidade (PÉREZ-BOTELLA *et al.*, 2023).

#### 3.2.2.1. *Topologia FAU*

As zeólitas pertencentes à família da faujasita são geralmente classificadas em duas categorias principais: o tipo X, que apresenta uma razão Si/Al variando entre 1,0 e 1,5, e o tipo Y, cuja razão Si/Al excede 1,5. A estrutura cristalina da faujasita, seja ela de origem natural ou sintética, é composta pela combinação de dois tipos de poliedros: um prisma hexagonal e um octaedro truncado, conhecido como cavidade sodalita. As faces hexagonais dessas cavidades sodalitas estão interligadas por meio dos prismas hexagonais, formando uma supercavidade. Essa

supercavidade possui um diâmetro interno de aproximadamente 1,24 nm, enquanto o diâmetro do poro de entrada mede cerca de 0,74 nm (HILDEBRANDO, E., 2012; PAIVA, M., 2021; JÚNIOR *et al.*, 2021). A combinação dessas duas cavidades dá origem a estrutura tridimensional, mostrada na Figura 3.5.

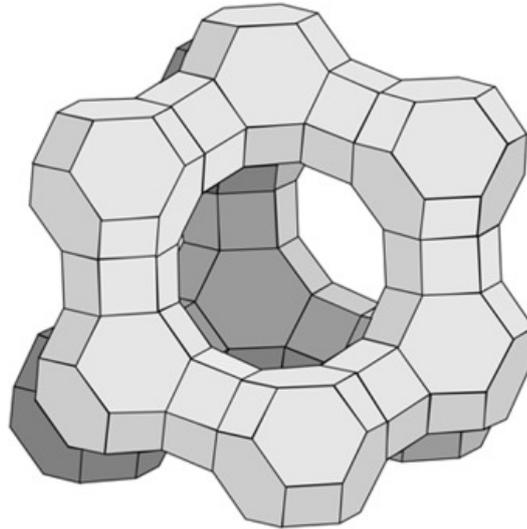


Figura 3.5. Diagrama esquemático da zeólita faujasita (HATTORI *et al.*, 2018).

Essa zeólita apresenta um parâmetro de célula unitária que varia entre 2,418 e 2,500 nm na sua forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al. A estrutura da célula unitária é composta por 192 tetraedros dispostos em um sistema cristalino cúbico. Esse arranjo cúbico gera um sistema tridimensional de canais, composto por supercavidades (cavidades  $\alpha$ ), conectadas por anéis de 0,78 nm formados por 12 membros. Além disso, estão interligadas às cavidades sodalita e aos prismas hexagonais alternados, separados por aberturas de 0,22 nm constituídas por anéis de 6 membros (GIANETTO, 1989; VICENTE *et al.*, 2015; PAIVA, M., 2021).

Devido ao grande diâmetro dos poros da zeólita faujasita ela se torna compatível com a maioria dos reagentes utilizados na indústria. Por essa razão, muitas pesquisas têm focado no aprimoramento dessas estruturas, com ênfase na redução do tamanho dos cristais para maximizar suas propriedades (GIANETTO, 1989; INAGAKI *et al.*, 2014; PAIVA, M., 2021). A localização (Figura 3.6) e a distribuição dos sítios cristalográficos, onde se encontram os cátions de compensação nas zeólitas X e Y, são aspectos cruciais para compreender o processo de impregnação do metal na faujasita.

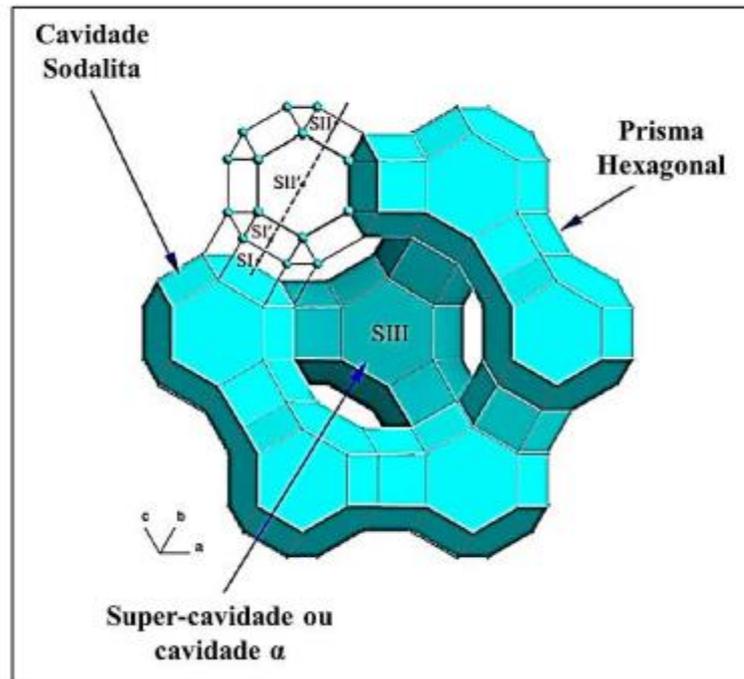


Figura 3.6. Localização dos sítios cristalográficos na faujasita (KULPRATHIPANJA, S., 2010).

De acordo com a distribuição dos sítios sugerida por BRECK (1974), as zeólitas X ( $\text{Si/Al} = 1,3$ ) e Y ( $\text{Si/Al} = 2,4$ ), na sua forma sódica hidratada, possuem 86 e 56 átomos de sódio por célula unitária, respectivamente. Essa distribuição é descrita da seguinte maneira:

- Sítios I: Cada célula unitária das zeólitas X e Y possui um cátion de sódio em cada um dos 16 prismas hexagonais que conectam as cavidades sodalita.
- Sítios I': Localizados dentro das cavidades sodalita, com orientação voltada para os sítios I.
- Sítios II: Em ambas as zeólitas, 32 cátions de sódio estão posicionados na supercavidade, próximos aos planos dos anéis de seis membros que formam a cavidade sodalita.
- Sítios II': Simétricos aos sítios II, estão localizados dentro das cavidades sodalita.
- Sítios III: Na zeólita X, 38 cátions de sódio encontram-se na supercavidade, próximos aos anéis de quatro membros que compõem a cavidade sodalita. Já na zeólita Y, apenas 8 cátions de sódio estão posicionados nesse sítio cristalográfico.

Essa distribuição reflete a diferença na razão Si/Al entre as zeólitas X e Y. A zeólita X, devido à sua menor razão Si/Al, contém 30 átomos de alumínio a mais por célula unitária, resultando em 30 cargas negativas adicionais. Para equilibrar essas cargas, a zeólita X acomoda 30 cátions de sódio a mais, localizados nos sítios do tipo III, em comparação à zeólita Y.

### 3.2.3. Nanotubos de Titanato

A síntese de nanotubos de titanato (TNT), inicialmente proposta por KASUGA *et al.* (1998), representa um avanço significativo na área de nanomateriais, permitindo a transformação de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  em estruturas tubulares altamente porosas. No processo de síntese utiliza-se um método hidrotérmico que envolve a reação entre uma suspensão aquosa de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e uma solução concentrada de NaOH em altas temperaturas ( $130 - 140^\circ\text{C}$ ). O produto purificado é o TNT, com a fórmula química  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7$  ( $0 < x < 2$ ), cuja composição é dependente do processo de lavagem realizado após a síntese. A lavagem com água deionizada resulta em nanotubos com elevado teor de sódio ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), enquanto a lavagem com soluções ácidas produz nanotubos protonados ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). A diferença fundamental entre esses dois titanatos está na posição dos cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{H}^+$  na estrutura, conforme Figura 3.7 representando a posição dos cátions, com os primeiros ocupando espaços intercamadas e os últimos adsorvidos nas camadas (ZHANG *et al.*, 2005; NING *et al.*, 2015).

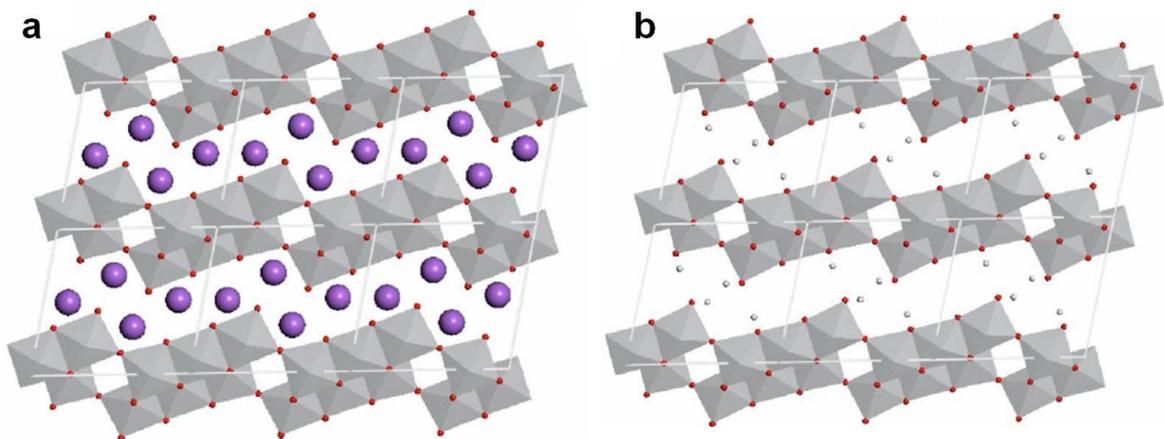


Figura 3.7. Representação das posições dos cátions  $\text{Na}^+$  nos nanotubos de sódio (a) e nanotubos protonados (b) (Adaptado de ZHANG *et al.*, 2005).

O método hidrotérmico é amplamente utilizado devido à sua simplicidade e baixo custo, embora parâmetros como concentração de NaOH, fase do dióxido de titânio, tempo e temperatura de reação exerçam influência significativa nas propriedades texturais e morfológicas dos TNT (BEM *et al.*, 2012; CHEN *et al.*, 2015; ERJAVEC *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2016; LIMA *et al.*, 2018).

O mecanismo de formação dos TNT durante o processo hidrotérmico tem sido objeto de estudo, com o modelo proposto por BAVYKIN *et al.* (2004) sendo o mais aceito. De acordo com esse modelo, a formação inicial de folhas com diferentes tamanhos resulta em alta energia superficial, favorecendo o arqueamento dessas folhas para diminuir a energia e formar os nanotubos. A preparação de TNT modificados ou a troca iônica tem sido descrita na literatura, resultando em estruturas com novos cátions incorporados, ampliando suas aplicações como suportes para moléculas em diversas reações químicas (DU *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2015; CAMPOS *et al.*, 2015; ABDULLAH *et al.*, 2020).

Os nanotubos de titanato têm emergido como catalisadores promissores para uma ampla gama de reações, especialmente aquelas envolvendo CO<sub>2</sub>. Sua estrutura única e propriedades superficiais altamente reativas proporcionam um ambiente favorável para a interação com o CO<sub>2</sub>, permitindo a ativação eficiente e seletiva deste gás em diversas transformações químicas (LIMA, 2018; PIRES *et al.*, 2021; PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2023; MALYAADRI *et al.*, 2024). Essa capacidade de catalisar reações que envolvem o CO<sub>2</sub> é particularmente relevante no contexto atual, em que a busca por tecnologias sustentáveis e métodos de conversão de CO<sub>2</sub> em produtos de valor agregado é de suma importância para enfrentar os desafios ambientais e energéticos globais (PIRES *et al.*, 2021; PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2023). Exemplos notáveis dessas reações incluem a reforma a seco do metano, a RWGS e a hidrogenação de CO<sub>2</sub>, nas quais os nanotubos de titanato demonstraram eficácia como catalisadores, promovendo a conversão seletiva de CO<sub>2</sub> em compostos de interesse industrial e energético (PIRES *et al.*, 2021; PÉREZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2023; YADAV *et al.*, 2023; CARDENAS-GONZALEZ *et al.*, 2023).

### **3.3. Parâmetros reacionais utilizados na RWGS**

Para além da natureza e estrutura dos catalisadores, outros parâmetros podem ter um impacto no desempenho catalítico desses sistemas, como os

parâmetros de reação e as configurações do sistema. Por esse motivo, compreender a influência de cada variável na reação catalítica é crucial (XU *et al.*, 2010; SERRANO-LOTINA e DAZA, 2014; KHAVARIAN *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023). No que diz respeito às configurações do sistema, o tipo de reator utilizado é um aspecto crucial a ser considerado. Atualmente, as tecnologias de reatores são geralmente classificadas como reatores de leito fixo, leito fluidizado ou leito expandido, sendo os reatores de leito fixo os mais comuns e frequentemente encontrados na literatura (GONZÁLEZ-CASTAÑO *et al.*, 2021).

Outro parâmetro reacional de grande importância é a velocidade espacial horária gasosa (GHSV), pois esta tem influência direta no desempenho catalítico. A diminuição da GHSV resulta em um aumento na conversão de CO<sub>2</sub>, atribuível ao aumento do tempo de residência dos reagentes, permitindo que o sistema se aproxime do equilíbrio (KYRIAKOU *et al.*, 2017).

A temperatura da reação também é um fator crucial para o desempenho da reação RWGS, pois, como mencionado anteriormente, do ponto de vista energético, essa reação é favorável termodinamicamente em altas temperaturas (devido à sua natureza endotérmica). Assim, a uma temperatura de reação de 800°C, pode-se alcançar uma conversão de CO<sub>2</sub> de 80%. No entanto, do ponto de vista técnico, é preferível manter a temperatura de reação o mais baixa possível para reduzir o consumo de energia e os custos operacionais. Portanto, a conversão de CO<sub>2</sub> via RWGS em temperaturas mais baixas, abaixo de 600 °C, tem sido amplamente estudada (YANG *et al.*, 2018; YU *et al.*, 2019; DASIREDDY *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2022; JIA *et al.*, 2022; FAN *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023).

Uma comparação de diferentes configurações reacionais para vários sistemas catalíticos reportados na literatura pode ser encontrada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Condições reacionais e desempenho catalítico de catalisadores heterogêneos na RWGS.

Cat.	Tipo de reator	Razão molar H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	Temp. (°C)	GHSV (mL h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade de CO (%)	Ref.
Cu/CeO <sub>2</sub>	Leito fixo	3:1	300	N/D	18	100	YANG <i>et al.</i> , 2018
Cu/SiO <sub>2</sub>	Leito fixo	3:1	300	N/D	6	98	YANG <i>et al.</i> , 2018
K-Pt/zeólita	Leito fixo	1:1	300	30000	2	100	YANG <i>et al.</i> , 2017
FeC	Leito fixo	4:1	650	12000	50	80	ZHANG <i>et al.</i> , 2022
Cu-Fe/C	Leito fixo	4:1	650	12000	65	86	ZHANG <i>et al.</i> , 2022
Cs-Fe/C	Leito fixo	4:1	650	12000	65	90	ZHANG <i>et al.</i> , 2022
Cu-Cs-Fe/C	Leito fixo	4:1	650	12000	65	84	ZHANG <i>et al.</i> , 2022
Cu-Zn/TiO <sub>2</sub>	Leito fixo	1:1	400	15000	N/D	32	ZHANG <i>et al.</i> , 2023
Cu-Zr/TiO <sub>2</sub>	Leito fixo	1:1	400	15000	N/D	100	ZHANG <i>et al.</i> , 2023
Mo <sub>2</sub> C	Leito fixo	1:1	300	6000	3,5	95	DASIREDDY <i>et al.</i> , 2021
Mo <sub>2</sub> N	Leito fixo	1:1	300	6000	3	99	DASIREDDY <i>et al.</i> , 2021
Ni/CeO <sub>2</sub>	Leito fixo	4:1	370	15000	10,5	52,5	FAN <i>et al.</i> , 2022
Fe	Leito fixo	3:1	330	15000	38,9	13,8	XU <i>et al.</i> , 2022
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Leito fixo	1:1	600	N/D	11,5	N/D	CHEN <i>et al.</i> , 2004
CuSiO/CuO <sub>x</sub>	Leito fixo	N/D	500	60000	17,8	99	YU <i>et al.</i> , 2019
Cu-TNT	Leito fixo	1:1	550°C	15000	60	99	PIRES, J., 2023

Na análise dos dados apresentados acima, observa-se que diversos estudos têm investigado catalisadores à base de cobre para a conversão de CO<sub>2</sub>,

apresentando bons índices de conversão e seletividade para CO. Esses estudos fazem uso de diferentes tipos de suportes, entre eles as zeólitas de diferentes topologias e os nanotubos de titanato, sendo que a maioria deles é de origem comercial. A escolha do suporte influencia diretamente a dispersão do cobre, a estabilidade do catalisador e a sua atividade catalítica, fatores essenciais para otimizar a eficiência da conversão.

Apesar dos avanços na área, ainda existem importantes lacunas no desenvolvimento de suportes catalíticos alternativos, especialmente no que diz respeito à valorização de resíduos agroindustriais. Um exemplo é a utilização da casca de arroz como fonte natural de sílica para a síntese de zeólitas. Essa abordagem ganha ainda mais relevância no contexto do estado do Rio Grande do Sul, maior produtor de arroz do Brasil, onde o aproveitamento das cinzas da casca de arroz não apenas agrega valor a um resíduo abundante, mas também promove a sustentabilidade e a economia circular regional. A exploração desse recurso local representa uma oportunidade estratégica tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico, impulsionando a produção de materiais avançados a partir de fontes renováveis e de baixo custo. Esses materiais apresentam um grande potencial devido à sua elevada área superficial, estrutura porosa ajustável e possível interação sinérgica com o cobre, favorecendo a dispersão do metal e a modulação das propriedades ácido-base do catalisador.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de síntese dos nanotubos de titanato, as modificações dos suportes (TNT e zeólitas) com a impregnação com cobre, assim como a reação *Reverse Water Gas Shift* foram conduzidas no Laboratório de Química Industrial da Escola Politécnica/PUCRS. Por outro lado, as reações de síntese das diferentes zeólitas, provenientes de resíduos da indústria arroseira (cinzas da casca de arroz), foram realizadas no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química/UFRGS.

### 4.1. Materiais e Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses e testes catalíticos do presente trabalho estão descritos no Quadro 4.1.

Quadro 4.1. Relação dos reagentes utilizados, pureza, marca.

Reagente	Pureza	Marca
Hidróxido de Sódio	99%	Vetec e Neon
Dióxido de Titânio (98% fase anatase)	98%	JB Química
Nitrato de Cobre (II) hemipentahidratado	98%	Sigma Aldrich
Dióxido de Carbono	99,99%	White Martins
Hidrogênio	99,999%	White Martins
Aluminato de Sódio	-	Sigma Aldrich
Hexametilenoimina (HMI)	99%	Sigma Aldrich
Casca de arroz	-	Beneficiadora de Arroz
Ácido Clorídrico	37%	Sigma Aldrich

### 4.2. Síntese dos nanotubos de titanato (TNT)

Os nanotubos de titanato (TNT) foram preparados seguindo uma metodologia adaptada de MONTEIRO *et al.* (2020) (Figura 4.1). Inicialmente, pesou-se 1,5g de dióxido de titânio em um béquer de 500 mL. Posteriormente, 120 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio 10 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados ao béquer, o qual foi submetido a uma agitação magnética vigorosa por um período de 1 hora. A suspensão resultante foi então transferida para um reator autoclave e mantida em uma estufa a 135 °C por um período de 72 horas. Após este tempo, o sobrenadante da suspensão foi descartado e o sólido branco formado foi transferido para um

sistema de filtração sob pressão reduzida para lavagem. O material foi lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem atingisse aproximadamente 7. Finalmente, o sólido foi seco por 24 horas em uma estufa a 60 °C e armazenado em um recipiente devidamente identificado para futuras análises.

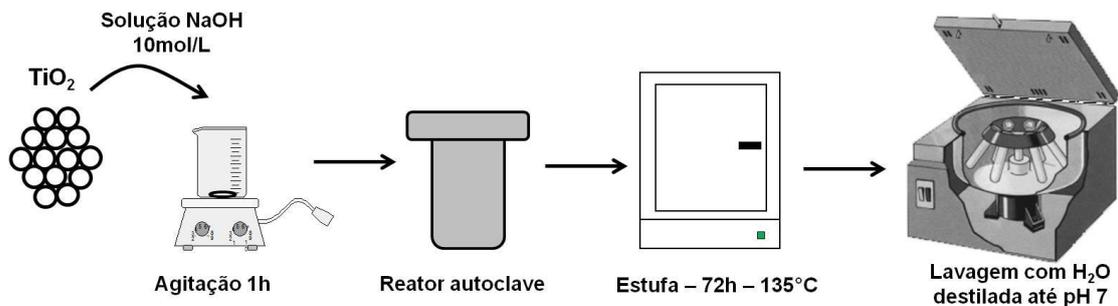


Figura 4.1. Representação do processo de síntese dos TNT (MONTEIRO *et al.*, 2020).

### 4.3. Síntese das Zeólitas

#### 4.3.1. Obtenção de sílica a partir da cinza de casca de arroz

Para obter a sílica a partir da cinza da casca de arroz, foi utilizado a metodologia adaptada de GOMES, J. (2021). Inicialmente este material foi lavado com água para remover algumas impurezas maiores e, então, foi calcinado a 600 °C por 5 horas em forno mufla, a fim de remover os resíduos orgânicos. O material foi macerado para obtenção de um pó fino, denominado CAC (cinza da casca de arroz calcinada). Visando melhorar a pureza foi feito o processo de lixiviação, realizado com uma mistura de 10 g de CAC e 225 mL de HCl 2,5 mol L<sup>-1</sup> em um Schlenk, que permaneceu em refluxo por 2 horas, a 100 °C e agitação constante. Após resfriamento, filtrou-se à pressão reduzida, lavou-se com água deionizada até pH = 8 e, então, secou-se em estufa a 80 °C por 12 horas. O material nesta fase é denominado cinza da casca de arroz calcinada e lixiviada (CACL).

#### 4.3.2. Síntese da Zeólita X

A zeólita X foi sintetizada pelo método descrito pela *International Zeolite Association* (IZA), iniciando com a adição de 19,09 g de NaOH a 180 mL de água deionizada, seguida de agitação manual até a completa dissolução. Em seguida, 17,28 g de NaAlO<sub>2</sub> foi adicionada a metade da solução de NaOH, sendo realizada agitação contínua até alcançar a dissolução completa, originando a solução denominada solução A. Na outra metade da solução de NaOH foi adicionada 25,35

g de cinzas da casca de arroz calcinadas e lixiviadas, também sob agitação contínua, até total dissolução, formando a solução B.

Posteriormente, a solução B foi adicionada à solução A, sendo o sistema submetido a agitação magnética por um período de 2 horas a temperatura ambiente. Após a etapa de mistura, o processo de cristalização foi realizado de maneira estática a 90 °C por 24 horas. O sólido formado foi separado por filtração e lavado com água deionizada até que o pH da lavagem alcançasse valores próximos a 7. Então, o material foi seco a 60 °C por 12 horas.

#### 4.3.3. Síntese da Zeólita Y

As zeólitas Y foram sintetizadas seguindo o método descrito pela *International Zeolite Association* (IZA), começando pela preparação da solução de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). Essa solução foi composta por 28,7% de cinza de casca de arroz, 11,5% de NaOH e 59,8% de água deionizada, em proporções mássicas. A mistura foi submetida a agitação magnética vigorosa por um período de 4 horas.

Para a formação da semente de crescimento, 6,74 g de água deionizada foram combinados com 1,38 g de NaOH e 0,71 g de  $\text{NaAlO}_2$ , sendo agitados até completa dissolução. Em seguida, 7,68 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foram incorporados, e a mistura foi manualmente agitada de forma vigorosa até atingir a formação de um gel uniforme, processo que levou no mínimo 10 minutos. O gel resultante foi deixado em repouso por 24 horas, em frasco fechado, à temperatura ambiente.

O gel de alimentação (*feedstock*) foi preparado misturando-se 0,14 g de NaOH, 13,11 g de  $\text{NaAlO}_2$ , 131,00 g de água deionizada e 142,42 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . A agitação foi mantida até a formação de um gel homogêneo, ao qual foram adicionados 7,78 g da semente previamente preparada.

A etapa de cristalização foi realizada em frascos de Nalgon durante 5 horas em condição estática, até a observação de uma separação visível entre o sólido branco formado e o sobrenadante. O material sólido foi então lavado com água deionizada e separado utilizando uma centrífuga, até que o pH do material atingisse aproximadamente 7. Então, o material foi seco a 60 °C por 12 horas.

#### 4.3.4. Síntese da Zeólita MCM-22

As zeólitas MCM-22 foram preparadas pelo método adaptado proposto por CORMA, A. (1995). Primeiramente, 0,37 g de NaOH foi adicionado em um béquer contendo 81,18 g de água deionizada sob agitação mecânica, aguardando sua completa dissolução. Então, 0,37 g de NaAlO<sub>2</sub> foi adicionado ao sistema, até estar dissolvido completamente. Posteriormente, adicionou-se 4,98 g de HMI (hexametilenoimina) como direcionador de estrutura e o sistema permaneceu sob agitação por 2 horas em temperatura ambiente para produzir um gel de síntese (pH = 14). Este gel foi transferido uniformemente para autoclaves e colocado em estufa giratória a 135 °C, com rotação de 60 rpm por 7 dias. Ao final desse período, as autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente e o sólido foi recuperado por filtração à pressão reduzida, sendo lavado com água deionizada até que o material retido tivesse pH = 7. Então, o material foi seco a 60 °C por 12 horas.

As amostras de zeólita MCM-22 sintetizadas foram calcinadas em forno de mufla com uma rampa de aquecimento de 30 °C até 580 °C por 17 horas (Figura 4.2), para remoção do direcionador de estrutura (HMI) presente nos canais microporosos.

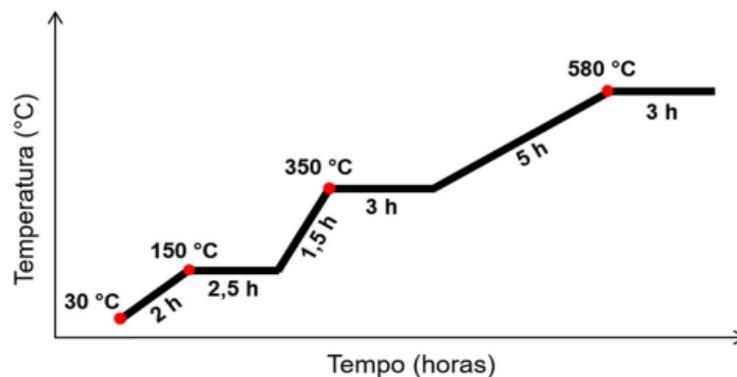


Figura 4.2. Programação da rampa de aquecimento utilizada para calcinação das zeólitas MCM-22.

Assim, foi obtida a respectiva zeólita tridimensional, nomeada como MCM-22-CAC com razão Si/Al = 25.

#### **4.4. Troca Iônica dos Suportes Catalíticos com Cobre**

Os suportes catalíticos, compostos por nanotubos de titanato e zeólitas, foram modificados por meio do processo de ancoragem direta, seguindo a metodologia de PIRES J. (2023). A escolha do teor de 10% de cobre para a modificação (Cu-TNT e zeólitas Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y) foi baseada em dados do estudo de PIRES J. (2023), que demonstram satisfatórios resultados com essa porcentagem. Em uma preparação típica, em 100 mL de uma solução aquosa de nitrato de cobre ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) contendo 10% m/m do metal, é então adicionado 1 g dos suportes catalíticos (TNT, MCM-22, X e Y), sendo o sistema mantido sob agitação magnética vigorosa por cerca de 30 minutos a temperatura ambiente. O sólido formado foi transferido para um sistema de filtração, e após, estes sólidos foram calcinados em forno de mufla a 500 °C por 4 horas.

#### **4.5. Técnicas de Caracterização**

##### **4.5.1. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR**

A técnica de FTIR foi utilizada neste trabalho com o intuito de avaliar a estrutura química dos suportes (TNT, zeólitas MCM-22, X e Y) e dos catalisadores (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Perkin Elmer (modelo Spectrum 100) localizado no Laboratório de Espectroscopia da Escola Politécnica da PUCRS. As amostras estavam em forma de pó. Os espectros foram obtidos no intervalo de número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e 32 varreduras utilizando o acessório de refletância atenuada total universal (UATR).

##### **4.5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV**

Esta técnica foi utilizada para análise da morfologia dos suportes e dos catalisadores de cobre. As imagens foram obtidas, em parte, no equipamento FEI Inspect F50 no modo de elétrons secundários (SE), localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS e, de outra parte, no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS em um equipamento JEOL JEM

1200EX-II. As amostras na forma de pó foram recobertas com uma fina camada de ouro. Para obter as micrografias foi aplicada uma voltagem entre 10 kV e 20 kV.

#### 4.5.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET/EDS

A técnica de MET foi realizada como o intuito de verificar a morfologia dos catalisadores sintetizados, e avaliar possíveis diferenças ocasionadas pelo teste catalítico. As imagens foram obtidas em um equipamento FEI, modelo Tecnai G2 T20, localizado no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As amostras foram suspensas em acetona e permanecerem em um ultrassom por 5 min, sendo colocadas em grids de cobre com filme de carbono (300 mesh). Além disso, foi utilizado o modo EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), a fim de identificar os metais contidos nas amostras analisadas.

#### 4.5.4. Microscopia de Força Atômica – MFA

Essa técnica foi utilizada para verificar a morfologia e topografia das nanoestruturas sintetizadas, assim como dimensionar os suportes catalíticos sintetizados, usando o equipamento Park Systems – NX10 localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNnano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). O equipamento tem capacidade de analisar amostras com dimensões e formatos diversificados, possibilitando a análise da superfície com resolução espacial na ordem de 50nm.

#### 4.5.5. Difração de Raios – X - DRX

Para a caracterização da estrutura cristalina das amostras dos suportes catalíticos estudados foi empregada a técnica de difração de Raios-X (DRX), o preparo da amostra foi na forma de pó. As análises de DRX foram realizadas em dois equipamentos: um difratômetro da Shimadzu XRD 7000, localizado no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da PUCRS e em um difratômetro da Bruker D2 Phaser localizado no Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC) da UFRGS. Utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA, varredura do 2 de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e tempo de contagem de 2,0s.

#### 4.5.6. Isotermas de Adsorção-Dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção-dessorção de gás nitrogênio foram registradas a 77 K num analisador de área superficial (Micromeritics Instruments Corporation) localizado no Laboratório de Materiais (LAMAT) da Escola Politécnica da PUCRS. As amostras foram pré-tratadas a 110 °C por 24 h sob vácuo antes da análise. As áreas da superfície foram calculadas usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). As amostras foram analisadas sob a forma de pó.

#### 4.5.7. Análise Termogravimétrica – TGA

Esta técnica foi utilizada para avaliar a estabilidade térmica dos materiais sintetizados. Um equipamento SDT modelo Q600 (TA instruments) localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da Escola Politécnica da PUCRS foi utilizado nas seguintes condições: atmosfera de N<sub>2</sub> e rampa de aquecimento de 20 °C/min da temperatura ambiente até 1000 °C e forma de pó.

#### 4.5.8. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama – FAAS

A determinação da concentração de Cu nos catalisadores sintetizados foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica com chama contínua modelo Perkin-Elmer AAnalyst 200, utilizando lâmpadas de cátodo oco (LUMINA™). O equipamento está localizado no Laboratório de Espectrometria Atômica (LEA) da Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. As amostras foram analisadas em modo chama de ar-acetileno, nas vazões de 10 e 2,5 L/min, respectivamente. As amostras foram introduzidas utilizando sistema de nebulização sem utilização de espaçador. As medidas foram realizadas no comprimento de onda 327,47 nm, com uso de corretor de fundo (modo AA-BG), utilizando queimador de 10 cm de comprimento.

### 4.6. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inox de leito fixo acoplado a um forno, sobre pressão atmosférica. O sistema reacional utilizado para os testes catalíticos está ilustrado na Figura 4.5. A primeira parte do sistema é a de

manuseio de gases, responsável por controlar e ajustar as condições operacionais dos gases reagentes. Os gases têm sua pressão de entrada controlada por reguladores de pressão independentes e sua vazão ajustada usando controladores de vazão de massa independentes. Em seguida, os gases são enviados para um misturador que tem como objetivo entregar uma mistura homogênea ao reator que está acondicionado dentro do forno. A amostra gasosa ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ ) passa pelo reator que tem diâmetro interno de 1/2 polegada (1,27 cm) e comprimento total de 30 cm. Por fim, uma amostragem da mistura é coletada, a fim de analisá-la em um cromatógrafo gasoso.

Para o início dos testes catalíticos, foi feita uma mistura prévia de 0,2g do catalisador e 0,3g de dióxido de silício com o intuito de evitar a formação de pontos quentes. Esta mistura foi, então, colocada sobre lã de vidro para manter o catalisador em posição fixa dentro do leito do reator.

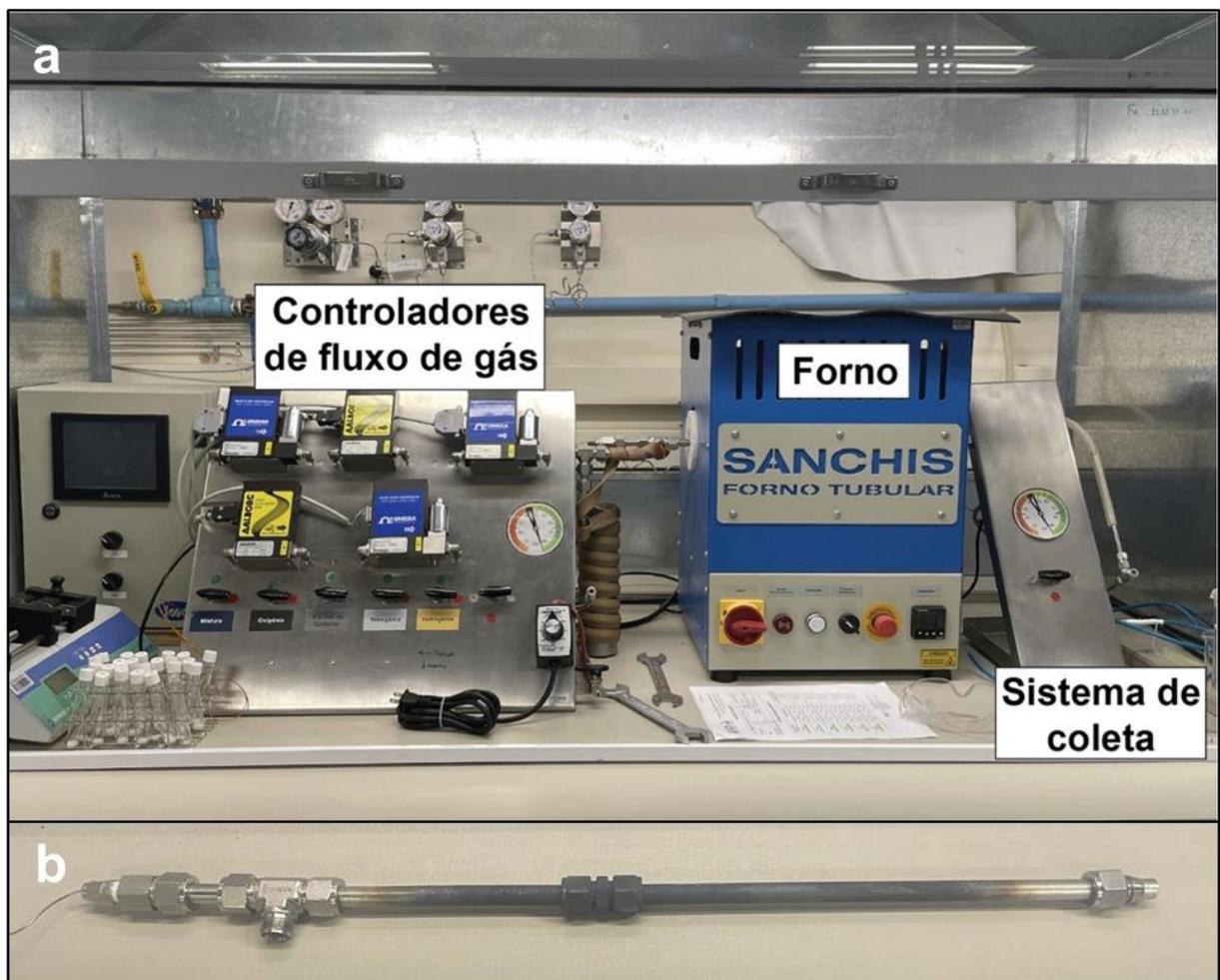


Figura 4.3. Sistema reacional (a) e reator (b) utilizado para os testes catalíticos (PIRES J., 2023).

Após, o leito foi reduzido por 4 horas em temperatura de 500 °C com uma vazão de 20 mL/min de H<sub>2</sub> para garantir a ativação do catalisador *in situ*. Inicialmente, foram testados os suportes catalíticos puros (TNT, MCM-22, X e Y) e os catalisadores com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y), utilizando uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de 15000 mL.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup> de catalisador, visto que esta é a velocidade mais reportada na literatura (KYRIAKOU *et al.*, 2017; RANJBAR *et al.*, 2019; BAHMANPOUR *et al.*, 2020; JIANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2022). Para todos os testes, foi utilizada uma mistura de CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> com razão em volume de 1:1, monitorado por um controlador de vazão digital.

As corridas foram realizadas em um intervalo de temperatura de 450 a 700 °C, com aumentos de 50 em 50 °C, mantendo-se a isoterma por 1 hora a cada nova temperatura (PIRES *et al.*, 2021). Foram coletadas 4 amostras em cada isoterma para análise cromatográfica. A conversão de CO<sub>2</sub> foi calculada de acordo com a Equação 4.1 e a seletividade em CO a partir da Equação 4.2, a partir das concentrações (ppm) de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> (ZHUANG *et al.*, 2019, PIRES J., 2023).

$$\text{Conversão } CO_2 \text{ (\%)} = \frac{c_{CO}}{c_{CO} + c_{CO_2} + c_{CH_4}} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

$$\text{Seletividade } CO \text{ (\%)} = \frac{c_{CO}}{c_{CO} + c_{CH_4}} \times 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

As análises cromatográficas de CO, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram conduzidas em um Equipamento *Shimadzu Gas Chromatograph Model GC-2014*. A análise de CH<sub>4</sub> ocorreu com o uso de detector de ionização de chama (FID), enquanto as análises de CO e CO<sub>2</sub> foram realizadas pelo detector de condutividade térmica (TCD). O cromatógrafo gasoso foi equipado com uma coluna capilar RTX-5 (30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno), duas colunas empacotadas, sendo uma ShinCarbon (2 m de comprimento e 1,0 mm de diâmetro interno) e uma Hayesep Q (1 m de comprimento e 1,0 mm de diâmetro), e gás hélio foi usado como gás de arraste (30 mL/min). A corrida cromatográfica utilizou-se de 100 µL de volume injetado de amostra, no intervalo de temperatura de 40 °C (0 min) a 150 °C (2 min), com taxa de aquecimento de 15 °C/min. A temperatura utilizada no injetor é de 250 °C e os detectores foram mantidos a temperatura de 280 °C.

A quantificação dos compostos CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> foi realizada a partir da curva de calibração construída com diferentes concentrações de padrões (método de padrão externo), conforme apresentado na Figura 4.3.

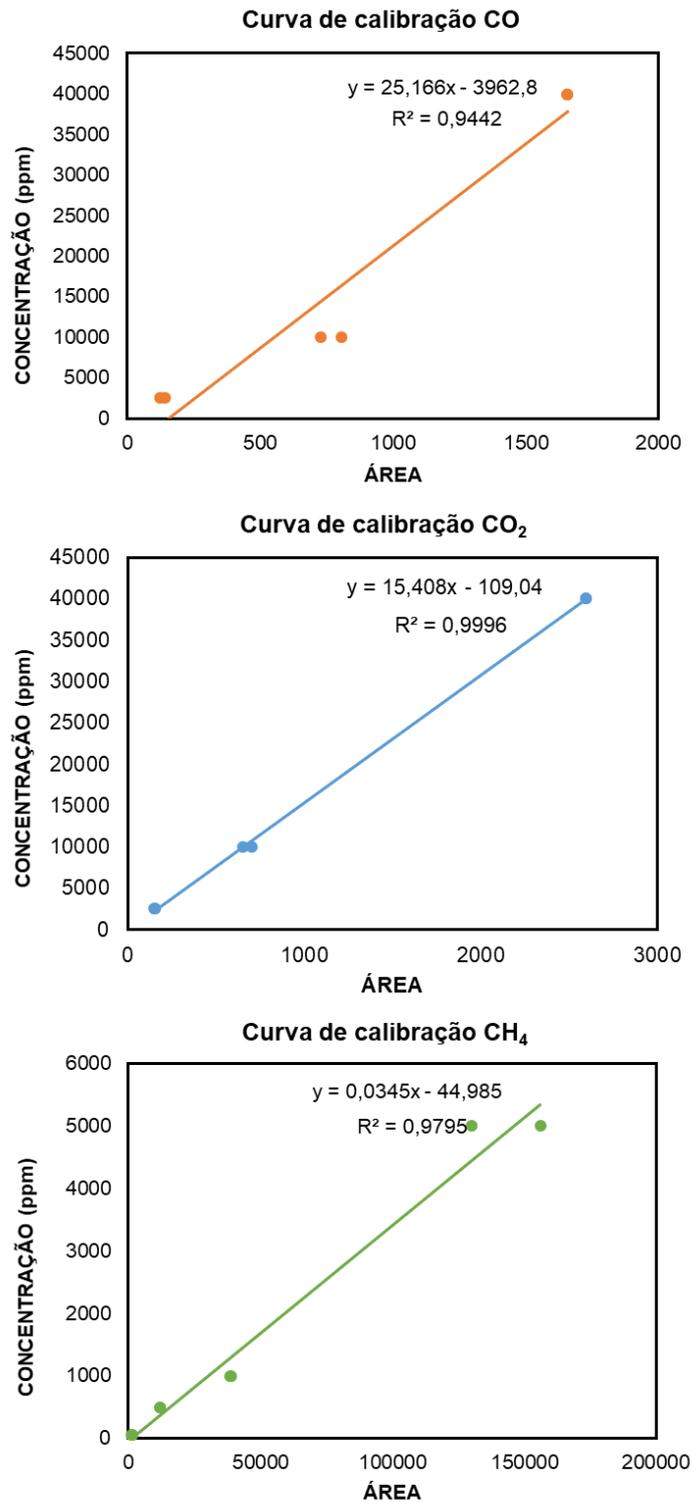


Figura 4.4. Curva de calibração CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados desta tese serão apresentados em três etapas. Na primeira etapa, serão expostos os resultados da síntese e caracterização dos suportes catalíticos (TNT, MCM-22, X e Y), bem como dos catalisadores resultantes da troca iônica do metal (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y). Na segunda etapa, serão apresentados os resultados dos testes catalíticos, incluindo a conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para CO na reação RWGS. Por fim, a terceira etapa abordará a caracterização dos catalisadores após a reação RWGS e a análise da estabilidade do catalisador com melhor desempenho, garantindo a confiabilidade dos resultados.

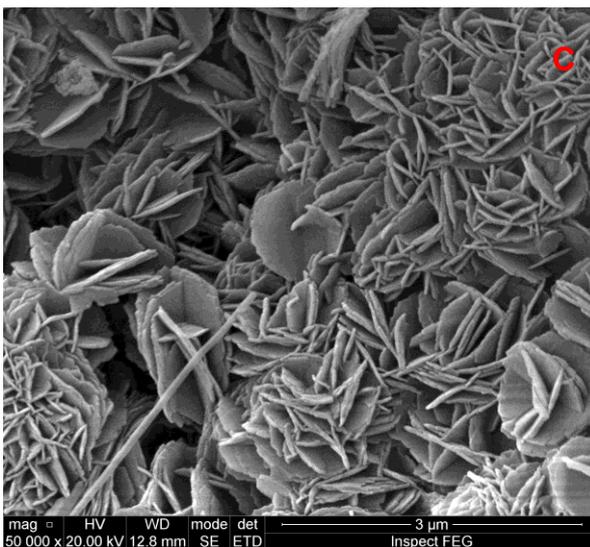
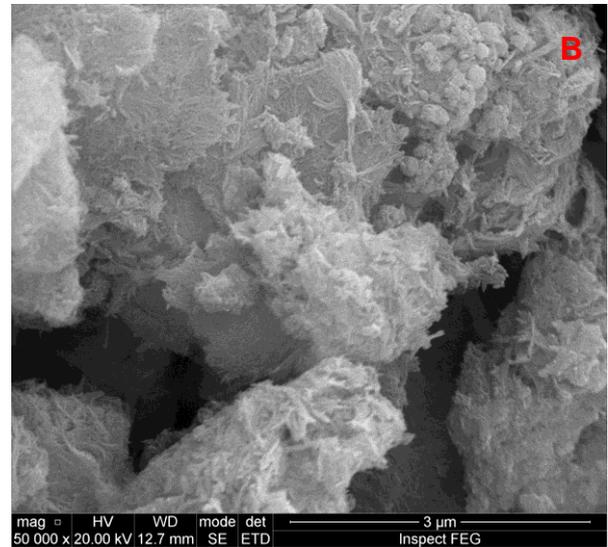
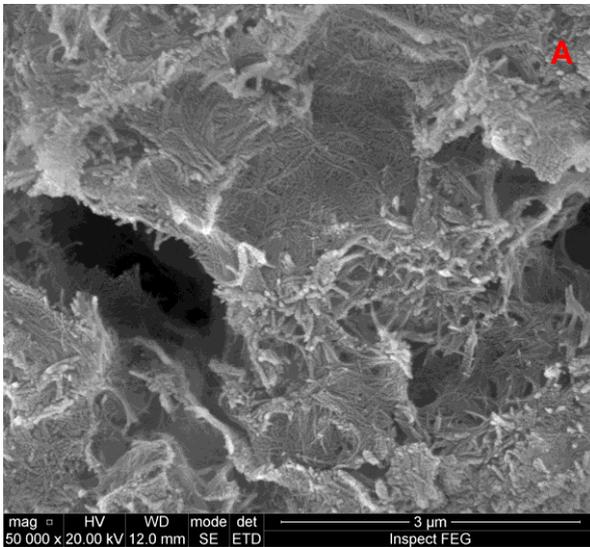
### 5.1. Caracterização dos catalisadores antes da RWGS

#### 5.1.1. Microscopia eletrônica de varredura – MEV

Os nanotubos de titanato (TNT), sintetizados pelo método hidrotérmico, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A micrografia apresentada na Figura 5.1a revela filamentos alongados e aglomerados, cuja morfologia se assemelha às descritas por LIMA *et al.* (2017) e CUNHA, L. (2023). No caso do catalisador Cu-TNT (Figura 5.1b), observa-se a preservação da estrutura tubular dos filamentos, indicando que a impregnação com cobre não alterou significativamente as características morfológicas do suporte, conforme também relatado por WANG *et al.* (2018).

As zeólitas sintetizadas foram igualmente caracterizadas por MEV, evidenciando suas configurações morfológicas. A zeólita MCM-22 (Figura 5.1c) apresenta partículas em camadas de tamanhos variados, além de estruturas fibrosas de aspecto lamelar ou discoide, resultado da organização em folhas finas empilhadas. Essa característica estrutural influencia suas propriedades catalíticas e texturais, em conformidade com as observações de GOMES J. (2021). O catalisador Cu-MCM (Figura 5.1d) mantém a disposição das camadas lamelares empilhadas, demonstrando que a presença do cobre não afetou a morfologia original do suporte.

A zeólita X (Figura 5.1e) exibe predominantemente partículas cúbicas e piramidais, em concordância com os resultados de SOUSA *et al.* (2020). Por sua vez, a zeólita do tipo Y (Figura 5.1g) apresenta morfologia poliédrica regular, similar às descritas por YASSUE-CORDEIRO *et al.* (2014) e NESVES (2023). As micrografias das zeólitas faujasitas com cobre (Cu-X e Cu-Y) confirmam a manutenção da estrutura original. A zeólita Cu-X (Figura 5.1f) preserva o formato cúbico e piramidal, enquanto a Cu-Y (Figura 5.1h) mantém a morfologia poliédrica, indicando que a impregnação com cobre não promoveu alterações morfológicas significativas.



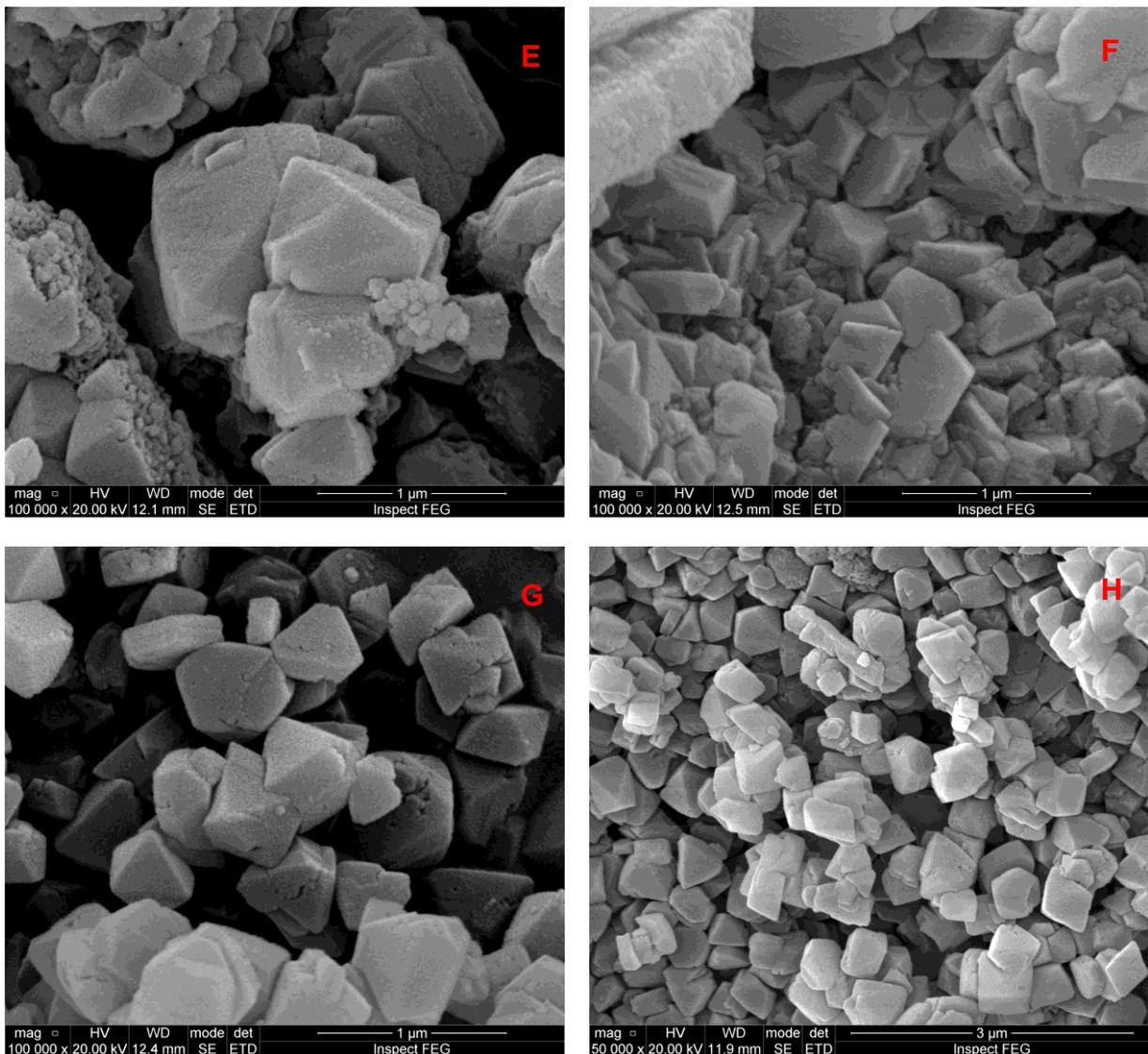


Figura 5.1. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h).

### 5.1.2. Microscopia de Transmissão Eletrônica e Espectroscopia de Energia Dispersiva – MET / EDS

O TNT sintetizado foi analisado por MET a fim de comprovar a formação de tubos por meio da presença da cavidade interna, bem como verificar a existência ou não das paredes internas. Desta forma, a Figura 5.2a apresenta as micrografias obtidas para o TNT puro, bem como para o catalisador Cu-TNT. Pode-se observar que o uso do método clássico de impregnação gerou uma distribuição homogênea de partículas metálicas (indicado pelas setas vermelhas na Figura 5.2b), similar ao que já foi observado por PIRES J., (2023). Além disso, a partir das micrografias, observa-se a forma tubular definida dos nanotubos, bem como a formação das

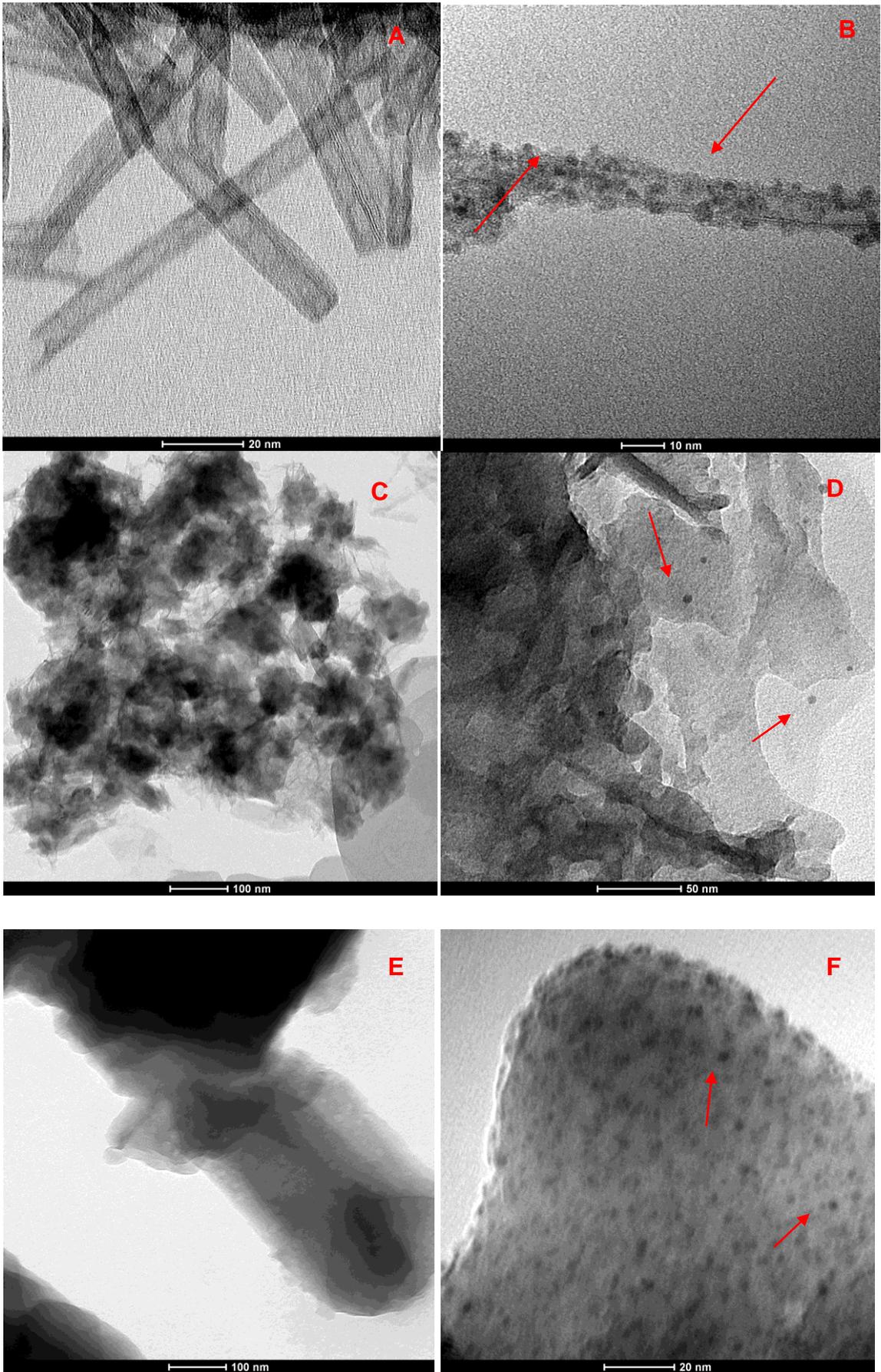
paredes internas formadas por múltiplas camadas pelas folhas de titanato. Conforme já relatado por outros autores, os TNT apresentam extremidades abertas ou fechadas. De acordo com diversos trabalhos da literatura o diâmetro externo e interno de aproximadamente  $9,2 \pm 0,6$  nm e  $4,0 \pm 0,4$  nm (TSAI *et al.*, 2013; CAMPOSECO *et al.*, 2016; SIM *et al.*, 2016; MONTEIRO *et al.*, 2020). O processo hidrotérmico alcalino realizado com  $\text{TiO}_2$  produz nanotubos com pequeno diâmetro interno na faixa de 3–10 nm, enquanto o externo é de cerca de 6–12 nm e os tubos possuem de fato um comprimento típico de várias centenas de nanômetro (CARVALHO *et al.*, 2017; JOSHI *et al.*, 2018; BOUAYED *et al.*, 2021).

A zeólita MCM-22 foi analisada por MET para comprovar a formação de estruturas características. Desta forma, a Figura 5.2c apresenta as micrografias obtidas para o suporte MCM-22 pura, bem como para o catalisador Cu-MCM na Figura 5.2d. Pode-se observar que o uso do método clássico de impregnação gerou uma baixa distribuição de partículas metálicas (indicado pelas setas vermelhas na Figura 5.2d) sobre a superfície da zeólita, similar ao que já foi observado por LIMA, G. (2021). A zeólita MCM-22 conforme a literatura apresenta poros estruturais com diâmetros característicos, aproximadamente  $7,1 \pm 0,3$  Å para os microporos e cavidades supermicroporosas com cerca de  $18,0 \pm 0,5$  Å, conforme já foi relatado por outros autores (LIMA *et al.*, 2021; SCHWANKE *et al.*, 2018; GOMES, J., 2021). De acordo com diversos trabalhos da literatura, o processo de síntese hidrotérmica para a formação da MCM-22 resulta em uma estrutura lamelar inicial, que, após calcinação, origina um material com uma rede de poros bidimensionais interconectados, típicos dessa zeólita (FREIRE *et al.*, 2015; CAVALCANTI, R. K., 2021; ROSSI, M., 2021).

Quanto à zeólita X sintetizada, foi analisada para verificar a formação das estruturas características, como os cristais aglomerados e poros típicas associadas a topologia faujasita (FAU). Na Figura 5.2e, estão apresentadas as micrografias obtidas para a zeólita X pura, assim como para a versão modificada com íon metálico de cobre, Cu-X. Pode-se observar que o método clássico de impregnação resultou em uma distribuição homogênea das partículas metálica (destacada pelas setas vermelhas na Figura 5.2f na superfície do suporte catalítico. Esse padrão é consistente com os resultados reportados por PATIÑO, A. C. (2021). Conforme

literatura a zeólita X apresenta poros estruturais com diâmetros característicos, sendo aproximadamente 7,4 Å para os poros microporosos e supercavidades com cerca de 12 a 13 Å de diâmetro interno, conforme já foi relatado por diversos autores (SOUSA *et al.*, 2020; PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2022). De acordo com vários estudos da literatura, o processo de síntese hidrotérmica para a formação da zeólita X resulta em uma estrutura cristalina tridimensional altamente ordenada, composta por cavidades conectadas por janelas uniformes, que caracterizam o sistema poroso tridimensional típico desse material (PATIÑO, A. C., 2021; PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2022).

As zeólitas Y sintetizados também foram analisados por MET para verificar a formação das estruturas características similares as zeólitas X. Na Figura 5.2g, estão apresentadas as micrografias obtidas para a zeólita Y pura, assim como para a versão modificada com íon metálico de cobre, Cu-Y na Figura 5.2h. Nas micrografias, é possível observar que o método clássico de impregnação resultou em uma distribuição homogênea das partículas metálicas (destacadas pelas setas vermelhas nas imagens) na superfície do suporte catalítico. Esse padrão é consistente com os resultados reportados por SALCEDO, F. V. (2024). As zeólitas Y conforme a literatura apresentam poros estruturais com diâmetros característicos, sendo aproximadamente 7,4 Å para os poros microporosos e supercavidades com cerca de 12 a 13 Å de diâmetro interno, conforme já foi relatado por diversos autores (JUNIOR *et al.*, 2015; SOUSA *et al.*, 2020). De acordo com estudos da literatura, o processo de síntese hidrotérmica para a formação da zeólita Y resulta em uma estrutura cristalina tridimensional altamente ordenada, composta por cavidades conectadas por janelas uniformes, que caracterizam o sistema poroso tridimensional típico desse material (SANTASNACHOK *et al.*, 2015; SOUZA, J., 2022).



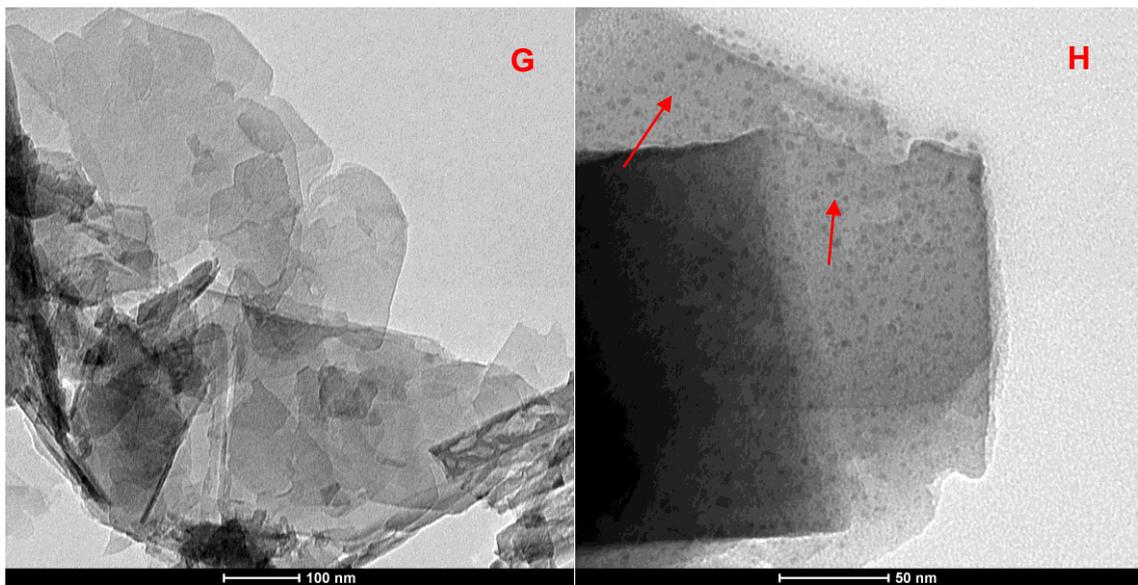


Figura 5.2. Micrografias obtidas por MET dos TNT (a), Cu-TNT(b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h).

Os resultados de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) confirmam a incorporação do cobre nos diferentes suportes catalíticos e pode ser verificado no Anexo A, evidenciando o sucesso do processo de troca iônica. Na análise do Cu-TNT, observa-se a ausência do sinal referente ao  $\text{Na}^+$ , indicando que a substituição foi eficiente, além da presença clara dos sinais de Cu. Para o Cu-MCM, os sinais de Cu também estão presentes, embora em menor extensão quando comparados à troca iônica do cobre no TNT, sugerindo uma troca iônica menos expressiva. Já nos catalisadores Cu-X e Cu-Y, os espectros de EDS confirmam a presença do cobre, evidenciando que a impregnação foi bem-sucedida para ambas as zeólitas. Esses resultados demonstram a viabilidade do processo de modificação dos suportes, influenciando diretamente o desempenho catalítico dos materiais.

### 5.1.3. Microscopia de Força Atômica – MFA

A caracterização dos nanotubos de titanato (TNT) por microscopia de força atômica (AFM) permitiu a obtenção de imagens tridimensionais detalhadas de sua topografia superficial. Como ilustrado na Figura 5.3a, observa-se a presença de filamentos alongados e aglomerados, com diâmetro médio de aproximadamente 10 nm, corroborando as descrições de CUNHA, L., (2023). A análise revelou uma

superfície ondulada, característica da estrutura tubular dos nanotubos, além de variações sutis na rugosidade, associadas à organização dos filamentos.

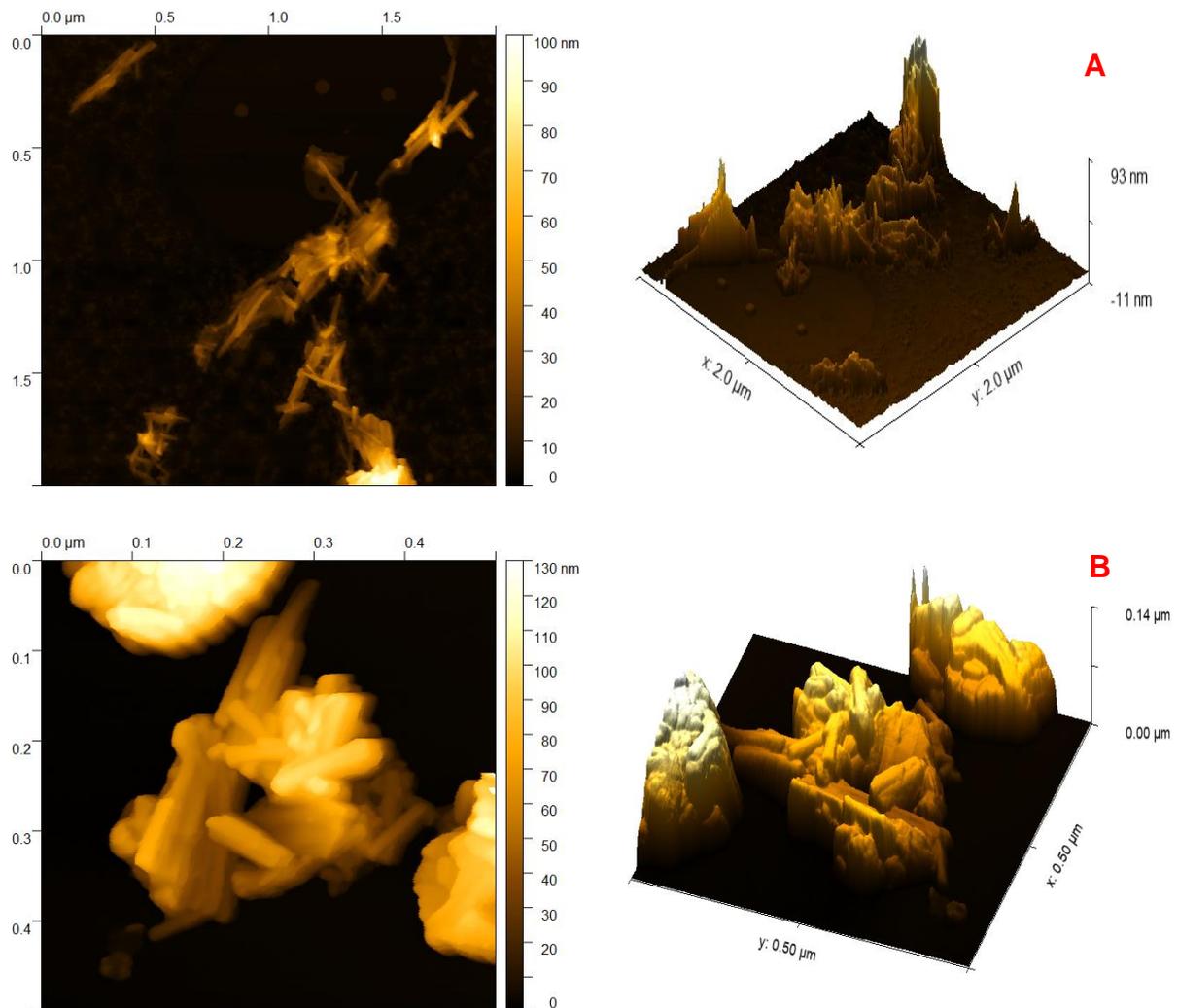
No caso do catalisador Cu-TNT, a micrografia evidencia a preservação da estrutura tubular e dos aglomerados, indicando que a incorporação do metal não alterou significativamente a morfologia do material, conforme a Figura 5.3b. A imagem tridimensional obtida por AFM (Figura 5.3b) confirma essa estabilidade estrutural, demonstrando que a deposição de cobre ocorreu sem comprometer a integridade da nanoestrutura original, em conformidade com os achados de WANG *et al.* (2018).

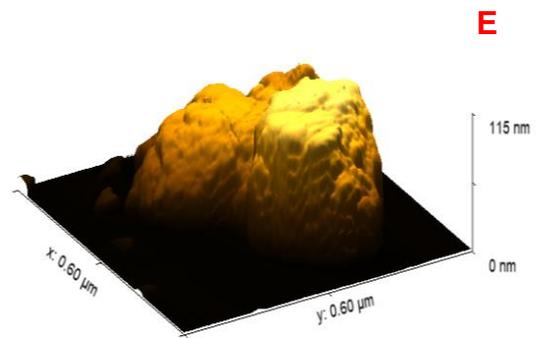
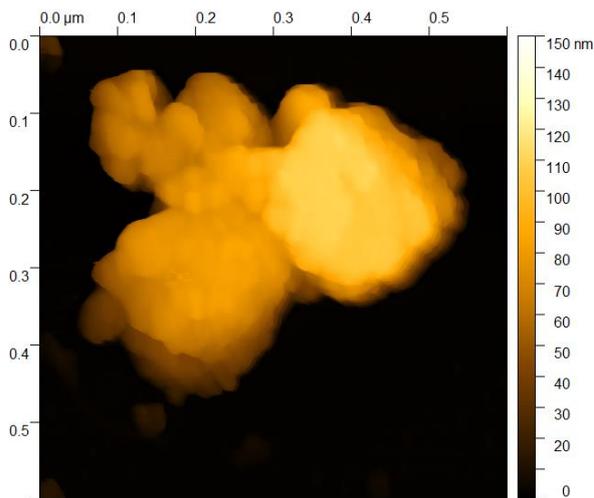
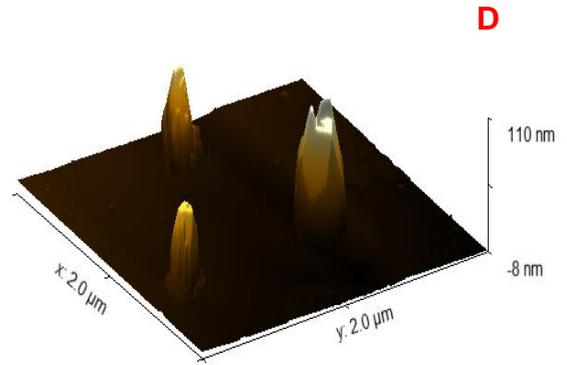
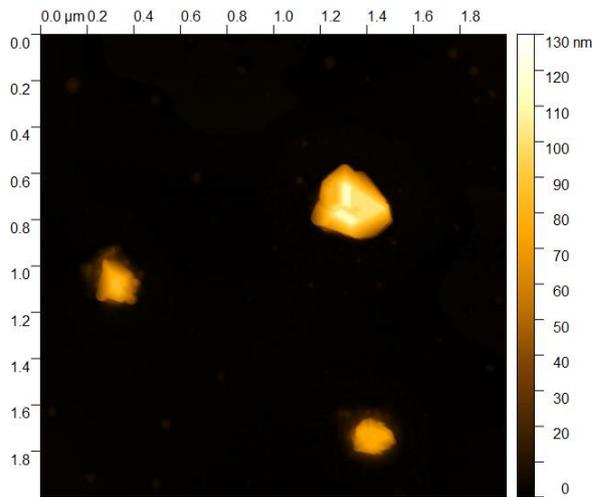
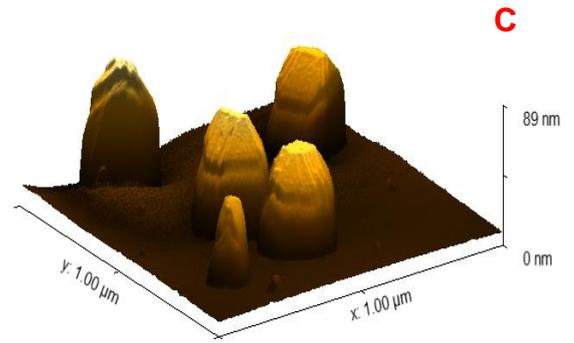
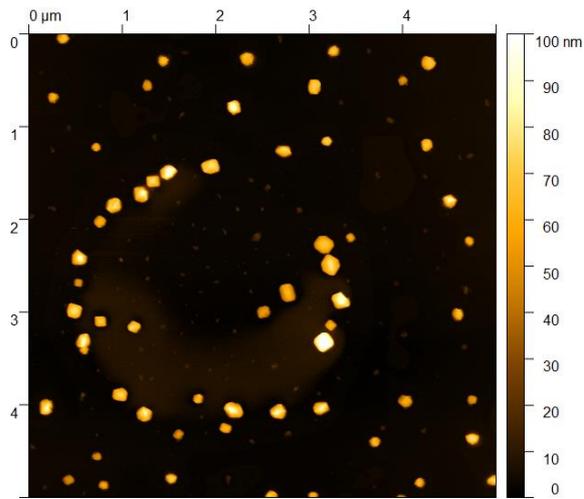
A análise das zeólitas MCM-22, X e Y também foi realizada por AFM. No caso da MCM-22 (Figura 5.3c), as micrografias revelaram estruturas esféricas compostas pelo empilhamento de placas cristalinas, com diâmetro médio de aproximadamente 9  $\mu\text{m}$ , conforme descrito por RODRIGUES *et al.* (2015). A imagem tridimensional destacou a textura superficial dessas placas, evidenciando variações na rugosidade e na organização das camadas. A impregnação com cobre (Cu-MCM), apresentada na Figura 5.3d, não alterou a morfologia original da zeólita, que manteve sua estrutura esférica e arranjo lamelar característico, corroborando estudos prévios sobre a estabilidade morfológica desse material após modificações químicas.

A caracterização da zeólita X (Figura 5.3e) revelou a formação de estruturas cúbicas, com dimensões variando entre 3 e 7  $\mu\text{m}$ , em conformidade com IZIDORO, J., (2013) e RODRIGUES *et al.* (2021). As imagens tridimensionais evidenciaram uma superfície bem definida, além de pequenas variações na rugosidade, possivelmente relacionadas à organização dos cristais. A análise do catalisador Cu-X demonstrou que a impregnação com cobre não causou alterações significativas na morfologia original. Como ilustrado (Figura 5.3f), a estrutura cúbica foi preservada, sem comprometimento da integridade cristalina da zeólita, em concordância com os achados de NASANJARGAL *et al.* (2021).

A zeólita Y (Figura 5.3g) apresentou superfícies predominantemente cúbicas, com cristais variando entre 2 e 5  $\mu\text{m}$ , assim como os estudos de BOTOLATTO, L., (2019) e SILVA, F., (2022). A análise tridimensional revelou a uniformidade das partículas e a presença de facetas bem definidas, refletindo a organização estrutural

do material. Para o catalisador Cu-Y, as imagens de AFM confirmaram a preservação da morfologia original após a impregnação metálica. Como ilustrado na Figura 5.3h, a deposição de cobre não comprometeu a integridade estrutural da zeólita, reforçando sua estabilidade morfológica, conforme reportado por VASCONCELOS *et al.* (2023).





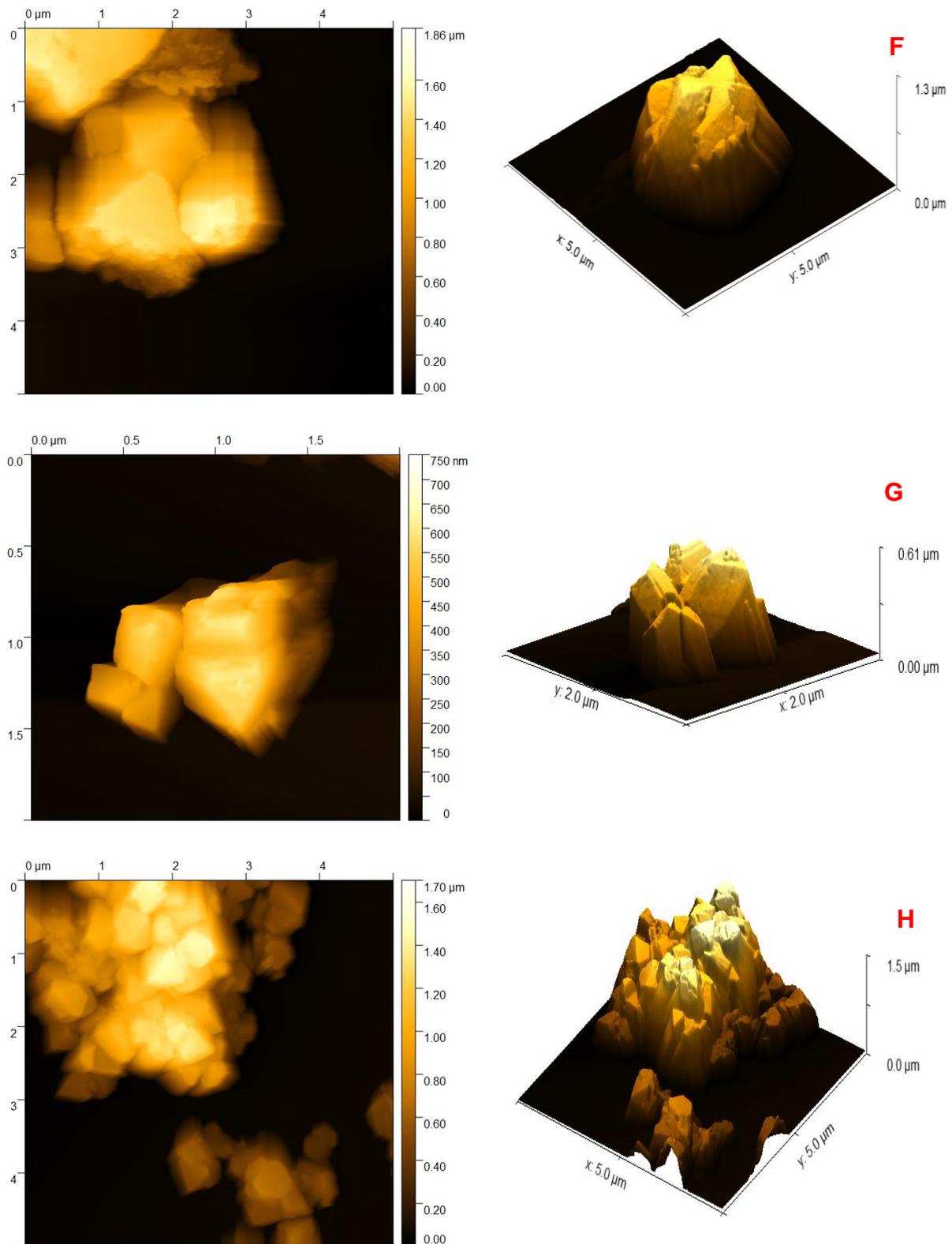
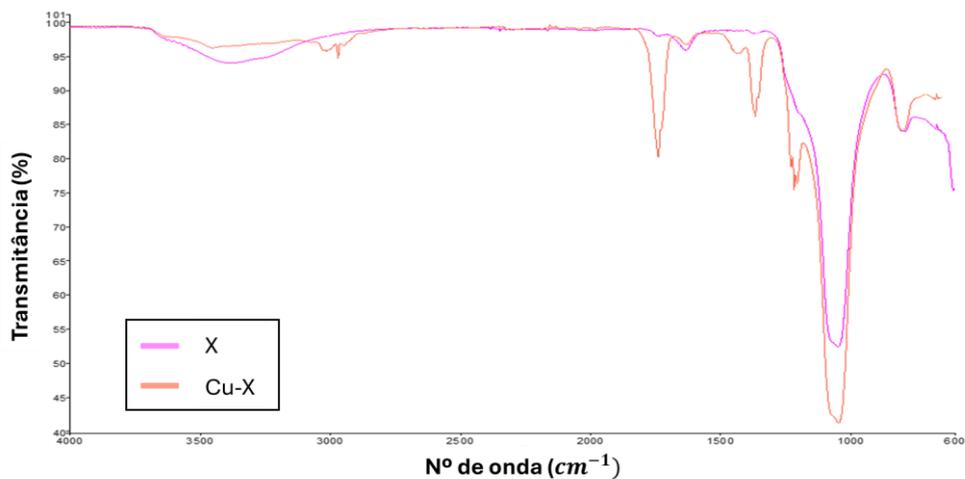
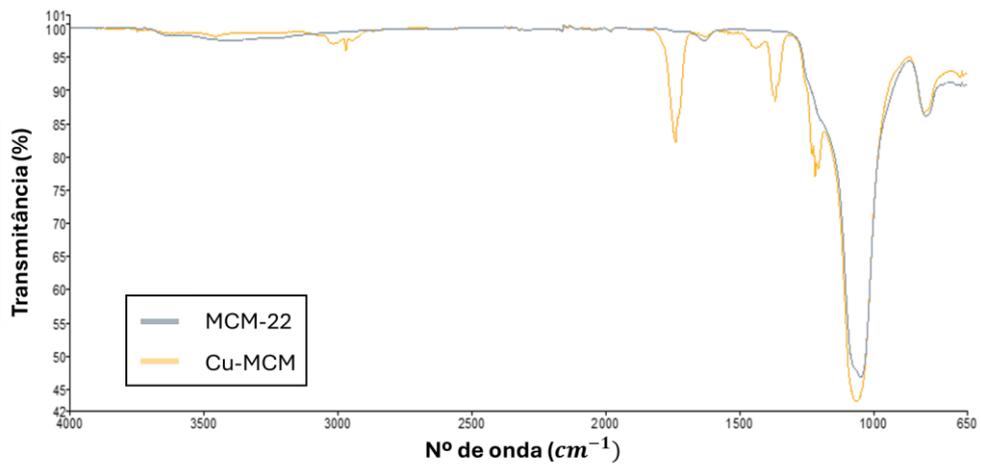
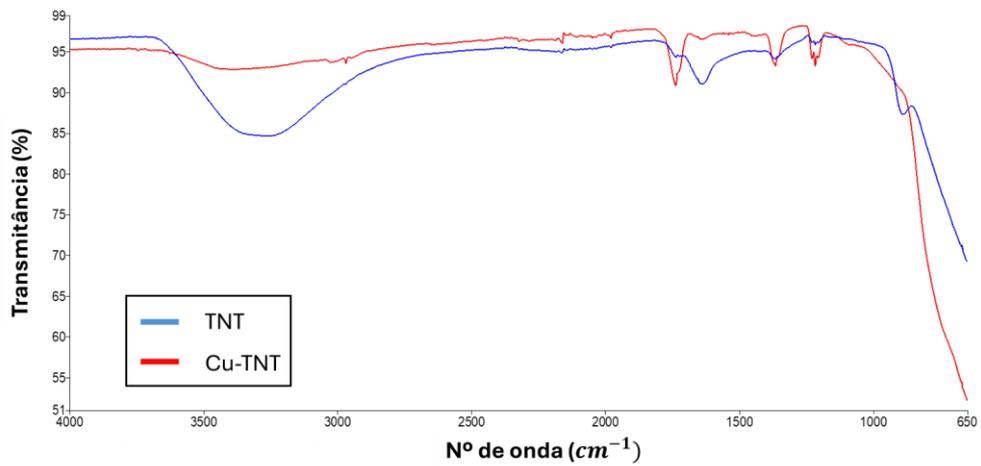


Figura 5.3. Micrografias obtidas por AFM dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h).

#### 5.1.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os suportes e os catalisadores foram analisados pela técnica de FTIR (Figura 5.4) a fim de determinar os grupos funcionais presentes na estrutura destes materiais.



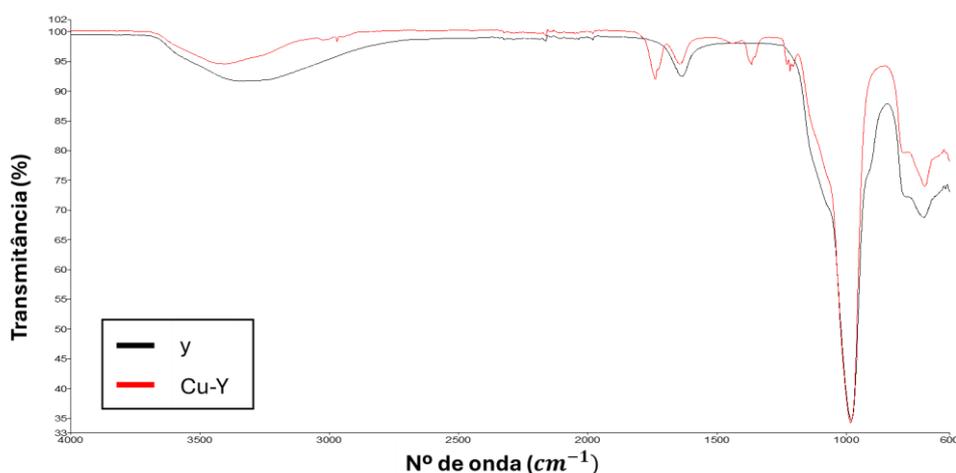


Figura 5.4. Resultados de FTIR para os suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e catalisadores impregnado com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).

A análise do espectro FTIR dos TNTs (Figura 5.4a), apresenta uma banda localizada entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  que se refere ao modo vibracional de estiramento dos grupos hidroxila superficiais oriundo da ligação Ti-OH, e outra banda em 1645  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a deformação angular da molécula de água presente na estrutura e 885  $\text{cm}^{-1}$  ao estiramento da ligação Ti-O-Ti envolvendo átomos de oxigênio coordenados com os íons  $\text{Na}^+$  (WANG *et al.*, 2013; RADWAN *et al.*, 2024; SABRI *et al.*, 2023). A banda próxima de 900  $\text{cm}^{-1}$  que aparece no espectro do TNT puro não está presente no espectro do Cu-TNT indicando uma troca dos cátions Na pelo Cu. Este resultado corrobora o resultado obtido por EDS. A banda do Ti-OH (3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) sofre uma diminuição podendo estar *relacionada* a interação Ti-O-Cu gerada quando a troca é feita indicando não apenas uma troca iônica, mas o ancoramento dos metais na superfície dos nanotubos (MONTEIRO *et al.*, 2016).

A análise dos espectros FTIR dos suportes MCM-22, X e Y e de seus respectivos catalisadores Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y, apresentados nas Figuras 5.4b,c,d, revela bandas características associadas à estrutura dessas zeólitas. Em todas as amostras, são observadas bandas entre 1000 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  e em 800  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do tetraedro  $\text{SiO}_4$ .

Nos catalisadores contendo cobre (Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y), além dessas bandas estruturais, surgem absorções adicionais associadas à presença do  $\text{Cu}^{2+}$  e à impregnação do grupo nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). A banda em aproximadamente 1400  $\text{cm}^{-1}$  é

atribuída à coordenação do  $\text{Cu}^{2+}$ , enquanto as bandas em  $1360$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas às deformações simétricas e assimétricas do nitrato. Esses achados estão de acordo com os estudos de SCHMITZ, T., (2019), ALVES (2022), GUAYA (2022).

#### 5.1.5. Difração de Raios – X - DRX

Os suportes e os catalisadores foram analisados pela técnica de DRX (Figura 5.5) a fim de determinar a estrutura cristalina destes materiais.

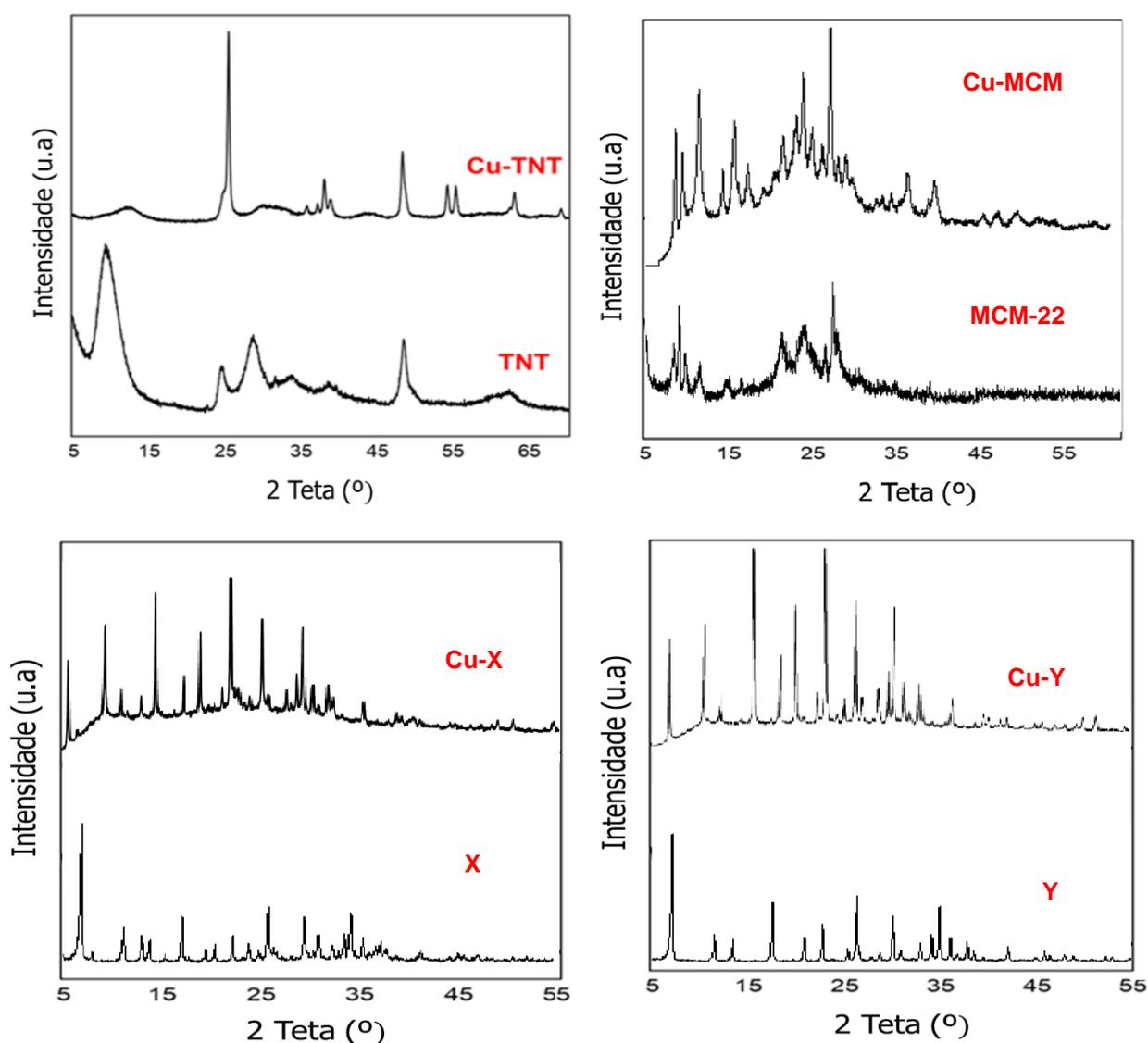


Figura 5.5. Resultados de DRX para os suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e catalisadores com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).

O suporte TNT e o catalisador Cu-TNT exibem picos de difração característicos para estruturas lamelares de titanato em  $2\theta = 10^\circ, 24^\circ, 29^\circ, 48^\circ$  e  $62^\circ$ . O pico em  $2\theta = 10^\circ$  é referente à distância interlamelar da estrutura (MONTEIRO *et al.*, 2019; PIRES, J., 2023). Os catalisadores analisados mostram os principais picos de difração que são típicos do suporte (TNT). O catalisador Cu-TNT apresentou pequenos picos entre  $35$  e  $40^\circ$  atribuídos à fase CuO (MONTEIRO *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2022).

Conforme a análise, observa-se a confirmação da presença dos picos característicos da estrutura lamelar precursora MCM-22, incluindo o pico em  $2\theta = 8^\circ$ , típico da topologia MWW, conforme descrito por FREIRE *et al.* (2015) e GOMES, J., (2021). Além disso, na mesma estrutura, identifica-se o surgimento de um halo na faixa de  $2\theta = (20-30)^\circ$ , indicando uma região amorfa com baixa cristalinidade. Tal característica está associada à distribuição limitada dos íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , conforme discutido por CAVALCANTI, R. (2021). No caso do catalisador MCM-22 impregnado com cobre, além dos picos mencionados, observa-se a presença de pequenos picos adicionais entre  $2\theta = 30^\circ$  e  $38^\circ$ , atribuídos à fase de óxido de cobre (CuO). Esses resultados confirmam a incorporação do metal na estrutura da zeólita. Os dados obtidos neste estudo, quando comparados aos resultados reportados por SCHWANKE *et al.* (2018) e LIMA *et al.* (2021), confirmam a formação do material precursor MCM-22.

A análise de DRX confirmou a presença dos picos característicos da estrutura cristalina das zeólitas X e Y, ambas pertencentes à topologia FAU, com reflexões intensas nas faixas de  $2\theta = (6-8)^\circ$  e  $(20-25)^\circ$ , conforme descrito por SOUSA *et al.* (2020) e corroborado por GUAYA *et al.* (2022). A cristalinidade dessas estruturas é evidenciada pela nitidez e intensidade dos picos, resultantes da organização ordenada dos íons  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  na rede tetraédrica (PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2022; NEVES, T., 2023). Nos catalisadores Cu-X e Cu-Y, observam-se picos adicionais na faixa de  $2\theta = (30-38)^\circ$ , atribuídos à formação de óxido de cobre (CuO), confirmando a impregnação do metal e sua interação com os sítios ativos da estrutura cristalina. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores, como os de PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.* (2022), MADHU *et al.* (2024) e NEVES, T. (2023), reforçando a formação e estabilidade dos materiais precursores.

### 5.1.6. Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama – FAAS

Os catalisadores Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y foram analisados por FAAS, a fim de determinar o percentual de metal impregnado em cada suporte (Tabela 5.1).

Tabela 5.1. Percentuais de cobre impregnado nos suportes TNT, MCM-22, X e Y.

Catalisador	Média (%)	SD (%)	RSD (%)
Cu-TNT	14,62	0,532	2,7
Cu-MCM	2,96	0,015	1,6
Cu-X	14,50	0,437	3,0
Cu-Y	10,83	0,648	6

Com base no fato de que, pelo procedimento usado para a ancoragem direta de cobre nos diferentes suportes, previa-se um valor de 10% Cu, os valores descritos na tabela 5.1 indicam que o método usado propiciou efetivamente a impregnação de cobre nos suportes TNT e zeólitas X e Y próximo ao valor esperado. Entretanto, isso não foi verificado na zeólita MCM-22, onde o percentual de Cu foi bem menor.

A menor quantidade de cobre impregnada na zeólita MCM-22 pode ser atribuída a alguns fatores como a proporção de Si/Al = 25. A limitação da capacidade de troca catiônica da zeólita, especialmente em condições em que o pH não está otimizado. Além disso, o método de impregnação pode influenciar na distribuição do metal, resultando em formação de aglomerados de óxidos de cobre ou baixa interação com a estrutura zeolítica. A saturação dos microporos ou o bloqueio dos poros também impactam negativamente na incorporação do metal, sendo mais crítico em materiais de menor mesoporosidade. Por fim, as condições usadas no processo de impregnação, como temperatura de calcinação e tempo de agitação, desempenham papel fundamental, já que condições inadequadas podem precipitar o cobre. (SOUZA *et al.*, 2017; MAFFI, G., 2022).

### 5.1.7. Isotermas de adsorção – dessorção de N<sub>2</sub>

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para os suportes catalíticos estudados (TNT, MCM-22, X e Y) e para os catalisadores (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y) são apresentadas na Figura 5.6. A partir da aplicação do modelo de BET é possível obter os valores de área superficial específica

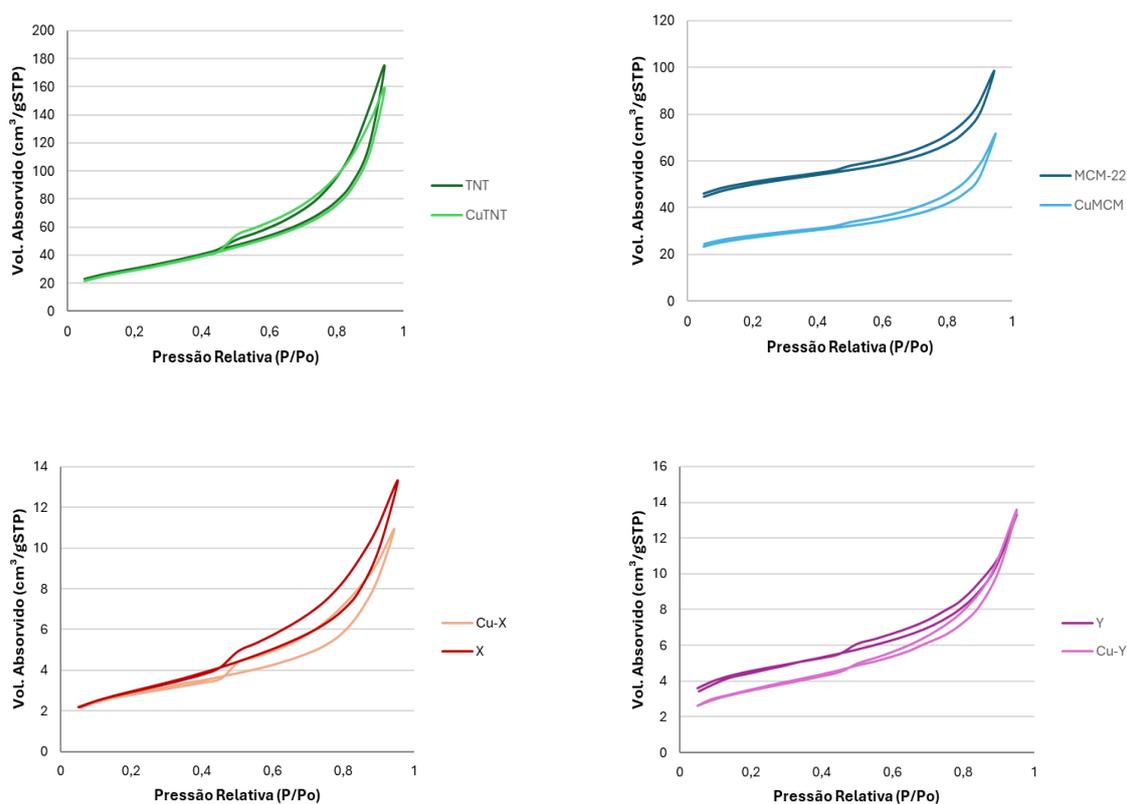


Figura 5.6. Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> para os catalisadores puro e os catalisadores impregnados com Cobre.

As isotermas obtidas para os suportes, bem como para os catalisadores indicam que esses materiais são mesoporosos, visto que correspondem às isotermas do tipo IV de acordo com a literatura (SOUSA *et al.*, 2020; MONTEIRO *et al.*, 2020; SALEH T., 2021; CAVALCANTI R. K., 2021). Este tipo de isoterma apresenta o ciclo de histerese, onde é observada alta pressão relativa entre 0,6 e 1,0. Além disso, a forma das isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, bem como seus ciclos de histerese, são semelhantes aos resultados publicados anteriormente para esses suportes catalíticos (MARTÍNEZ-KLIMOV *et al.*, 2019; SALEH *et al.*, 2021; PIRES, J., 2023; ZHANG *et al.*, 2022; MADHU *et al.*, 2022). De acordo com a

classificação IUPAC, este ciclo de histerese pode ser atribuído como uma combinação dos tipos H1 e H3. A histerese do tipo H1 refere-se a materiais mesoporosos com uma faixa estreita de poros cilíndricos uniformes; enquanto o tipo H3 é característico de sólidos que consistem em agregados não rígidos ou aglomerados de partículas em forma de placa dando origem a uma ampla gama de poros em forma de fenda de tamanho não uniforme (SALEH *et al.*, 2021; PIRES, J., 2023; SOUSA *et al.*, 2020; MADHU *et al.*, 2022).

Os valores de área superficial específica para o suporte catalíticos puros e para os catalisadores com cobre, estão dispostas na Tabela 5.2. Além disso, conforme pode ser observado, há uma diminuição da área superficial específica nos catalisadores decorados com o metal cobre em relação ao suporte puro. Este comportamento é esperado, visto que está relacionada à dispersão do metal no interior e na superfície dos suportes, conforme também já foi observado em outros trabalhos da literatura (SALEH *et al.*, 2021; SHANMUGARAJ *et al.*, 2022; BRUZIQUESI, C. G., 2023; PÉREZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2022; MADHU *et al.*, 2022).

Tabela 5.2. Valores de área superficial dos suportes catalíticos puro e catalisadores decorado com metal

Catalisador	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
TNT	126,25
Cu-TNT	91,83
MCM-22	164,52
Cu-MCM	110,04
X	144,16
Cu-X	103,16
Y	155,54
Cu-Y	123,48

#### 5.1.8. Análise Termogravimétrica – TGA

A Figura 5.7 apresenta as análises termogravimétricas para os suportes estudados (TNT, MCM-22, X e Y) e para os catalisadores com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).

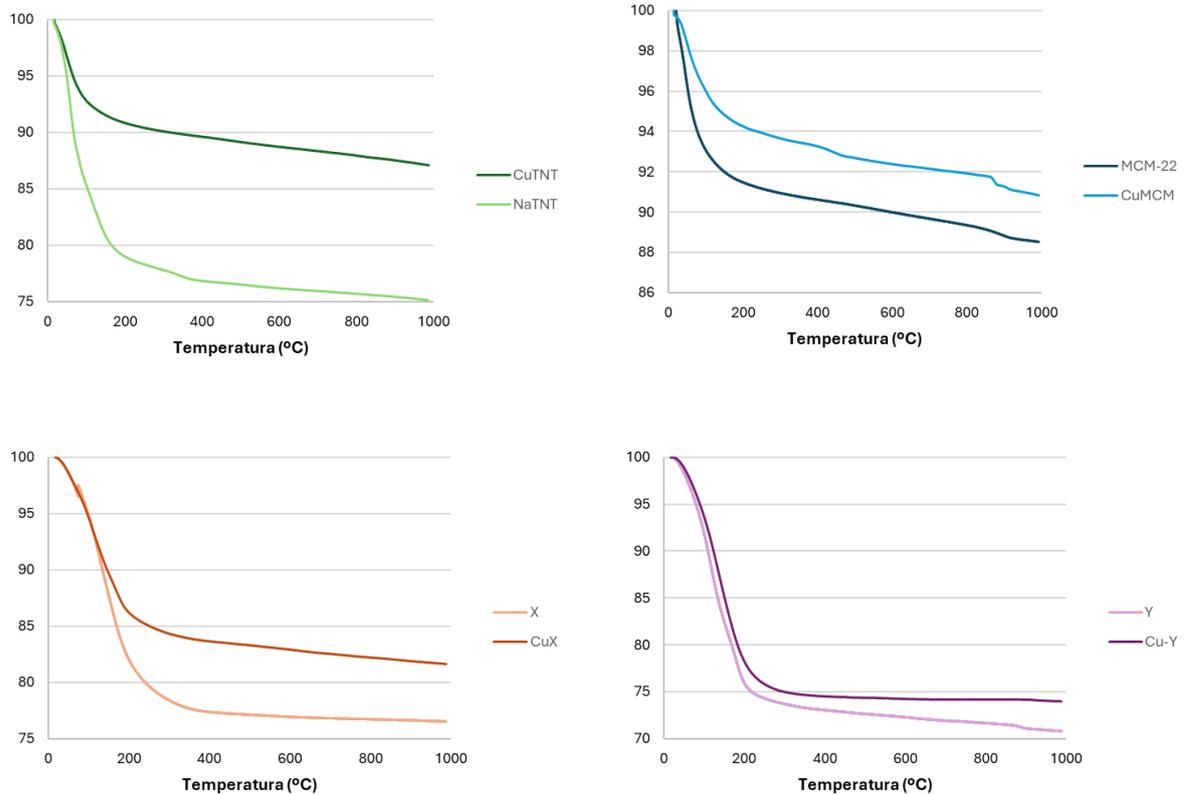


Figura 5.7. Curvas termogravimétricas dos suportes e catalisadores de cobre.

O processo de degradação térmica dos nanotubos de titanato (TNT) e de cobre (Cu-TNT) ocorre até a temperatura de 200°C, sendo referente à eliminação da água molecular presente na estrutura (IANI, I., 2021). A zeólita MCM-22 e o catalisador Cu-MCM apresentaram comportamento semelhante, em um primeiro momento de degradação térmica até 150°C, correspondente à remoção da água adsorvida em sua estrutura porosa, e posteriormente segue um em caimento entre 140 e 300°C, relacionada à combustão de moléculas de HMI presentes nas semicavidades e canais sinusoidais da zeólita (GOMES, J.,2021). Na faixa de 800°C houve mais uma etapa característica referente a combustão de moléculas de HMI com forte interação e desidroxilação de grupos silanóis presente na superfície da estrutura do material (GOMES, J., 2021).

As zeólitas faujasitas (X e Y) demonstraram um padrão de degradação. Para a zeólita X, tem degração até 230°C referente à remoção da água adsorvida e da água molecular e possíveis alterações estruturais iniciais. No caso da zeólita Y, ocorreu no mesmo intervalo de até 230°C indicando um comportamento térmico ligeiramente distinto. Os catalisadores de cobre (Cu-X e Cu-Y) mantiveram essas

faixas de degradação, sugerindo que a modificação não alterou o processo de degradação térmica com a remoção da água (SOUZA, G., 2023; MÜHLEN, C., 2023).

A impregnação pelo cobre resultou em uma redução da porcentagem de perda de massa nas duas etapas combinadas para todos os catalisadores avaliados. Os valores observados foram de 24% para o TNT, 13% para o Cu-TNT, 11% para a zeólita MCM-22, 9% para o Cu-MCM, 24% para a zeólita X, 17% para a Cu-X, 28% para a zeólita Y e 24% para a Cu-Y. Esses resultados evidenciam a influência do cobre na degradação térmica dos suportes, impactando diretamente o comportamento de degradação do catalisador (GOMES, J., 2021; IANI, I., 2021; MÜHLEN, C., 2023).

## 5.2. Desempenho dos Catalisadores na Reação RWGS

Nesta etapa deste estudo, foi realizada a avaliação desses catalisadores na reação RWGS, na seguinte condição reacional:  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  1:1, GHSV  $15000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$  de catalisador e 0,2 g de catalisador. O Anexo B mostra os valores brutos da conversão de  $\text{CO}_2$ , seletividade de CO e seletividade de  $\text{CH}_4$  para os suportes e catalisadores estudados na RWGS.

A Figura 5.8 ilustra os valores de conversão de  $\text{CO}_2$  e seletividade em CO para o suporte TNT e para os nanotubos de titanato modificados com 10% de Cobre, sendo o catalisador nomeado Cu-TNT.

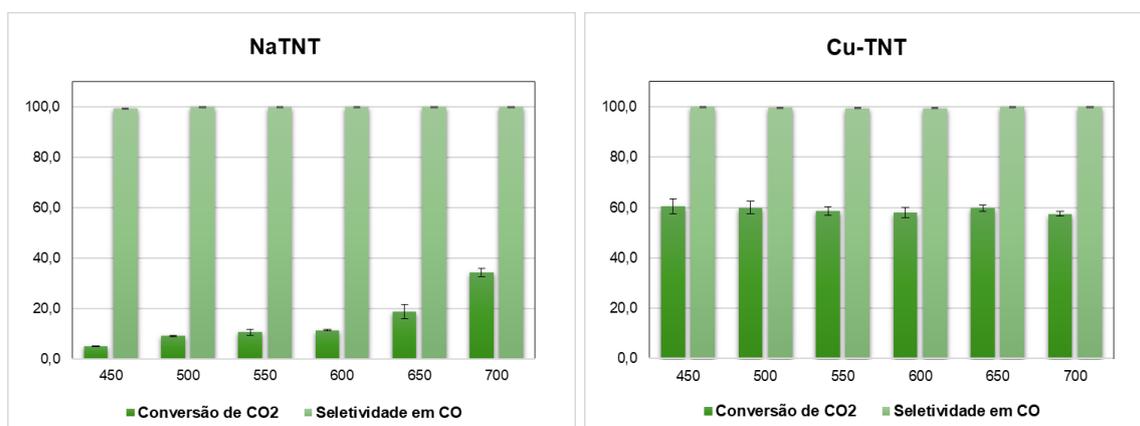


Figura 5.8. Conversão de  $\text{CO}_2$  e seletividade em CO para o catalisador TNT e Cu-TNT.

O catalisador Cu-TNT apresentou valores de conversão de CO<sub>2</sub> próximo a 60% nas diferentes temperaturas reacionais. Nas temperaturas mais baixas (450-500 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente 60%, enquanto acima de 500 °C os valores foram próximos a 58%, mostrando pouca alteração em relação a temperatura. O suporte TNT também foi testado e verificou-se que houve alguma atividade catalítica levando a um aumento nos percentuais de conversão do CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura, chegando em um máximo de 37% a 700°C. No entanto, estes valores foram bem inferiores aos obtidos com o catalisador Cu-TNT nas mesmas condições reacionais. Além disso, cabe destacar que a seletividade em CO foi alta (>95%) utilizando o suporte TNT e o catalisador Cu-TNT em todas as temperaturas testadas. Mesmo em temperaturas mais baixas, o catalisador Cu-TNT apresentou uma seletividade em CO de 99,9%, mantendo essa alta eficiência com mínima variação mesmo com o aumento da temperatura. Essa característica ressalta a importância do Cu-TNT, pois, além de proporcionar conversões elevadas em condições mais brandas, evita a sinterização, um fenômeno que compromete a estabilidade e a atividade catalítica ao longo do tempo. A elevada dispersão do cobre na estrutura do suporte nanotubular (TNT) contribui para essa resistência térmica, garantindo um desempenho superior e maior durabilidade do catalisador.

Alguns trabalhos têm avaliado a utilização de diferentes suportes e sua influência sobre a atividade catalítica, visto que podem ter um papel importante sobre o desempenho dos catalisadores (ZHU *et al.*, 2020). Desta forma, cabe destacar também, a atividade catalítica apresentada pelo TNT puro. Conforme já foi mencionado, a grande área superficial específica (120 m<sup>2</sup>/g a 170 m<sup>2</sup>/g) e a alta concentração de sítios ativos, faz com que este material seja eficiente para várias reações (CARVALHO *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2020; VIDALETTI, T., 2023). Por este motivo, a utilização deste material como suporte catalítico para a reação de RWGS é uma possibilidade promissora, visto que somente o TNT puro já apresenta atividade catalítica, além de promover uma maior resistência à formação de coque, conforme já foi mencionado por outros pesquisadores (VIDALETTI, T., 2023; PIRES, J., 2023).

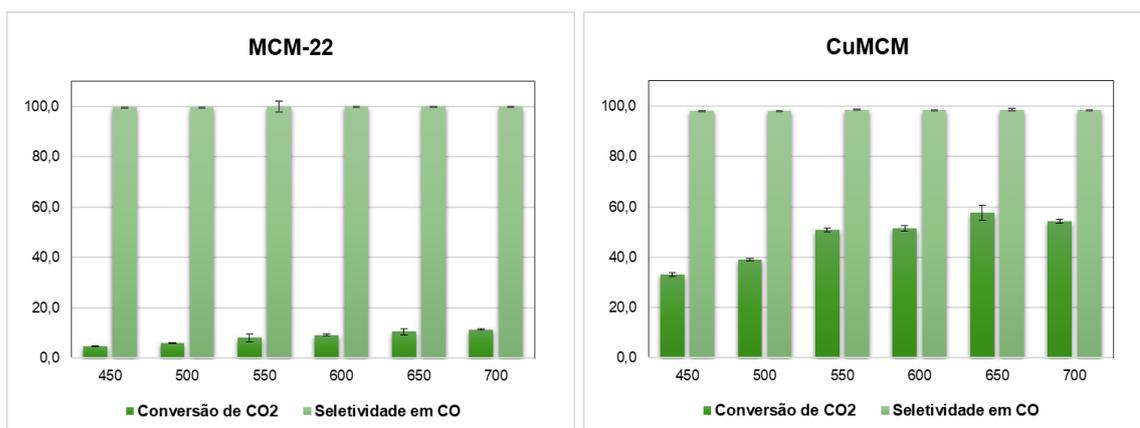


Figura 5.9. Conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador MCM-22 e Cu-MCM.

A Figura 5.9 apresenta o desempenho catalítico do suporte MCM-22 puro e do catalisador Cu-MCM. O uso da zeólita MCM-22 levou a valores baixos de conversão de CO<sub>2</sub> em diferentes temperaturas reacionais. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente de 11%. Enquanto, o catalisador Cu-MCM apresentou um aumento nos percentuais de conversão com o aumento da temperatura. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente 55%. Além disso, cabe destacar que as seletividades em CO foram altas (>98%) para ambos os materiais. Mesmo a temperaturas mais baixas, o Cu-MCM obteve seletividade em CO de 98,5%, sofrendo pouca alteração com o aumento da temperatura. Notavelmente, na temperatura de 550°C, o Cu-MCM apresentou uma conversão significativa, alcançando valores próximos aos do Cu-TNT. Esse desempenho promissor justifica a realização de ensaios de estabilidade com esse catalisador, a fim de avaliar sua resistência térmica e seu potencial para aplicações de longa duração sem perda expressiva de atividade catalítica.

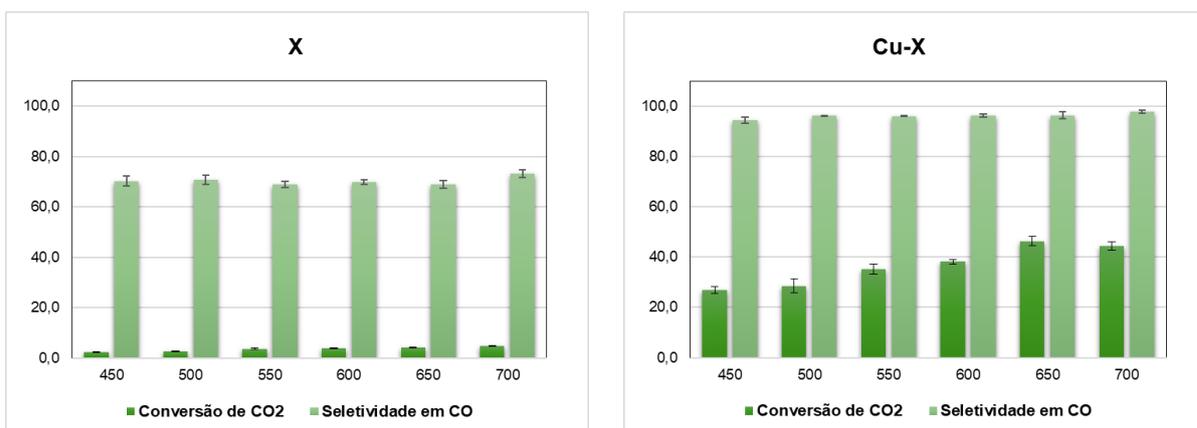


Figura 5.10. Conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador X e Cu-X.

A partir da Figura 5.10 pode-se observar que a Zeólita X apresentou valores de conversão com pouca alteração em relação as diferentes temperaturas reacionais. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi entre 4% e 5%. Enquanto a zeólita X impregnada com Cobre (Cu-X) apresentou aumento significativo nos percentuais de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de CO com o aumento da temperatura. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente 45%. Além disso, cabe destacar que as seletividades em CO foram altas (>94%) para a Cu-X, enquanto a zeólita X pura a seletividade de CO foram de aproximadamente 70%. Mesmo a temperaturas mais baixas, o Cu-X obteve seletividade em CO de 94%, sofrendo pouca alteração com o aumento da temperatura.

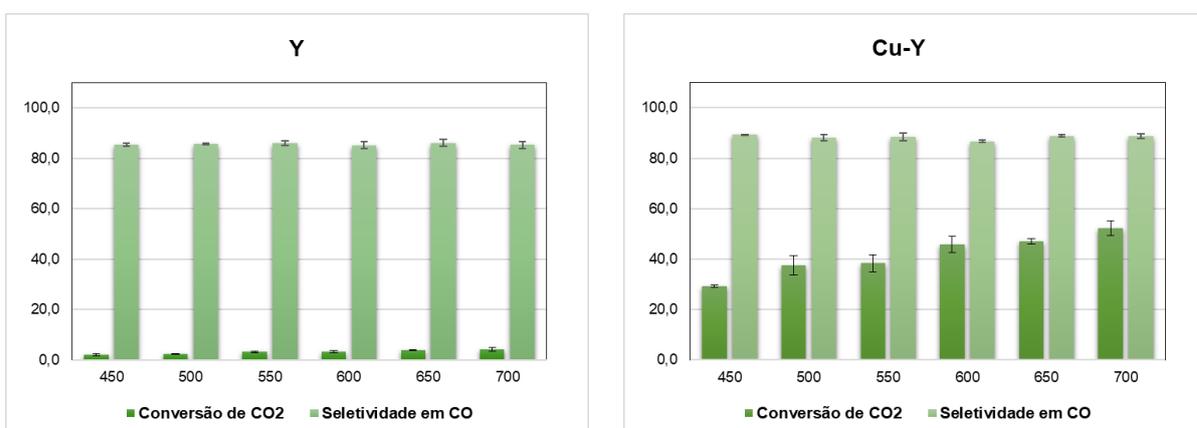


Figura 5.11. Conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade em CO para o catalisador Y e Cu-Y.

A partir da Figura 5.11 pode-se observar que a Zeólita Y pura apresentou valores de conversão com pouca alteração em relação as diferentes temperaturas

reacionais. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente 4%. Enquanto o a zeólita Y impregnada com Cobre (Cu-Y) apresentaram aumento significativo nos percentuais de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de CO com o aumento da temperatura. Nas temperaturas mais elevadas (650-700 °C) a conversão de CO<sub>2</sub> foi aproximadamente 62%. Além disso, cabe destacar que as seletividades em CO foram altas (>88%) para a Cu-Y, enquanto a zeólita Y pura a seletividade de CO foram de aproximadamente 85%. Mesmo a temperaturas mais baixas, o Cu-Y obteve seletividade em CO de 88%, sofrendo pouca alteração com o aumento da temperatura.

Conforme relatado na literatura, os catalisadores à base de Cu (como exemplo, os suportados sobre óxido de alumínio e MCM-41) são promissores porque mostram altas atividade e seletividade em CO na reação RWGS. Entretanto estes catalisadores, geralmente, sofrem sinterização a altas temperaturas de reação (DAZA e KUHN, 2016; PIRES, J., 2023; SILVA, F., 2024; OLIVEIRA, F., 2024). Desta forma, os resultados obtidos para o catalisador Cu-TNT são promissores para a RWGS, visto que este catalisador apresentou boa conversão de CO<sub>2</sub> (≈62%) para baixa temperatura (450 °C) e excelente seletividade em CO (≈99%). Os resultados para o catalisador Cu-MCM indicaram uma conversão de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 55% na faixa de 550–600°C, com uma seletividade excepcional para CO (~99%). Esse desempenho se destaca, pois o Cu-MCM é derivado de um resíduo industrial, o que agrega valor ao subproduto e promove uma abordagem mais sustentável para processos catalíticos. Sua eficiência em temperaturas moderadas também amplia seu potencial de aplicação, permitindo conversões significativas sem a necessidade de condições extremas.

Por outro lado, o catalisador Cu-X apresentou uma conversão de CO<sub>2</sub> em torno de 45%, mas apenas em temperaturas elevadas (650–700°C), embora com alta seletividade para CO (~95%). Similarmente, o Cu-Y demonstrou uma conversão de CO<sub>2</sub> de aproximadamente 57% na faixa de 550–600°C, com seletividade em CO de 88%. Assim como o Cu-MCM, o Cu-Y também é originado de um resíduo industrial, destacando-se por sua contribuição à sustentabilidade. Sua eficiência em temperaturas moderadas reforça sua aplicabilidade em processos industriais, além de contribuir para a valorização de materiais descartados. Esses resultados indicam

que, apesar da elevada seletividade, ambos os catalisadores requerem temperaturas excessivamente altas para atingir conversões significativas, limitando sua aplicabilidade prática quando comparados a outros sistemas catalíticos mais eficientes estudados neste trabalho.

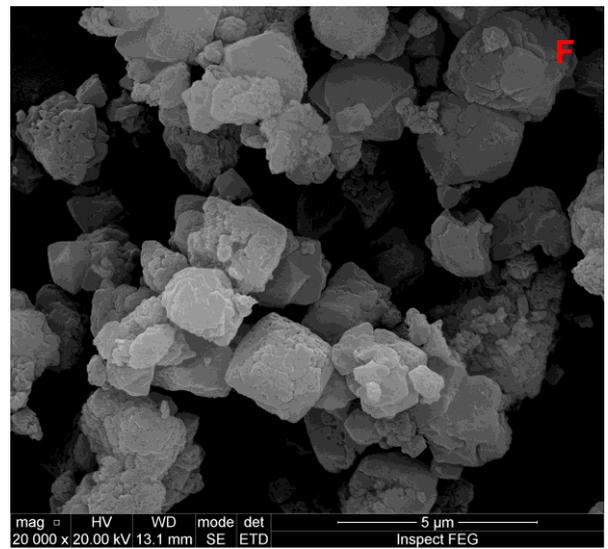
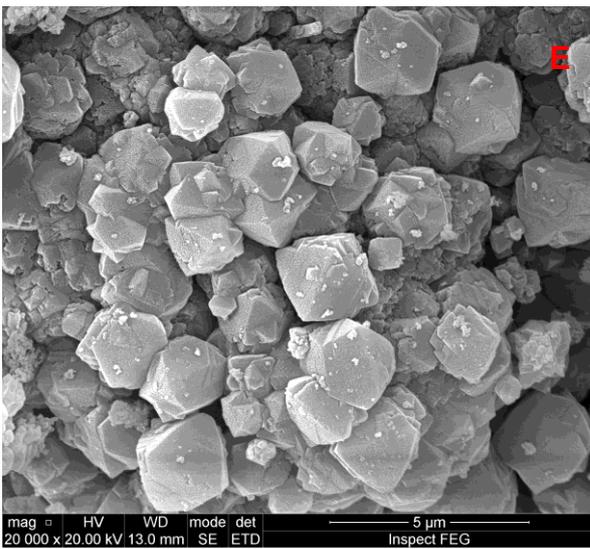
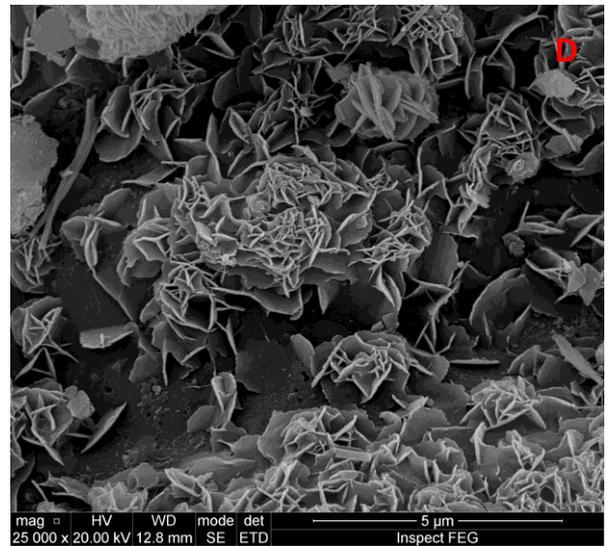
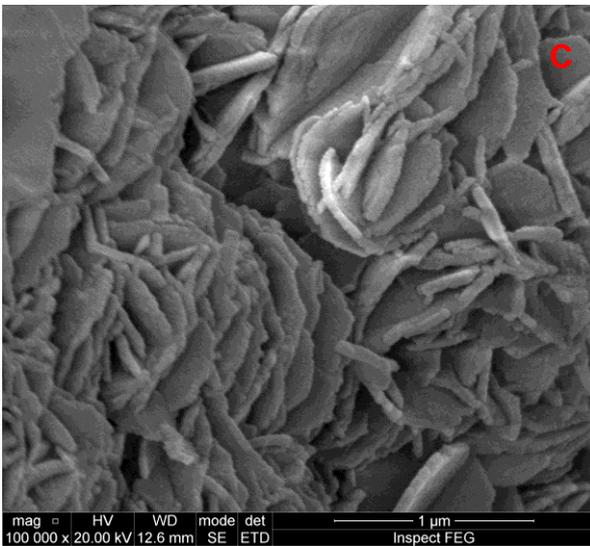
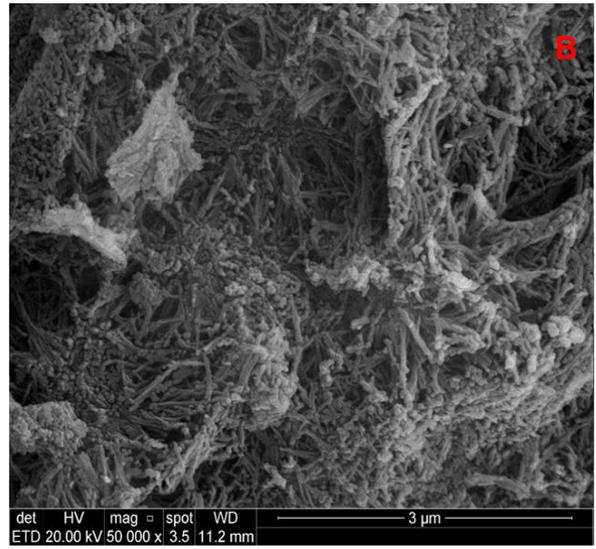
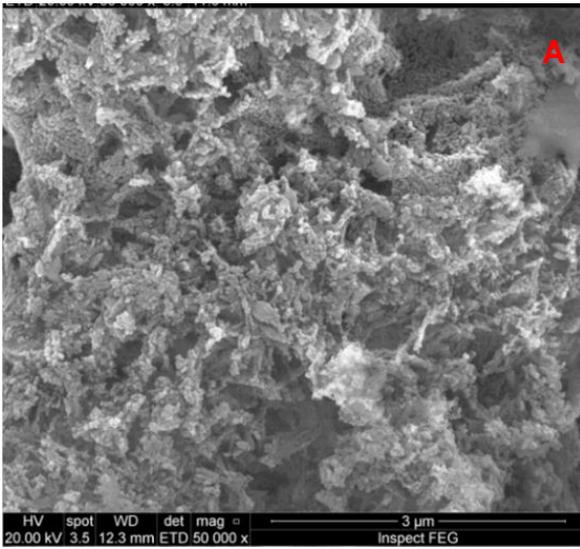
Para todos os suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e catalisadores (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y) avaliados, a fração de reagentes que não foi convertida em monóxido de carbono (CO) resultou na formação de metano (CH<sub>4</sub>), fenômeno este atribuído à reação de Sabatier, na qual o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é hidrogenado na presença de um catalisador, promovendo a conversão em metano e água.

### 5.3. Caracterização dos catalisadores depois da RWGS

Nesta etapa foi realizada a caracterização dos catalisadores após a reação RWGS, sendo essa etapa essencial para compreender o desempenho catalítico e as possíveis alterações estruturais decorrentes do processo.

#### 5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Os catalisadores testados na reação RWGS foram coletados e analisados por MEV-FEG, conforme ilustrado na Figura 5.12. As micrografias obtidas para o TNT e Cu-TNT (Figura 5.12ab) revelam que a morfologia tubular inicial foi preservada após a reação, mantendo a presença de tubos alongados e aglomerados, conforme descrito por LIMA *et al.* (2017). De maneira semelhante, as micrografias da MCM-22 e Cu-MCM (Figura 5.12cd) apresentam características morfológicas inalteradas, evidenciando as estruturas lamelar ou discoide, conforme relatado por GOMES J. (2021). Para a zeólita X e Cu-X (Figura 5.12ef), observa-se a manutenção das estruturas cúbicas e piramidais descritas por Sousa *et al.* (2020), enquanto as micrografias das zeólitas Y e Cu-Y (Figura 5.12gh) confirmam a preservação da morfologia poliédrica regular, em concordância com os achados de NEVES, T., (2023).



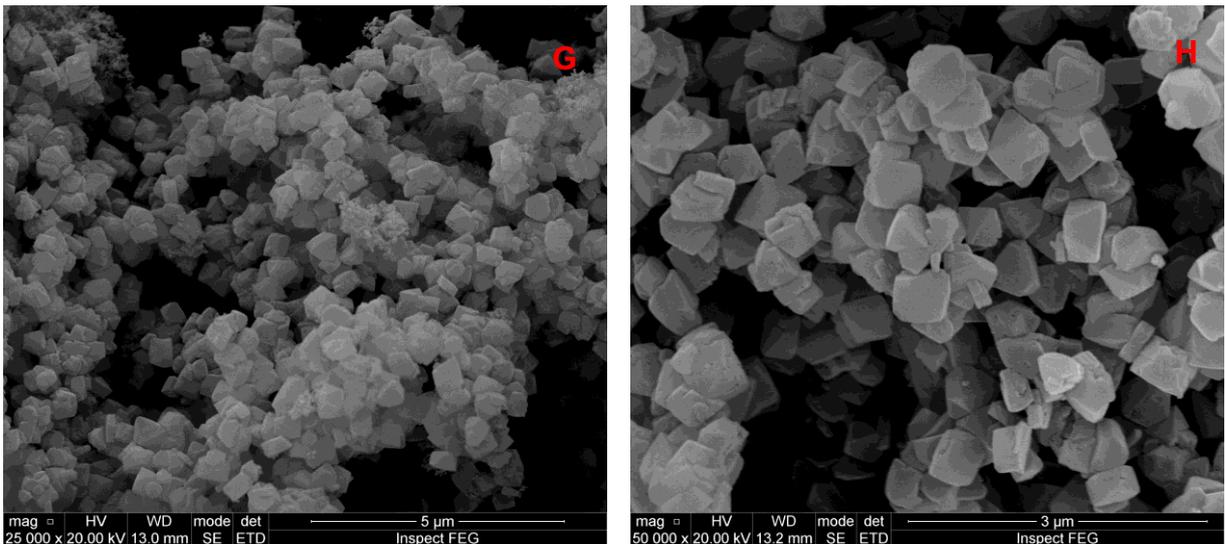
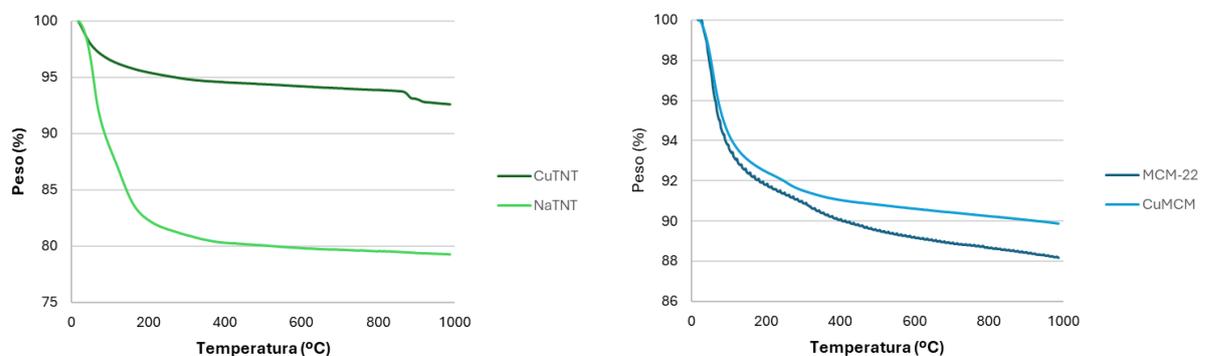


Figura 5.12. Micrografias obtidas por MEV-FEG dos TNT (a), Cu-TNT (b), MCM-22 (c), Cu-MCM (d), X (e), Cu-X (f), Y (g) e Cu-Y (h) pós RWGS.

Com isso, é importante destacar que as imagens comprovam que a morfologia de todos os suportes catalíticos estudados foi preservada mesmo após os testes catalíticos, corroborando com o que já foi descrito na literatura sobre a resistência ao coque (MONTEIRO *et al.*, 2019; PIRES, J., 2023; NEVES, T., 2023; OLIVEIRA, F., 2024).

### 5.3.2. Análises Termogravimétrica - TGA

A Figura 5.13 apresenta as análises termogravimétricas (TGA) para os suportes catalíticos estudados (TNT, MCM-22, X e Y) e impregnados com cobre (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y) pós RWGS.



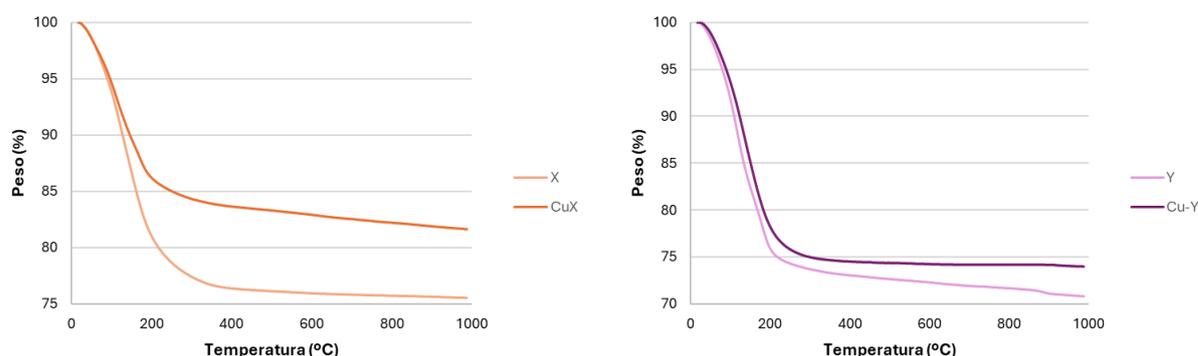


Figura 5.13. Curvas TG dos suportes puros e catalisadores impregnados com cobre pós RWGS.

O processo de degradação térmica dos nanotubos de titanato de sódio (TNT) e de cobre (Cu-TNT) ocorre até 200°C, semelhante ao observado antes da reação RWGS, sendo associado à remoção da água adsorvida e à degradação do material. As zeólitas do tipo MWW (MCM-22 e Cu-MCM) exibiram um comportamento térmico similar, com a eliminação da água adsorvida e molecular até 200°C, refletindo a retenção desses compostos na estrutura porosa e nos canais do material.

As zeólitas faujasitas (X e Y) também seguiram esse padrão. Na zeólita X, a primeira etapa térmica ocorreu até 250°C, indicando a liberação da água molecular e possíveis modificações estruturais. Já na zeólita Y, essa etapa se deu até 200°C, sugerindo uma leve diferença no comportamento térmico. As versões impregnadas com cobre (Cu-X e Cu-Y) mantiveram essas faixas de degradação, evidenciando que a modificação não impactou significativamente a dinâmica térmica da remoção da água. A porcentagem de perda de massa manteve a redução nos catalisadores impregnados com cobre como antes da RWGS. Os valores observados foram de 22% para o TNT, 8% para o Cu-TNT, 12% para a zeólita MCM-22, 10% para o Cu-MCM, 23% para a zeólita X, 17% para a Cu-X, 26% para a zeólita Y e 23% para a Cu-Y.

#### 5.4. Avaliação de estabilidade do catalisador

Como mencionado anteriormente, o catalisador de TNT decorado com 10% de Cobre (Cu-TNT) obtido pelo método de impregnação foi avaliado em relação a sua estabilidade por ter tido o melhor resultado de conversão de CO<sub>2</sub> a menor temperatura, assim como o melhor resultado referente a seletividade de CO. Desta forma, foi escolhida a temperatura de 550 °C para este teste, visto que o catalisador

testado apresentou bons valores de conversão para esta temperatura, além de ser uma condição mais branda e vantajosa industrialmente. Os testes foram realizados para um período de 24 horas. Os valores de conversão e seletividade obtidos a partir dos testes de estabilidade à 550°C realizados para o Cu-TNT, estão ilustrados nos gráficos apresentados na Figura 5.14.

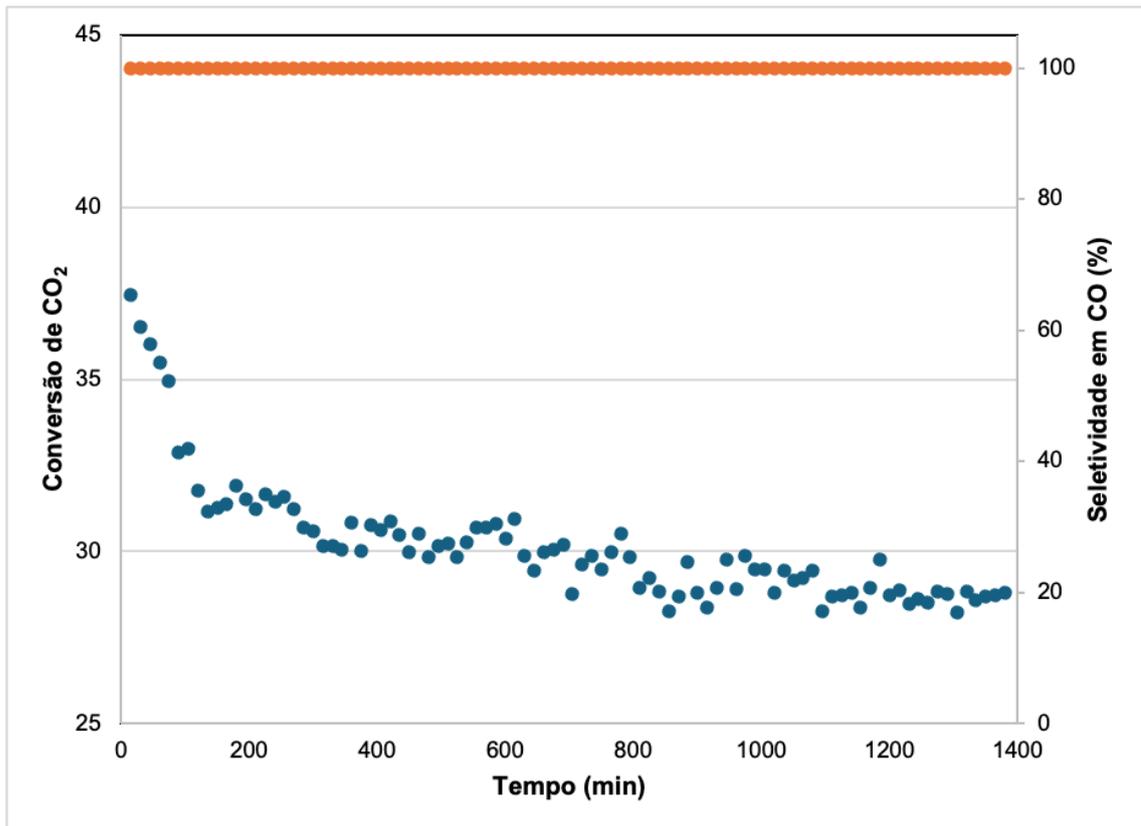


Figura 5.14. Conversão de CO<sub>2</sub> (%) e seletividade em CO (%) nos testes de estabilidade para RWGS com o catalisador Cu-TNT.

O catalisador avaliado demonstrou uma boa estabilidade à temperatura de 550 °C, com uma redução aproximada de 10% na conversão. Observou-se que, por volta de 300 minutos de operação, a perda de eficiência estabilizou, resultando em um desempenho consistente, com conversões de CO<sub>2</sub> na faixa de 28-30% para os catalisadores Cu-TNT (nanotubos de titanato impregnados com cobre). Destaca-se ainda a alta seletividade do catalisador (>99%) ao longo de todo o experimento, comportamento atribuído às propriedades do cobre, conhecido por sua elevada seletividade para a formação de CO na reação RWGS (DAZA e KUHN, 2016; YU *et al.*, 2019, OKEMOTO *et al.*, 2020; DASIREDDY *et al.*, 2021; PIRES J., 2023).

O catalisador de MCM-22 decorado com 10% de Cobre (Cu-MCM) obtido pelo método de impregnação também foi avaliado em relação a sua estabilidade por ter sido a topologia de zeólita com o melhor resultado de conversão de CO<sub>2</sub> a menor temperatura. A temperatura de 550 °C foi utilizada para este teste, visto que o catalisador testado apresentou bons valores de conversão para esta temperatura, além de ser uma condição mais branda e vantajosa industrialmente. Os testes foram realizados para um período de 24 horas. Os valores de conversão e seletividade obtidos a partir dos testes de estabilidade à 550°C realizados para o Cu-MCM, estão ilustrados nos gráficos apresentados na Figura 5.15.

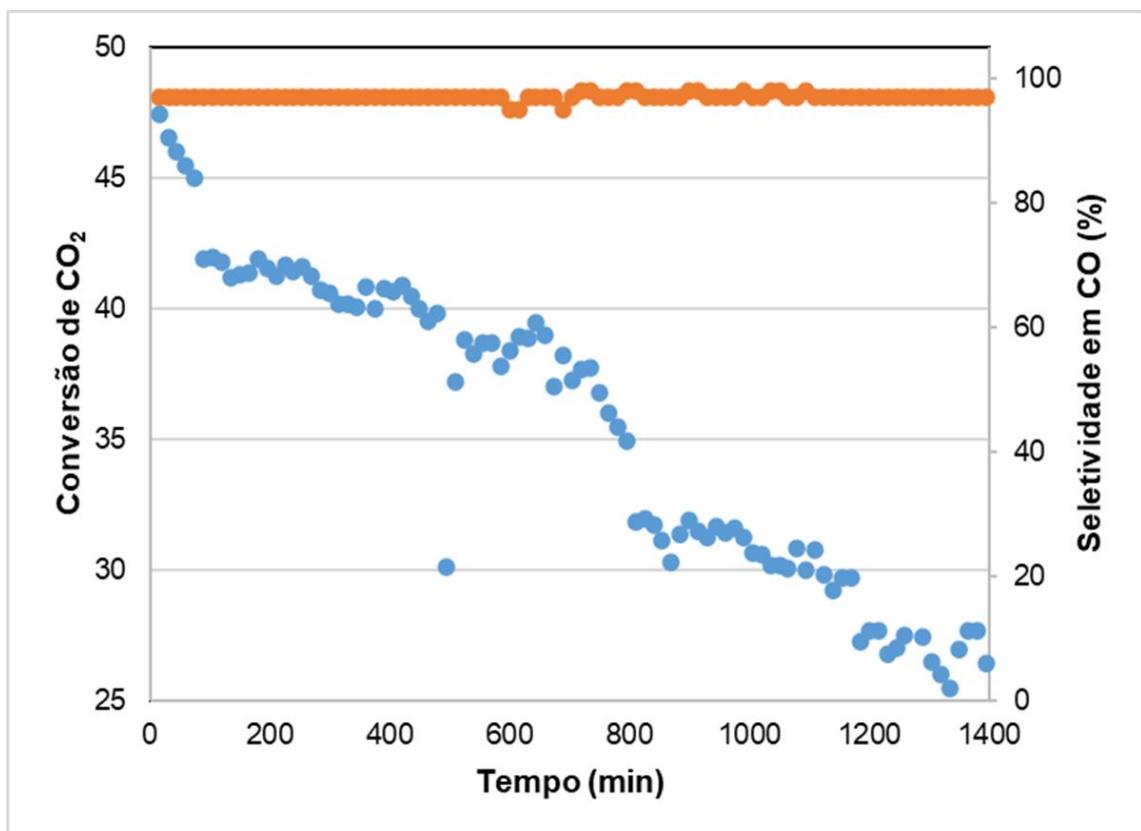


Figura 5.15. Conversão de CO<sub>2</sub> (%) e seletividade em CO (%) nos testes de estabilidade para RWGS com o catalisador Cu-MCM.

O catalisador Cu-MCM avaliado demonstrou uma boa estabilidade à temperatura de 550 °C, com uma redução aproximada de 20% na conversão. Observou-se que ao longo do tempo a perda de eficiência se manteve durante as 24 horas, resultando em um desempenho consistente, com conversões de CO<sub>2</sub> na faixa de 25-48% para os catalisadores Cu-MCM. Destaca-se ainda a alta seletividade do catalisador (>98%) ao longo de todo o experimento, comportamento atribuído às

propriedades do cobre, conhecido por sua elevada seletividade para a formação de CO na reação RWGS (DAZA e KUHN, 2016; YU *et al.*, 2019, OKEMOTO *et al.*, 2020; DASIREDDY *et al.*, 2021).

A estabilidade desses materiais, amplamente discutida na literatura, confirma-se neste estudo, reforçando a importância do suporte nanotubo de titanato e a zeólita MCM-22 proveniente de resíduos industriais para o desempenho do catalisador analisado.

## 6. CONCLUSÕES

A pesquisa realizada nesta dissertação investigou a eficácia de catalisadores de cobre suportados em nanotubos de titanato e zeólitas (MCM-22, X e Y) na reação *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) para a conversão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) em monóxido de carbono (CO). Os resultados demonstraram que os catalisadores apresentaram desempenhos distintos, com taxas de conversão e seletividade significativamente variáveis.

O catalisador Cu-TNT destacou-se, apresentando uma conversão de CO<sub>2</sub> de até 62% a temperaturas entre 600-700 °C, mantendo uma notável seletividade acima de 99% para a produção de CO, mesmo em temperaturas mais baixas (450-500 °C), onde a seletividade permaneceu em 99,90%. Esses resultados ressaltam a eficiência do suporte de nanotubos de titanato em otimizar não apenas a conversão, mas também a seletividade do produto desejado.

Em contraste, o Cu-MCM demonstrou conversões de aproximadamente 55% em altas temperaturas (700 °C) e uma seletividade de 98,5% para CO, o que indica um desempenho competitivo, embora não tenha alcançado a eficiência do Cu-TNT. Entretanto, a estabilidade do Cu-MCM em condições elevadas confirma seu potencial para reprodução em escala industrial. Similarmente, o Cu-X obteve conversões em torno de 45% e seletividades de 94% para CO, representando uma melhoria em relação à zeólita X pura, que teve uma seletividade de apenas 70%. A impregnação com cobre foi crucial para aumentar a eficiência catalítica, reduzindo a formação de subprodutos como metano.

Finalmente, o Cu-Y alcançou uma conversão de cerca de 52% e uma seletividade superior a 95%, mostrando resultados promissores em altas temperaturas, mas inferior em comparação ao Cu-TNT. Os dados obtidos indicam que, embora todos os catalisadores à base de cobre apresentem altas seletividades em CO, o suporte utilizado desempenha um papel crítico na determinação da conversão efetiva de CO<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos neste trabalho não apenas confirmam a viabilidade dos catalisadores à base de cobre na reação RWGS, mas também ressaltam a relevância de suportes como nanotubos de titanato e zeólitas na otimização dos processos de conversão de CO<sub>2</sub>. Esses achados são particularmente importantes,

pois evidenciam o potencial de utilização de materiais derivados de fontes de resíduos, como as zeólitas, na criação de sistemas catalíticos eficientes e sustentáveis. O uso de suportes obtidos a partir de resíduos industriais não só contribui para a valorização de subprodutos, mas também abre novas perspectivas para processos mais ecológicos e economicamente viáveis. Dessa forma, os resultados apresentados estabelecem uma base sólida para futuras pesquisas, que podem se concentrar na modificação e aprimoramento desses catalisadores, buscando maximizar a eficiência, seletividade e a aplicabilidade de tecnologias sustentáveis para a transformação de gases de efeito estufa em produtos de valor agregado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, N. et al. THE INFLUENCE OF Pd NANOPARTICLE SIZE ON Pd/TiO<sub>2</sub> CATALYSTS FOR CINNAMALDEHYDE HYDROGENATION REACTION (Pengaruh Saiz Nanopartikel Pd pada Pemangkin Pd/TiO<sub>2</sub> untuk Tindak Balas Hidrogenasi Sinnamonaldehid) *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2020.

AHMED, K.; STERN, D. I. China's carbon emissions trend after the pandemic. *Environmental Challenges*, v. 13, p. 100787, dez. 2023.

AL-MAMOORI, A. et al. Carbon Capture and Utilization Update. *Energy Technology*, v. 5, n. 6, p. 834–849, 21 jun. 2017.

AL-MAMOORI, A.; ROWNAGHI, A. A.; REZAEI, F. Combined Capture and Utilization of CO<sub>2</sub> for Syngas Production over Dual-Function Materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 10, p. 13551–13561, 1 out. 2018.

ALVES, D. L. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE COBRE(II) CONTENDO HIDRAZIDAS ALIFÁTICAS E 1,10-FENANTROLINA. Uberlândia, 2022.

ASRORI, M. R.; SANTOSO, A.; SUMARI, S. Proofing the presence of metal oxide impregnated into zeolite A without calcination: XRD and FTIR studies. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, v. 9, p. 100676, jun. 2024.

BAHMANPOUR, A. M. et al. Essential role of oxygen vacancies of Cu-Al and Co-Al spinel oxides in their catalytic activity for the reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 266, p. 118669, jun. 2020.

BARROCAS, B. et al. Titanate nanotubes sensitized with silver nanoparticles: Synthesis, characterization and in-situ pollutants photodegradation. *Applied Surface Science*, v. 385, p. 18–27, nov. 2016.

BAVYKIN, D. V. et al. The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, v. 14, n. 22, p. 3370, 2004.

BEM, V. et al. Influence of the sodium/proton replacement on the structural, morphological and photocatalytic properties of titanate nanotubes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 232, p. 50–56, mar. 2012.

BISWAL, T. et al. Conversion of carbon dioxide to methanol: A comprehensive review. *Chemosphere*, v. 298, p. 134299, jul. 2022.

BOOT-HANDFORD, M. E. et al. Carbon capture and storage update. *Energy Environ. Sci.*, v. 7, n. 1, p. 130–189, 2014.

BORGES ARAÚJO, M. F. et al. HIDROGÊNIO: COMBUSTÍVEL DO FUTURO? *Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas - UNIT - SERGIPE*, v. 7, n. 1, p. 60–69, 19 out. 2021.

BOTOLATTO, L. B. Desenvolvimento de materiais estruturados hierarquicamente a partir de zeólitas do tipo Y. Florianópolis, 2019.

BOUAYED, M. et al. Investigation of novel titanate nanotubes modified with Ce, Fe, Zn and Zr for efficient dye degradation performance, inhibition of bacterial and fungal growth and anticorrosion activity in acid medium. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 134, n. 1, p. 517–537, 7 out. 2021.

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v. 30, n. 1, p. 178–188, fev. 2007.

BRECK, A. K. et al. Heterogeneous reactions of singlet molecular oxygen with solid polymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v. 12, n. 7, p. 1505–1513, 11 jul. 1974.

BRUZIQUESI, C. G. O. et al. Cobalt as a sacrificial metal to increase the photoelectrochemical stability of CuBi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films for water splitting. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 48, n. 9, p. 3456–3465, jan. 2023.

CAMPOS, C. H. et al. Immobilised chiral inducer on Pt-based mesoporous titanate nanotubes as heterogeneous catalysts for enantioselective hydrogenation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 398, p. 190–202, mar. 2015.

CAMPOSECO, R. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures: Nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. *Catalysis Today*, v. 266, p. 90–101, maio 2016.

CANLE, C. GLOBAL STATUS OF CCS 2023. 2023.

CARDENAS-GONZALEZ, O. D. et al. Hydrocarboxylation of methanol to methyl acetate using rhodium and ruthenium nanoparticles supported on titanate nanotubes as catalysts: infrared spectroscopy study. *Catalysis Science & Technology*, v. 13, n. 3, p. 726–736, 2023.

CARVALHO, D. et al. Titanate nanotubes as acid catalysts for acetalization of glycerol with acetone: Influence of the synthesis time and the role of structure on the catalytic performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 1454–1467, abr. 2017.

CAVALCANTI, R. K. B. DE C. GERAÇÃO DE POROSIDADE SECUNDÁRIA EM MCM-22 ATRAVÉS DA SÍNTESE DIRETA COM ADIÇÃO DE POLÍMEROS CATIONICOS. Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2021.

CHEN, C. Study of iron-promoted Cu/SiO<sub>2</sub> catalyst on high temperature reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 257, n. 1, p. 97–106, 10 jan. 2004.

CHEN, C.; CHENG, W.; LIN, S. Mechanism of CO formation in reverse water–gas shift reaction over Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Catalysis Letters*, v. 68, n. 1/2, p. 45–48, 2000.

CHEN, C. S. et al. Properties of Cu(thd)<sub>2</sub> as a Precursor to Prepare Cu/SiO<sub>2</sub> Catalyst Using the Atomic Layer Epitaxy Technique. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, n. 50, p. 15950–15951, 1 dez. 2006.

CHEN, H. et al. Effect of metal dispersion and support structure of Ni/silicalite-1 catalysts on non-thermal plasma (NTP) activated CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 272, p. 119013, set. 2020.

CHEN, K.; ZHU, L.; YANG, K. Acid-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> from titanate nanotubes: Influence of acids on the photodegradation of gaseous toluene. *Journal of Environmental Sciences*, v. 27, p. 232–240, jan. 2015.

CHEN, X. et al. Catalytic performance of the Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study. *Catalysis Today*, v. 281, p. 312–318, mar. 2017.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 3, p. 559–614, 1 maio 1995.

CUNHA, L. Z. NANOTUBOS DE TITANATO DECORADOS COM NANOPARTÍCULAS DE OURO APLICADOS NA PREPARAÇÃO DE DISPOSITIVOS ELETROQUÍMICOS PARA DETECÇÃO DE FENÓIS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

D'AMORE, F.; ROMANO, M. C.; BEZZO, F. Carbon capture and storage from energy and industrial emission sources: A Europe-wide supply chain optimisation. *Journal of Cleaner Production*, v. 290, p. 125202, mar. 2021.

DASIREDDY, V. D. B. C. et al. Surface structure–activity relationships of Cu/ZnGaO catalysts in low temperature water–gas shift (WGS) reaction for production of hydrogen fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 4, p. 5060–5074, abr. 2020.

DASIREDDY, V. D. B. C. et al. Production of syngas by CO<sub>2</sub> reduction through Reverse Water–Gas Shift (RWGS) over catalytically-active molybdenum-based carbide, nitride and composite nanowires. *Renewable Energy*, v. 176, p. 251–261, out. 2021.

DAZA, Y. A.; KUHN, J. N. CO<sub>2</sub> conversion by reverse water gas shift catalysis: comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO<sub>2</sub> conversion to liquid fuels. *RSC Advances*, v. 6, n. 55, p. 49675–49691, 2016.

DU, Y. et al. Magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles supported on titanate nanotubes (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TNTs) as a novel heterogeneous catalyst for peroxymonosulfate activation and degradation of organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 308, p. 58–66, maio 2016.

DZIEJARSKI, B.; KRZYŻYŃSKA, R.; ANDERSSON, K. Current status of carbon capture, utilization, and storage technologies in the global economy: A survey of technical assessment. *Fuel*, v. 342, p. 127776, jun. 2023.

EL-SALAMONY, R. A. et al. Enhanced direct methanation of CO<sub>2</sub> using Ni-based catalysts supported on ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>: The effect of support material on the reducible NiO-interacted species and catalytic activity. *Molecular Catalysis*, v. 547, p. 113378, ago. 2023.

ERJAVEC, B.; KAPLAN, R.; PINTAR, A. Effects of heat and peroxide treatment on photocatalytic activity of titanate nanotubes. *Catalysis Today*, v. 241, p. 15–24, mar. 2015.

FAN, Q. et al. Regulation of product distribution in CO<sub>2</sub> hydrogenation by modifying Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 414, p. 53–63, out. 2022.

FAN, W. K.; TAHIR, M. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105460, ago. 2021.

FRANCO, S. ZEÓLITAS E SUA ABORDAGEM NO ENSINO MÉDIO. Universidade de Brasília. Brasília, 2015.

FREIRE, V. DE A.; FERNANDES, C. V.; SOUSA, B. V. DESENVOLVIMENTO DO CATALISADOR MICRO MESOPOROSO MCM 22\MCM-41: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO. Universidade Federal de Campina Grande, 2015.

FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global Carbon Budget 2023. *Earth System Science Data*, v. 15, n. 12, p. 5301–5369, 5 dez. 2023.

GAC, W. et al. Effects of support composition on the performance of nickel catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction. *Catalysis Today*, v. 357, p. 468–482, nov. 2020.

GARCÍA, E. J. et al. Tuning the Adsorption Properties of Zeolites as Adsorbents for CO<sub>2</sub> Separation: Best Compromise between the Working Capacity and Selectivity. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 53, n. 23, p. 9860–9874, 11 jun. 2014.

GIANETTO, G. Zeolitas: características, propiedades e aplicaciones industriales. Editorial Innovacion Tecnológica, 1989.

GOEPPERT, A. et al. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 23, p. 7995–8048, 17 jun. 2014.

GOMES, J. F. Síntese sustentável de zeólitas mww hierárquicas a partir da cinza da casca de arroz. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

GONÇALVES, R. V. et al. Selective hydrogenation of CO<sub>2</sub> into CO on a highly dispersed nickel catalyst obtained by magnetron sputtering deposition: A step towards liquid fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 209, p. 240–246, jul. 2017.

GONZÁLEZ-CASTAÑO, M.; DORNEANU, B.; ARELLANO-GARCÍA, H. The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 6, p. 954–976, 2021.

GUAYA, D. et al. LTA and FAU-X Iron-Enriched Zeolites: Use for Phosphate Removal from Aqueous Medium. *Materials*, v. 15, n. 15, p. 5418, 5 ago. 2022.

HATTORI, H.; ONO, Y. Catalysts and catalysis for acid–base reactions. In: *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. Elsevier, 2018. p. 133–209.

HAURI, C.; FRIEDRICH, T.; TIMMERMANN, A. Abrupt onset and prolongation of aragonite undersaturation events in the Southern Ocean. *Nature Climate Change*, v. 6, n. 2, p. 172–176, 2 fev. 2016.

HILDEBRANDO, E. A. Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de silício e alumínio: aplicação como adsorvente. São Paulo, 2012.

HO, H.-J.; IIZUKA, A.; SHIBATA, E. Carbon Capture and Utilization Technology without Carbon Dioxide Purification and Pressurization: A Review on Its

Necessity and Available Technologies. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 21, p. 8941–8954, 29 maio 2019.

HUANG, Z. et al. Evaluation of multi-cycle performance of chemical looping dry reforming using CO<sub>2</sub> as an oxidant with Fe-Ni bimetallic oxides. *Journal of Energy Chemistry*, v. 25, 1 out. 2015.

HUSSAIN, I. et al. Recent advances in catalytic systems for CO<sub>2</sub> conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. *Journal of Energy Chemistry*, v. 62, p. 377–407, nov. 2021.

IANI, I. M. Nanomateriais de titanato de sódio: estrutura, morfologia e propriedades fotocatalíticas. Universidade Estadual Paulista. Araraquara/SP, 2021.

INAGAKI, S. et al. Crystal Growth Kinetics as a Tool for Controlling the Catalytic Performance of a FAU-Type Basic Catalyst. *ACS Catalysis*, v. 4, n. 7, p. 2333–2341, 3 jul. 2014.

IZIDORO, J. DE C. Síntese e caracterização de Zeólita pura obtida a partir de cinzas volantes de carvão. Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 2013.

JIA, Y. et al. Cu-based bimetallic electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction. *Advanced Powder Materials*, v. 1, n. 1, p. 100012, jan. 2022.

JIANG, H. et al. Efficient hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Pd/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 36, p. 33–39, fev. 2020a.

JIANG, L. Q. et al. Surface ocean pH and buffer capacity: past, present and future. *Scientific Reports*, v. 9, n. 1, 1 dez. 2019.

JIANG, X. et al. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, v. 120, n. 15, p. 7984–8034, 12 ago. 2020b.

JOSHI, B. et al. Efficient inactivation of *Staphylococcus aureus* by silver and copper loaded photocatalytic titanate nanotubes. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 28, n. 1, p. 15–23, fev. 2018.

JÚNIOR, A. E. S. et al. ESTUDO IN SILICO A NÍVEL MOLECULAR DO SISTEMA ADSORBATO-ADSORVENTE DE METAIS PESADOS EM ZEÓLITA FAUJASITA / MOLECULAR LEVEL IN SILICO STUDY OF HEAVY METAL ADSORBENT SYSTEM IN ZEOLITE FAUJASITE. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 2, p. 13193–13207, 2021.

JUNIOR, C. A. F. R.; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. F. Síntese de zeólita do tipo faujasita: comparação entre caulim beneficiado e caulim flint. *Cerâmica*, v. 61, n. 358, p. 259–268, jun. 2015.

JURADO, A. et al. Molecular Mechanism and Microkinetic Analysis of the Reverse Water Gas Shift Reaction Heterogeneously Catalyzed by the Mo<sub>2</sub>C MXene. *ACS Catalysis*, v. 12, n. 24, p. 15658–15667, 16 dez. 2022.

KAISER, P. et al. Production of Liquid Hydrocarbons with CO<sub>2</sub> as Carbon Source based on Reverse Water-Gas Shift and Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 85, n. 4, p. 489–499, 6 abr. 2013.

KASUGA, T. et al. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir*, v. 14, n. 12, p. 3160–3163, 1 jun. 1998.

KHAVARIAN, M.; CHAI, S.-P.; MOHAMED, A. R. The effects of process parameters on carbon dioxide reforming of methane over Co–Mo–MgO/MWCNTs nanocomposite catalysts. *Fuel*, v. 158, p. 129–138, out. 2015.

KIM, S. S.; LEE, H. H.; HONG, S. C. The effect of the morphological characteristics of TiO<sub>2</sub> supports on the reverse water–gas shift reaction over Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 119–120, p. 100–108, maio 2012.

KULPRATHIPANJA, S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. [s.l.] Wiley, 2010.

KYRIAKOU, V. et al. Highly active and stable TiO<sub>2</sub>-supported Au nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction. *Catalysis Communications*, v. 98, p. 52–56, jul. 2017.

LI, Y.; CHAN, S. H.; SUN, Q. Heterogeneous catalytic conversion of CO<sub>2</sub>: a comprehensive theoretical review. *Nanoscale*, v. 7, n. 19, p. 8663–8683, 2015.

LIMA, G. R. et al. Titanate Nanotubes as New Nanostructured Catalyst for Depolymerization of PET by Glycolysis Reaction. *Materials Research*, v. 20, n. suppl 2, p. 588–595, 6 nov. 2017.

LIMA, G. R. DESPOLIMERIZAÇÃO DE PET POR GLICÓLISE CATALISADA POR NANOTUBOS DE TITANATOS. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2018.

LIU, L. et al. Mechanistic study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh-doped Cu(111) surfaces. *Molecular Catalysis*, v. 466, p. 26–36, abr. 2019.

LIU, W. et al. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Olefins over Iron-Based Catalysts: A Review. *Catalysts*, v. 12, n. 11, p. 1432, 14 nov. 2022.

LONGE, C. DE. DESENVOLVIMENTO DE MATERIAIS PARA CAPTURA DE CO<sub>2</sub> COM ESTRUTURA ZEOLÍTICA EMPREGANDO FONTE DE SÍLICA ALTERNATIVA. Universidade de São Paulo. São Paulo/SP, 2023.

LUAN, H. et al. Templates for the synthesis of zeolites. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, p. 100252, fev. 2024.

LUO, H. Y. et al. One-pot synthesis of MWW zeolite nanosheets using a rationally designed organic structure-directing agent. *Chemical Science*, v. 6, n. 11, p. 6320–6324, 2015.

MADHU, J. et al. Comparison of three different structures of zeolites prepared by template-free hydrothermal method and its CO<sub>2</sub> adsorption properties. *Environmental Research*, v. 214, p. 113949, nov. 2022.

MAFFI, G. M. Obtenção de zeólita MCM-22 impregnada com cério a partir de resíduos agroindustriais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, 2022.

MALLAPRAGADA, D. S. et al. Sun-to-Fuel Assessment of Routes for Fixing CO<sub>2</sub> as Liquid Fuel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 14, p. 5136–5144, 10 abr. 2013.

MALYAADRI, M.; JAGADEESWARAIAH, K. Efficient Catalytic Synthesis of Glycerol Carbonate Using Optimized Na and K Titanate Nanotubes Catalysts. *Nano Hybrids and Composites*, v. 43, p. 87–97, 3 abr. 2024.

MARTINS, N. et al. MATERIAIS LAMELARES DE TI APLICADOS EM PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS. *Química Nova*, 2022.

MASTERS, A. F.; MASCHMEYER, T. Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, n. 2–3, p. 423–438, jul. 2011.

MONTEIRO, W. F. et al. Preparation of Modified Titanate Nanotubes and Its Application in Polyurethane Nanocomposites. *Macromolecular Symposia*, v. 368, n. 1, p. 93–97, 21 out. 2016.

MONTEIRO, W. F. et al. Experimental-theoretical study of the epoxide structures effect on the CO<sub>2</sub> conversion to cyclic carbonates catalyzed by hybrid titanate nanostructures. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 37, p. 20–28, abr. 2020.

MORENO-GONZALEZ, M. et al. Carbon-neutral fuels and chemicals: Economic analysis of renewable syngas pathways via CO<sub>2</sub> electrolysis. *Energy Conversion and Management*, v. 244, p. 114452, set. 2021.

MÜHLEN, C. VON. Obtenção de sílica de resíduos agroindustriais de cascas de arroz e síntese de zeólita por método hidrotérmico. Instituto Federal do Rio Grande do Sul. Feliz/RS, 2023.

MURTHY, P. S. et al. Cu-Based Nanocatalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Energy & Fuels*, v. 35, n. 10, p. 8558–8584, 20 maio 2021.

NASANJARGAL, S. et al. The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Zeolite: Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Study. *Journal of Environmental Protection*, v. 12, n. 09, p. 654–675, 2021.

NDOLOMINGO, M. J.; BINGWA, N.; MEIJBOOM, R. Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *Journal of Materials Science*, v. 55, n. 15, p. 6195–6241, 12 maio 2020.

NEVES, T. R. Nanocompósitos magnéticos à base de zeólita obtida a partir da casca de arroz para adsorção de polifenóis da indústria do vinho. São Carlos/SP, 2023.

NING, N. et al. High elasticity and conductivity of elastomer composites with arrayed carbon nanotubes as nanosprings. *Composites Science and Technology*, v. 118, p. 78–84, out. 2015.

OKEMOTO, A. et al. Catalytic performance of MoO<sub>3</sub>/FAU zeolite catalysts modified by Cu for reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 592, p. 117415, fev. 2020.

OLIVEIRA, F. M. DOS S. Estudo de Reação de Hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a Síntese de álcoois em Catalisadores à Base de Cu e Co. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2024.

PAIVA, M. F. Síntese, Caracterização e Aplicação catalítica de Zeólita Faujasita modificada por heteropoliácidos. Universidade de Brasília. Brasília, 2021.

PANARITIS, C. et al. Electrochemical study of the metal-support interaction between FeOx nanoparticles and cobalt oxide support for the reverse water gas shift reaction. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 56, p. 101824, fev. 2022.

PATIÑO, A. C. S. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZEOLITA NA-X E HIDROTALCITA COMO SOPORTES DE CATALIZADORES PARA SER USADOS EN EL REFORMADO DE METANO. Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano. Bogotá, 2021.

PÉREZ GONZÁLEZ, N. K. et al. Síntesis de nanoestructuras de CuO usando la zeolita tipo X como soporte. *Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales*, v. 9, n. 9, p. 30–34, 5 out. 2022.

PÉREZ-BOTELLA, E. et al. The influence of zeolite pore topology on the separation of carbon dioxide from methane. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 72, p. 102490, jun. 2023.

PÉREZ-HERNÁNDEZ, R. et al. Carbon cycle using the CO<sub>2</sub> conversion to methane as environmental feasibility on Ni/TiO<sub>2</sub>-Na nanotubes catalysts. *Renewable Energy*, v. 217, p. 119145, nov. 2023.

PIRES, J. et al. AVALIAÇÃO DE CATALISADORES NANOESTRUTURADOS A BASE DE NANOTUBOS DE TITANATOS MODIFICADOS COM METAIS APLICADOS A RWGS. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre/RS, 2023.

POON, K. C. et al. A review on recent advances in the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> to CO with nano-electrocatalysts. RSC Advances, v. 12, n. 35, p. 22703–22721, 2022.

POROSOFF, M. D. et al. Molybdenum Carbide as Alternative Catalysts to Precious Metals for Highly Selective Reduction of CO<sub>2</sub> to CO. Angewandte Chemie International Edition, v. 53, n. 26, p. 6705–6709, 23 jun. 2014.

RADWAN, O. H. et al. Magnetic sodium titanate nanotubes for simultaneous recovery of multiple low-level heavy and radioactive metal ions. Inorganic Chemistry Communications, v. 167, p. 112773, set. 2024.

RANJBAR, A.; IRANKHAH, A.; AGHAMIRI, S. F. Catalytic activity of rare earth and alkali metal promoted (Ce, La, Mg, K) Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalysts in reverse water gas shift reaction. Research on Chemical Intermediates, v. 45, n. 10, p. 5125–5141, 20 out. 2019.

REY, F. Síntesis, caracterización y propiedades de las zeólitas, 2014.

RODRIGUES, M. G. F. et al. Evaluation of the acid properties of aluminossilicate MCM-22 material synthesized under static conditions. Materials Science-Poland, v. 33, n. 1, p. 131–136, 1 mar. 2015.

ROSSI, M. A. DE L. S. Estudo dos efeitos de estratégias de manipulação química e estrutural em catalisadores heterogêneos aplicados à hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos/SP, 2021.

ROTH, W. J.; ČEJKA, J. Two-dimensional zeolites: dream or reality? *Catalysis Science & Technology*, v. 1, n. 1, p. 43, 2011.

ROTH, W. J.; DORSET, D. L. Expanded view of zeolite structures and their variability based on layered nature of 3-D frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, n. 1, p. 32–36, jun. 2011.

RUBIN, K. et al. Synthesis, characterization and activity of CuZnGaOx catalysts for the water–gas shift (WGS) reaction for H<sub>2</sub> production and CO removal after reforming. *Fuel Processing Technology*, v. 169, p. 217–225, jan. 2018.

SABRI, B. A. et al. Physical and Chemical Investigation of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Treated with Isopropyl Triisostearoyl Titanate (KR-TTS). *Journal of Nanomaterials*, v. 2023, p. 1–7, 28 abr. 2023.

SACHSE, A. et al. Development of Intracrystalline Mesoporosity in Zeolites through Surfactant-Templating. *Crystal Growth & Design*, v. 17, n. 8, p. 4289–4305, 2 ago. 2017.

SALCEDO, F. R. V. Síntesis y caracterización de nanopartículas de cobre con extracto de Camu-camu (*Myrciaria dubia*) soportadas en zeolita natural (Clinoptilolita) y evaluación de su capacidad inhibitoria frente al coronavirus (SARS-CoV-2). Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa. Arequipa, 2024.

SALEH, T. A. Protocols for synthesis of nanomaterials, polymers, and green materials as adsorbents for water treatment technologies. *Environmental Technology & Innovation*, v. 24, p. 101821, nov. 2021.

SANTASNACHOK, C.; KURNIAWAN, W.; HINODE, H. The use of synthesized zeolites from power plant rice husk ash obtained from Thailand as adsorbent for cadmium contamination removal from zinc mining. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 3, p. 2115–2126, set. 2015.

SCHMITZ, T. Síntese hidrotérmica de zeólitas sem direcionadores orgânicos de estrutura a partir de cinza de casca de arroz sem pré-tratamento. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2019.

SCHWANKE, A. J. et al. Recyclable swelling solutions for friendly preparation of pillared MWW-type zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 253, p. 91–95, nov. 2017.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. Hierarchical MWW Zeolites by Soft and Hard Template Routes. In: *Handbook of Ecomaterials*. Cham: Springer International Publishing, 2018a. p. 1–23.

SCHWANKE, A.; PERGHER, S. Lamellar MWW-Type Zeolites: Toward Elegant Nanoporous Materials. *Applied Sciences*, v. 8, n. 9, p. 1636, 13 set. 2018b.

SCHWIEGER, W. et al. Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chemical Society Reviews*, v. 45, n. 12, p. 3353–3376, 2016.

SEO, J.-C. et al. Active and selective reverse water-gas shift reaction over Pt/Na-Zeolite catalysts. *Journal of CO2 Utilization*, v. 66, p. 102291, dez. 2022.

SERRANO-LOTINA, A.; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 8, p. 4089–4094, mar. 2014.

SHANMUGARAJ, K. et al. Noble metal nanoparticles supported on titanate nanotubes as catalysts for selective hydrogenation of nitroarenes. *Catalysis Today*, v. 392–393, p. 93–104, jun. 2022.

SHARMA, P. et al. Recent advances in hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbons via methanol intermediate over heterogeneous catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 11, n. 5, p. 1665–1697, 2021.

SILVA, F. E. DA. Materiais Mesoporosos Nanoestruturados com Diferentes Morfologias: Suporte para Catalisadores de Conversão de CO<sub>2</sub>. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2024.

SILVA, L. A. DA. Caracterização e avaliação de catalisadores de Fe suportado em zeólita HZSM-5 para a síntese de Fischer-Tropsch. Universidade Federal de São Paulo. São Paulo/SP, 2023.

SILVA, F. H. Síntese, caracterizações e aplicações de zeólitas: uma revisão bibliográfica. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba/PR, 2022.

SILVESTRE, Á. H. DE O.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). Instituto Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2012.

SIM, S.; CHO, E.-B.; CHATTERJEE, S. H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> uptake for hydrogen titanate (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) nanotubes and nanorods at ambient temperature and pressure. Chemical Engineering Journal, v. 303, p. 64–72, nov. 2016.

SOUSA, B. B. et al. Síntese e caracterização de zeólita tipo sodalita obtida a partir de resíduo de caulim. Cerâmica, v. 66, n. 380, p. 404–412, dez. 2020.

SOUZA, L. C. DE et al. Efeito do pH na capacidade máxima de remoção de cobre por zeólita natural. Matéria (Rio de Janeiro), v. 22, n. 2, 2017.

SOUZA, G. C. Síntese de catalisadores heterogêneos suportados em zeólitas para epoxidação. Porto Alegre: [s.n.].

SOUZA, J. DA C. Desenvolvimento de zeólitas hierárquicas de diferentes dimensionalidades com potencial para processamento de hidrocarbonetos volumosos. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN, 2022.

SU, X. et al. Designing of highly selective and high-temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions. *Journal of Energy Chemistry*, v. 26, n. 5, p. 854–867, set. 2017.

SUN, R. et al. Heterogeneous catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to formic acid/formate: from nanoscale to single atom. *Energy & Environmental Science*, v. 14, n. 3, p. 1247–1285, 2021.

SUN, S. et al. Ni/support-CaO bifunctional combined materials for integrated CO<sub>2</sub> capture and reverse water-gas shift reaction: Influence of different supports. *Separation and Purification Technology*, v. 298, p. 121604, out. 2022.

THOMMES, M.; GUILLET-NICOLAS, R.; CYCHOSZ, K. A. Physical Adsorption Characterization of Mesoporous Zeolites. In: *Mesoporous Zeolites*. [s.l.] Wiley, 2015. p. 349–384.

TSAI, C.-C. et al. In situ Sn<sup>2+</sup>-incorporation synthesis of titanate nanotubes for photocatalytic dye degradation under visible light illumination. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 546, p. 95–101, jan. 2013.

VASCONCELOS, A. A. et al. Zeolites: A Theoretical and Practical Approach with Uses in (Bio)Chemical Processes. *Applied Sciences*, v. 13, n. 3, p. 1897, 1 fev. 2023.

VICENTE, J. G. P.; LIMA, P. M.; CARDOSO, D. CATALYTIC PROPERTIES OF NANOMETRIC ZEOLITE X CONTAINING METHYLAMMONIUM CATIONS. *Química Nova*, 2016.

VIDALETTI, T. PROCESSO SUSTENTÁVEL DE GLICÓLISE DE PET PÓS-CONSUMO: ESTUDO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR, ETILENOGLICOL E ÁGUA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2023.

WANG, C. et al. Product Selectivity Controlled by Nanoporous Environments in Zeolite Crystals Enveloping Rhodium Nanoparticle Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 21, p. 8482–8488, 29 maio 2019.

WANG, H. et al. Ni nanoparticles encapsulated in the channel of titanate nanotubes: Efficient noble-metal-free catalysts for selective hydrogen generation from hydrous hydrazine. *Chemical Engineering Journal*, v. 332, p. 637–646, jan. 2018.

WANG, L. et al. Effect of precipitants on Ni-CeO<sub>2</sub> catalysts prepared by a co-precipitation method for the reverse water-gas shift reaction. *Journal of Rare Earths*, v. 31, n. 10, p. 969–974, out. 2013.

WANG, L. et al. NbOPO<sub>4</sub> Supported Rh Nanoparticles with Strong Metal-Support Interactions for Selective CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ChemSusChem*, v. 13, n. 23, p. 6300–6306, 7 dez. 2020.

WANG, W. et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Society Reviews*, v. 40, n. 7, p. 3703, 2011.

WANG, W. et al. Reverse water gas shift over In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Today*, v. 259, p. 402–408, jan. 2016.

WEI, B. et al. Effect of different acid-leached USY zeolites on in-situ catalytic upgrading of lignite tar. *Fuel*, v. 266, p. 117089, abr. 2020.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 1 jun. 2000.

XIAODING, X.; MOULIJN, J. A. Mitigation of CO<sub>2</sub> by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. *Energy & Fuels*, v. 10, n. 2, p. 305–325, 20 mar. 1996.

XU, J. et al. Biogas reforming for hydrogen production over a Ni–Co bimetallic catalyst: Effect of operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 23, p. 13013–13020, dez. 2010.

XU, M.; CAO, C.; XU, J. Understanding kinetically interplaying reverse water-gas shift and Fischer-Tropsch synthesis during CO<sub>2</sub> hydrogenation over Fe-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 641, p. 118682, jul. 2022.

XU, S. et al. Non-thermal plasma catalysis for CO<sub>2</sub> conversion and catalyst design for the process. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 54, n. 23, p. 233001, 10 jun. 2021.

YADAV, M. et al. Noble metal nanoparticles and nanodiamond modified strontium titanate photocatalysts for room temperature CO production from direct hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 78, p. 102621, dez. 2023.

YANG, S.-C. et al. Synergy between Ceria Oxygen Vacancies and Cu Nanoparticles Facilitates the Catalytic Conversion of CO<sub>2</sub> to CO under Mild Conditions. *ACS Catalysis*, v. 8, n. 12, p. 12056–12066, 7 dez. 2018.

YANG, X. et al. Pd nano-particles (NPs) confined in titanate nanotubes (TNTs) for hydrogenation of cinnamaldehyde. *Catalysis Communications*, v. 59, p. 184–188, jan. 2015.

YANG, X. et al. Promotion effects of potassium on the activity and selectivity of Pt/zeolite catalysts for reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 216, p. 95–105, nov. 2017.

YASSUE-CORDEIRO, P. H. et al. Desenvolvimento e caracterização de filmes compósitos de quitosana e zeólitas com prata. *Polímeros*, v. 25, n. 5, p. 492–502, out. 2015.

YORO, K. O.; DARAMOLA, M. O. CO<sub>2</sub> emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. In: *Advances in Carbon Capture*. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 3–28.

YU, Y. et al. Highly active and stable copper catalysts derived from copper silicate double-shell nanofibers with strong metal–support interactions for the RWGS reaction. *Chemical Communications*, v. 55, n. 29, p. 4178–4181, 2019.

YUE, Y. et al. Direct Synthesis of Hierarchical FeCu-ZSM-5 Zeolite with Wide Temperature Window in Selective Catalytic Reduction of NO by NH<sub>3</sub>. *ChemCatChem*, v. 11, n. 19, p. 4744–4754, 7 out. 2019.

ZHANG, F.; CHEN, W.; LI, W. Recent advances in the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> to chemicals and demonstration projects in China. *Molecular Catalysis*, v. 541, p. 113093, abr. 2023.

ZHANG, L. et al. Engineering nanointerfaces of Cu-based catalysts for balancing activity and stability of reverse water-gas-shift reaction. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 71, p. 102460, maio 2023.

ZHANG, S. et al. CO<sub>2</sub> Reduction: From Homogeneous to Heterogeneous Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, v. 53, n. 1, p. 255–264, 21 jan. 2020.

ZHANG, S.; CHEN, Q.; PENG, L.-M. Structure and formation of nanotubes. In alkali environment. *Physical Review B*, v. 71, n. 1, p. 014104, 4 jan. 2005.

ZHANG, X. et al. Highly Dispersed Copper over  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C as an Efficient and Stable Catalyst for the Reverse Water Gas Shift (RWGS) Reaction. *ACS Catalysis*, v. 7, n. 1, p. 912–918, 6 jan. 2017.

ZHANG, Z. et al. Zn and Na promoted Fe catalysts for sustainable production of high-valued olefins by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Fuel*, v. 309, p. 122105, fev. 2022.

ZHAO, B.; PAN, Y.; LIU, C. The promotion effect of CeO<sub>2</sub> on CO<sub>2</sub> adsorption and hydrogenation over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Today*, v. 194, n. 1, p. 60–64, out. 2012.

ZHAO, Z. et al. Atomically dispersed Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst with superior CO selectivity in reverse water gas shift reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 291, p. 120101, ago. 2021.

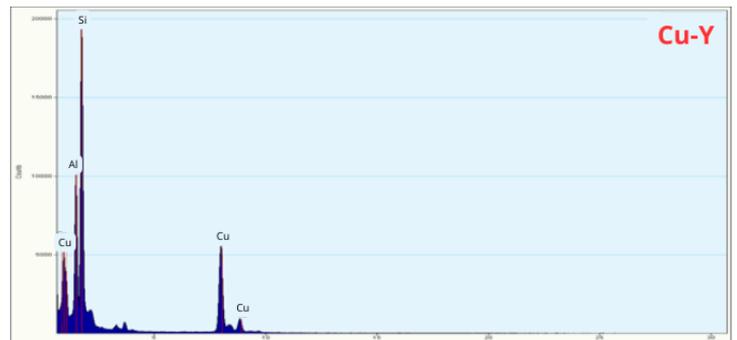
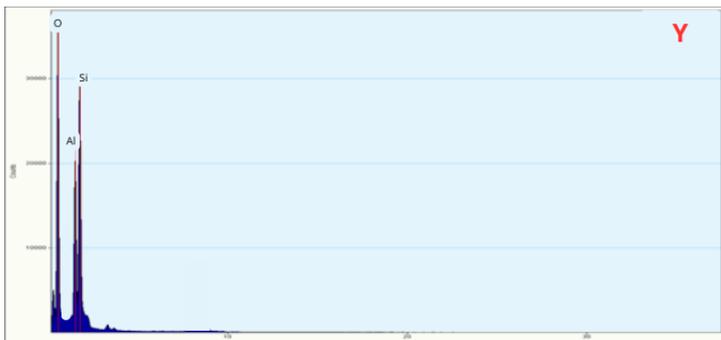
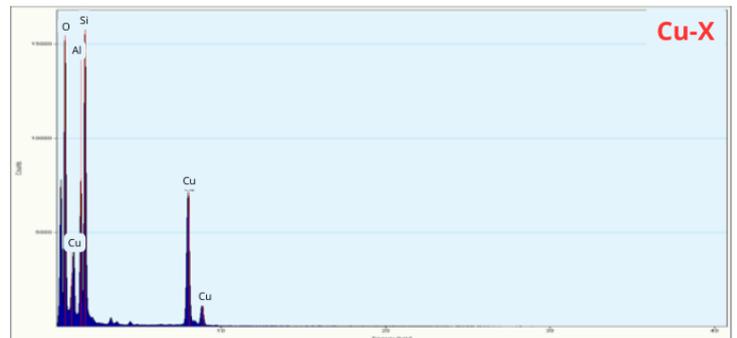
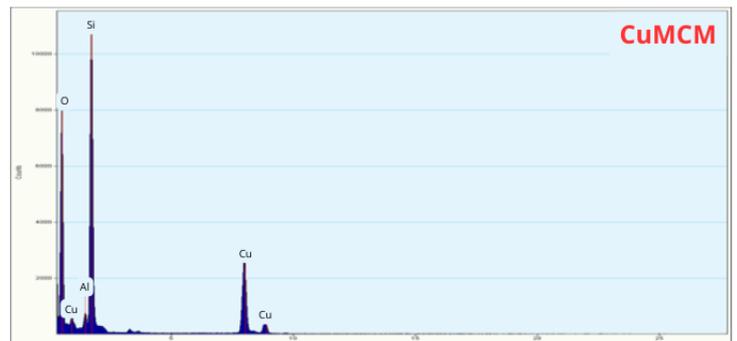
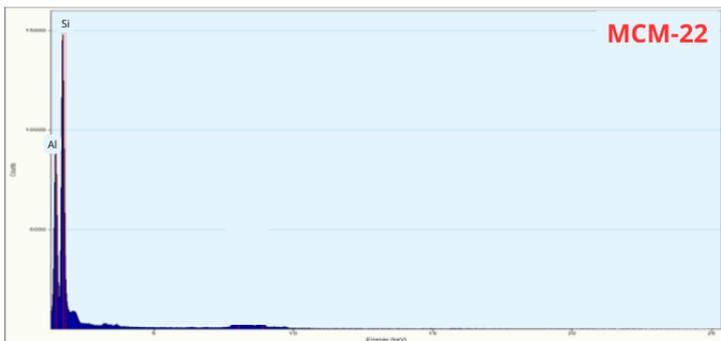
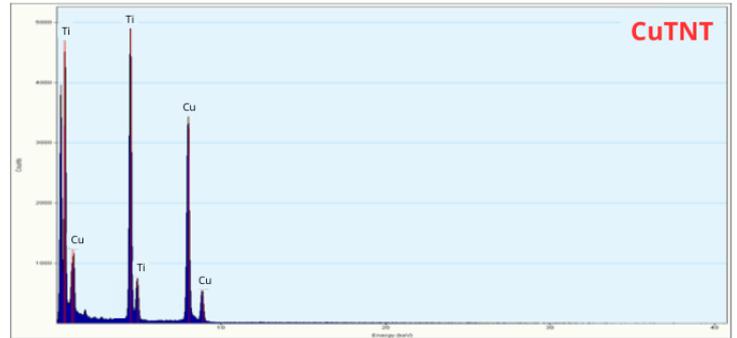
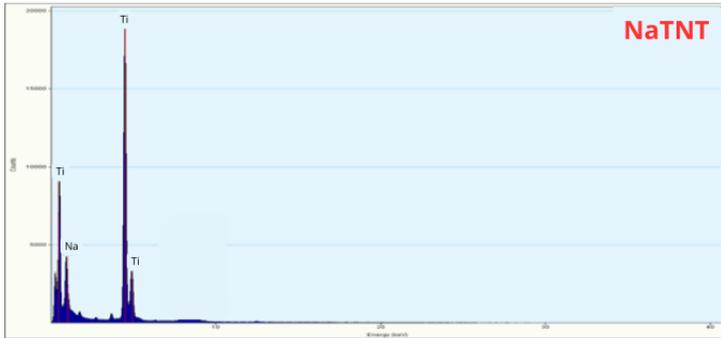
ZHU, J.; MENG, X.; XIAO, F. Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 7, n. 2, p. 233–248, 11 jun. 2013.

ZHU, M.; GE, Q.; ZHU, X. Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> to CO via Reverse Water Gas Shift Reaction: Recent Advances in the Design of Active and Selective Supported Metal Catalysts. *Transactions of Tianjin University*, v. 26, n. 3, p. 172–187, 13 jun. 2020.

ZHUANG, M. et al. Emissions of non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases from livestock in China during 2000–2015: Magnitude, trends and spatiotemporal patterns. *Journal of Environmental Management*, v. 242, p. 40–45, jul. 2019.

## **ANEXOS**

**Anexo A – EDS dos suportes (TNT, MCM-22, X e Y) e dos catalisadores (Cu-TNT, Cu-MCM, Cu-X e Cu-Y).**



**Anexo B – Dados brutos do CG para os suportes e catalisadores estudados.**

TNT	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	38064,4	172,4	737949,6	4,904030863	99,54912699
	42091,0	203,0	750645,8	5,308219022	99,51994272
	41285,7	202,6	793834,4	4,942481836	99,51178311
	39498,9	194,2	791091,8	4,754405892	99,5108237
500°C	75159,1	102,1	725561,5	9,385235719	99,86430862
	76115,4	97,9	720399,9	9,554876874	99,8714812
	70880,9	96,2	722248,8	8,935775418	99,86447877
	68842,4	92,2	714236,7	8,790214432	99,86621897
550°C	102615,2	22,3	706994,9	12,67429591	99,97824919
	89302,4	15,9	709429,4	11,18030186	99,98222872
	80393,6	9,7	718504,7	10,06293946	99,98789603
	75360,4	5,4	742171,4	9,217982656	99,99290062
600°C	104376,8	1,9	738797,0	12,37901199	99,99814617
	95719,7	-4,3	743588,9	11,40465127	100,0045385
	93882,6	-8,5	723142,5	11,49090576	100,0090376
	92725,0	-10,0	728073,0	11,2970666	100,0107507
650°C	166083,9	20,2	714282,9	18,8648707	99,98782691
	164120,9	10,4	710708,2	18,76011722	99,99369224
	163139,4	8,1	705639,0	18,77784997	99,99500759
	166134,2	4,0	718859,1	18,77228427	99,99761012
700°C	305654,5	39,6	665948,0	31,45751815	99,98703165
	332028,5	28,9	662727,7	33,37690293	99,99128208
	342925,3	16,7	633375,5	35,12436786	99,99514014
	367286,0	9,8	641618,8	36,40407722	99,99734097

Cu-TNT	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	26397,1	4,2	18115,4	59,29696059	99,98391558
	54205,5	24,0	25271,4	68,18230202	99,9557796
	36211,8	22,5	24581,9	59,54309393	99,9380076
	61956,6	30,4	38966,9	61,37123923	99,95101715
500°C	23688,8	65,6	14924,4	61,24497556	99,72389353
	12011,8	61,0	9978,8	54,47156191	99,49502503
	11332,3	48,1	6988,1	61,69407083	99,57707775
	21927,2	59,3	15454,5	58,56478978	99,73040717
550°C	18283,0	84,0	13908,4	56,64691206	99,5427878
	18399,7	90,6	13250,7	57,96832515	99,51019956
	15572,0	98,9	10619,8	59,23014351	99,36902196
	17688,1	79,2	10617,9	62,31462295	99,55434659
600°C	15041,4	91,2	8761,3	62,95082373	99,39741693
	12046,7	79,8	8877,2	57,3550009	99,3416401
	92970,8	77,1	66262,4	58,35830906	99,91709116
	18917,0	82,5	14243,5	56,9051658	99,56581689
650°C	45794,3	66,3	28345,3	61,71245522	99,85540523
	58553,4	52,4	40511,1	59,07508754	99,91057461
	50122,8	57,2	33878,3	59,62865466	99,88607112
	37917,3	49,0	25426,0	59,81371171	99,87086587
700°C	34659,7	32,5	26648,2	56,50380794	99,90621381
	38048,0	43,9	26555,6	58,85457008	99,88469597
	34440,1	45,1	25899,7	57,03431828	99,86923536
	25007,2	6,0	18091,5	58,01509571	99,97598871

MCM-22	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	38064,4	172,4	737949,6	4,904030863	99,54912699
	42091,0	203,0	750645,8	5,308219022	99,51994272
	41285,7	202,6	793834,4	4,942481836	99,51178311
	39498,9	194,2	791091,8	4,754405892	99,5108237
500°C	46646,0	220,3	735422,7	5,96276147	99,52993968
	46620,9	203,0	723774,2	6,049957791	99,56638486
	46771,9	202,6	689044,6	6,354707825	99,56880245
	40505,5	194,2	684899,8	5,582352408	99,52292267
550°C	2605,5	172,4	50567,9	4,884219793	93,79394804
	93505,1	150,2	764112,4	10,90098418	99,8396247
	70830,6	120,5	792832,9	8,200031361	99,8301646
	69471,6	164,5	787979,3	8,100552463	99,76377191
600°C	75159,1	102,1	725561,5	9,385235719	99,86430862
	76115,4	97,9	720399,9	9,554876874	99,8714812
	70880,9	96,2	722248,8	8,935775418	99,86447877
	68842,4	92,2	714236,7	8,790214432	99,86621897
650°C	102615,2	22,3	706994,9	12,67429591	99,97824919
	89302,4	15,9	709429,4	11,18030186	99,98222872
	80393,6	9,7	718504,7	10,06293946	99,98789603
	75360,4	5,4	742171,4	9,217982656	99,99290062
700°C	104376,8	1,9	738797,0	12,37901199	99,99814617
	95719,7	-4,3	743588,9	11,40465127	100,0045385
	93882,6	-8,5	723142,5	11,49090576	100,0090376
	92725,0	-10,0	728073,0	11,2970666	100,0107507

Cu-MCM	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	388064,4	7778,4	737949,6	34,23	98,03
	382091,0	7203,0	750645,8	33,52	98,15
	381285,7	7202,6	793834,4	32,25	98,15
	389498,9	7194,2	791091,8	32,79	98,19
500°C	375159,1	7202,1	575561,5	39,16	98,12
	376115,4	7197,9	570399,9	39,44	98,12
	370880,9	7196,2	592248,8	38,22	98,10
	368842,4	7192,2	574236,7	38,81	98,09
550°C	32615,2	522,3	29994,9	51,66	98,42
	39302,4	515,9	39429,4	49,59	98,70
	30393,6	529,7	28504,7	51,14	98,29
	37360,4	525,4	36171,4	50,45	98,61
600°C	34376,8	511,9	28797,0	53,98	98,53
	35719,7	541,3	33588,9	51,14	98,51
	33882,6	558,5	33142,5	50,13	98,38
	32725,0	560,0	30073,0	51,65	98,32
650°C	36083,9	50,2	24282,9	59,72	99,86
	34120,9	510,4	22708,2	59,51	98,53
	33139,4	558,1	25639,0	55,85	98,34
	36134,2	544,0	28859,1	55,14	98,52
700°C	35654,5	539,6	29948,0	53,91	98,51
	32028,5	528,9	26277,7	54,44	98,38
	32925,3	516,7	25375,5	55,98	98,46
	37286,0	519,8	31618,8	53,71	98,63

Zeólita X	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	128973,1	59445,2	5901150,4	2,117934558	68,45040725
	150542,5	60110,0	6253271,4	2,328964775	71,46485461
	131142,8	59337,4	5954581,9	2,134117085	68,84852401
	166591,6	59142,1	6244968,8	2,574552562	73,80006173
500°C	126397,1	59845,2	5001150,4	2,436620615	67,86701709
	154205,5	60142,0	5353271,4	2,769685095	71,94182475
	136211,8	59447,2	5354581,9	2,454160507	69,61693869
	161956,6	59330,3	5334966,9	2,914853133	73,18852141
550°C	168283,0	78451,3	4406708,4	3,616311618	68,20413545
	178399,7	78290,6	4409250,7	3,823445697	69,49998893
	185572,0	78998,9	4368619,8	4,00527501	70,14075357
	157688,1	78579,2	4387617,9	3,410294519	66,7414042
600°C	185041,4	78591,2	4380761,3	3,984188667	70,18912466
	172046,7	79879,8	4365877,2	3,725724908	68,29240408
	192970,8	78477,1	4366262,4	4,160907407	71,08943478
	178917,0	78382,5	4384243,5	3,854687553	69,53647369
650°C	145794,3	68466,3	3380345,3	4,055918035	68,04530633
	158553,4	61452,4	3408511,1	4,369648311	72,06782833
	150122,8	65257,2	3386878,3	4,167464086	69,70137771
	137917,3	66349,0	3352426,0	3,877684571	67,51837414
700°C	174659,7	66132,5	3336648,2	4,882252386	72,53543316
	188048,0	66143,9	3406555,6	5,136873939	73,97874575
	194440,1	66945,1	3819899,7	4,764189422	74,38834175
	153007,2	66246,0	3213091,5	4,457804793	69,7856194

Cu-X	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	2064,4	122,4	5949,6	25,37268536	94,40285309
	2091,0	123,0	5845,8	25,94340252	94,44287992
	1285,7	122,6	3234,4	27,69281768	91,2973501
	2498,9	124,2	5991,8	29,00681164	95,26623768
500°C	2646,0	120,3	5422,7	32,31202609	95,65127176
	2620,9	103,0	6774,2	27,59350854	96,21734755
	2771,9	102,6	9044,6	23,25580673	96,43222249
	2505,5	104,2	5899,8	29,44376971	96,008378
550°C	2605,5	102,4	4567,9	35,81086472	96,21852595
	2505,1	100,2	5112,4	32,45951174	96,15402035
	2830,6	120,5	5282,9	34,37674127	95,91671038
	2471,6	104,5	3799,3	38,76738078	95,94346156
600°C	2159,1	102,1	3561,5	37,08040324	95,48373516
	2115,4	97,9	3399,9	37,68627132	95,57467028
	2880,9	96,2	4248,8	39,86892132	96,76900768
	2842,4	92,2	4426,7	38,61317994	96,85750596
650°C	2615,2	92,3	2994,9	45,86132176	96,59008962
	2302,4	95,9	2529,4	46,72421564	96,0024084
	2393,6	9,7	2824,7	45,78453553	99,59506758
	2360,4	95,4	2171,4	51,01273626	96,11730681
700°C	4376,8	91,9	5797,0	42,63517224	97,94272019
	5719,7	94,3	6588,9	46,11579198	98,37731572
	3882,6	98,5	5142,5	42,55578846	97,52620638
	2725,0	100,0	3073,0	46,20178826	96,46125165

Zeólita Y	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	18064,4	3172,4	737949,6	2,379444666	85,06179562
	12091,0	2003,0	750645,8	1,581058078	85,78804245
	11285,7	2202,6	793834,4	1,397913045	83,67054794
	19498,9	3194,2	791091,8	2,396073475	85,92446207
500°C	18159,1	3102,1	725561,5	2,431514531	85,40948272
	18115,4	3097,9	720399,9	2,442703501	85,39623885
	18880,9	3096,2	720248,8	2,543819109	85,91173174
	18842,4	3092,2	714236,7	2,559518091	85,90257806
550°C	12615,2	2022,3	386994,9	3,140983905	86,18398133
	13302,4	2015,9	399429,4	3,207347088	86,84007312
	10393,6	2039,7	398504,7	2,529245553	83,59468926
	12360,4	2035,4	342171,4	3,466508976	85,86148061
600°C	10376,8	2021,9	338797,0	2,954713809	83,6924484
	10719,7	2024,3	343588,9	3,00834529	84,11540426
	13882,6	2028,5	323142,5	4,094517547	87,25113273
	12725,0	2030,0	328073,0	3,711765889	86,24211573
650°C	12083,9	2020,2	314282,9	3,679763023	85,67634533
	14120,9	2010,4	310708,2	4,320443027	87,53753812
	13139,4	2028,1	305639,0	4,095751441	86,62842503
	10134,2	2024,0	318859,1	3,061530752	83,35299296
700°C	18654,5	4039,6	365948,0	4,799916627	82,19961967
	12028,5	2028,9	362727,7	3,192394061	85,56670218
	12925,3	2016,7	333375,5	3,710793931	86,50337918
	17286,0	3029,8	341618,8	4,776010463	85,08664821

Cu-Y	Conc. (ppm)			Conversão CO <sub>2</sub>	Seletividade CO
	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>		
450°C	18064,4	2172,4	42949,6	28,59	89,27
	18091,0	2203,0	41645,8	29,21	89,14
	18285,7	2202,6	41834,4	29,34	89,25
	19498,9	2194,2	42091,8	30,57	89,89
500°C	15159,1	2102,1	18961,5	41,85	87,82
	16115,4	2097,9	30399,9	33,15	88,48
	10880,9	1896,2	19248,8	33,98	85,16
	14842,4	1892,2	19426,7	41,05	88,69
550°C	12615,2	2222,3	19994,9	36,22	85,02
	19302,4	2215,9	29429,4	37,89	89,70
	10393,6	1329,7	10504,7	46,76	88,66
	15360,4	2025,4	22171,4	38,83	88,35
600°C	14376,8	2221,9	18797,0	40,62	86,61
	15719,7	2414,3	13588,9	49,55	86,69
	13882,6	2028,5	13142,5	47,78	87,25
	12725,0	2120,0	14073,0	44,00	85,72
650°C	16083,9	2020,2	16282,9	46,77	88,84
	16120,9	2210,4	16708,2	46,01	87,94
	16139,4	2018,1	15639,0	47,75	88,89
	16134,2	2014,0	15859,1	47,44	88,90
700°C	15654,5	2039,6	15948,0	46,53	88,47
	17028,5	2028,9	12727,7	53,57	89,35
	12925,3	2016,7	10375,5	51,05	86,50
	17286,0	2109,8	11618,8	55,74	89,12



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo  
Porto Alegre – RS – Brasil  
Fone: (51) 3320-3513  
E-mail: [propesq@pucrs.br](mailto:propesq@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)