



HIDROGENAÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO CATALISADORES DE FERRO
SUPPORTADO EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS

Mirian Vitor de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo
Thiago de Melo Lima

Rio de Janeiro

Maio de 2025

HIDROGENAÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO CATALISADORES DE FERRO
SUPPORTADO EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS

Mirian Vitor de Souza

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Thiago de Melo Lima

Aprovada por: Prof. Fabio Souza Toniolo

Prof. Thiago de Melo Lima

Prof^a. Rita de Cássia Colman Simões

Prof. Fabio Bellot Noronha

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2025

Souza, Mirian Vitor

Hidrogenação de CO₂ utilizando catalisadores de ferro suportado em zeólitas hierárquicas / Mirian Vitor de Souza – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2025.

VIII, 87 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Thiago de Melo Lima

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2025.

Referências Bibliográficas: p. 79-87.

1. Hidrogenação de CO₂. 2. Ferro. 3. Zeólitas hierárquicas. I. Toniolo, Fabio Souza *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“É preciso que eu suporte duas ou três larvas
se quiser conhecer as borboletas.”*

O Pequeno Príncipe

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é o resultado de muito aprendizado e dedicação, mas também do apoio e colaboração de diversas pessoas e instituições que tornaram isso possível. Aqui deixo os meus sinceros agradecimentos.

Primeiramente, agradeço ao Fabio pela oportunidade, incentivo e orientação durante esse tempo. Agradeço também ao Thiago e à sua equipe do Grupo de Catálise e Valorização de Biomassa da UFF pela parceria e pelas zeólitas fornecidas para a realização deste trabalho.

À toda equipe técnica e colegas do NUCAT, especialmente Dora, Macarrão, Lucas, Nelson, Victória, Vitor, Priscilla, Débora, Hebert, Anacleto, Evelyn, Carla, Alexander, Carol e Gabi, agradeço por todo suporte nas análises e experimentos realizados e na troca de conhecimentos, sem vocês nada seria possível.

Aos laboratórios e instituições parceiras: UFF, UERJ, INT, CBPF e METALMAT, agradeço pela infraestrutura nas análises necessárias para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos que fiz no PEQ durante o mestrado e que fizeram parte de momentos alegres que tornaram essa etapa muito mais leve: vocês foram essenciais!

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos 3.1 da ANP e a Petrogal/Galp pelo apoio financeiro.

Por fim, mas não menos importante, agradeço à Deus por me tornar uma pessoa resiliente e me permitir mais essa conquista. Também agradeço à minha mãe e à minha família pelo apoio incondicional e incentivo à minha educação. E à Lívia, meu amor, obrigada por me incentivar, apoiar e estar sempre ao meu lado.

Gratidão!

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

HIDROGENAÇÃO DE CO₂ UTILIZANDO CATALISADORES DE FERRO SUPPORTADO EM ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS

Mirian Vitor de Souza

Maio/2025

Orientadores: Fabio Souza Toniolo

Thiago de Melo Lima

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, foram desenvolvidos e avaliados catalisadores de ferro promovidos por potássio suportados em zeólitas ZSM-5, comerciais (K-Fe/Z-45) e hierárquicas (K-Fe/Z-32D, K-Fe/Z-15D), visando a produção de hidrocarbonetos de valor agregado a partir da hidrogenação do CO₂. Buscou-se avaliar a influência da dessilicação sobre as propriedades ácidas e texturais e os seus impactos sobre o desempenho dos catalisadores na reação. Os materiais foram caracterizados por TGA, FRX, fisissorção de N₂, DRX, TPR, TPD, Mössbauer e MET e testados em reator contínuo a 30 bar, variando-se a temperatura (280, 300 e 320 °C) e o GHSV (3000, 6000 e 12000 mL/(g_{cat}.h)). Os resultados indicam que a formação de CH₄, hidrocarbonetos leves e CO foi o caminho preferencial da reação nas condições aqui estabelecidas, evidenciando os desafios para alcançar maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa e aromáticos. O catalisador K-Fe/Z-32D, com suporte hierárquico, apresentou a menor taxa de deposição de carbono (0,08 mg de C/(g_{cat}.h)) e a zeólita Z-32D também se mostrou ativa para a reação. A baixa formação de olefinas e a ausência de aromáticos observadas nas diversas condições avaliadas foram atribuídas à possível neutralização dos sítios ácidos da zeólita pela presença de K⁺, limitando as reações de oligomerização e aromatização. O presente estudo contribui para o entendimento do papel das zeólitas como suporte e dos desafios na produção seletiva de hidrocarbonetos de maior valor agregado a partir do CO₂.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

CO₂ HYDROGENATION USING IRON CATALYSTS SUPPORTED ON HIERARCHICAL ZEOLITES

Mirian Vitor de Souza

May/2025

Advisors: Fabio Souza Toniolo

Thiago de Melo Lima

Department: Chemical Engineering

In this work, potassium-promoted iron catalysts supported on commercial (K-Fe/Z-45) and hierarchical (K-Fe/Z-32D, K-Fe/Z-15D) ZSM-5 zeolites were developed and evaluated, aiming at the production of value-added hydrocarbons from the hydrogenation of CO₂. The aim was to evaluate the influence of desilication on the acidic and textural properties and their impacts on the performance of the catalysts in the reaction. The materials were characterized by TGA, XRF, N₂ physisorption, XRD, TPR, TPD, Mössbauer and TEM and tested in a continuous reactor at 30 bar, varying the temperature (280, 300 and 320 °C) and GHSV (3000, 6000 and 12000 mL/(g_{cat}·h)). The results indicate that the formation of CH₄, light hydrocarbons and CO was the preferred reaction pathway under the conditions established here, highlighting the challenges to achieve greater selectivity to long-chain and aromatic hydrocarbons. The K-Fe/Z-32D catalyst, with hierarchical support, presented the lowest carbon deposition rate (0.08 mg of C/(g_{cat}·h)) and the Z-32D zeolite was also active for the reaction. The low formation of olefins and the absence of aromatics observed under the various conditions evaluated were attributed to the possible neutralization of the acidic sites of the zeolite by the presence of K⁺, limiting the oligomerization and aromatization reactions. The present study contributes to the understanding of the role of zeolites as a support and the challenges in the selective production of higher added-value hydrocarbons from CO₂.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 O CO ₂ NO CONTEXTO DA TRANSIÇÃO ENERGÉTICA	4
2.2 CONVERSÃO CATALÍTICA DE CO ₂	7
2.3 COMBUSTÍVEIS E PRODUTOS QUÍMICOS DE INTERESSE NA ATUALIDADE	10
2.4 APLICAÇÕES CATALÍTICAS NA HIDROGENAÇÃO DE CO ₂ : ZEÓLITAS	13
2.5 CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS	25
2.6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	30
3. OBJETIVOS	32
3.1 OBJETIVO GERAL	32
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 SÍNTESE DAS ZEÓLITAS HIERÁRQUICAS	33
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES SUPORTADOS	34
4.3 CARACTERIZAÇÃO	34
4.3.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	34
4.3.2 <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	35
4.3.3 <i>Fisissorção de N₂</i>	35
4.3.4 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	35
4.3.5 <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	36
4.3.6 <i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	36
4.3.7 <i>Dessorção à temperatura programada (TPD)</i>	37
4.3.8 <i>Microscopia eletrônica</i>	37
4.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	40
5.1.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	40
5.1.2 <i>Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)</i>	41
5.1.3 <i>Fisissorção de N₂</i>	42
5.1.4 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	45
5.1.5 <i>Espectroscopia Mössbauer</i>	46
5.1.6 <i>Redução à temperatura programada (TPR)</i>	51
5.1.7 <i>Dessorção de NH₃ à temperatura programada (TPD-NH₃)</i>	53
5.1.8 <i>Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂)</i>	55
5.1.9 <i>Microscopia eletrônica</i>	57
5.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	62
5.2.1 <i>Efeito do suporte</i>	62
5.2.2 <i>Efeito da velocidade espacial</i>	68
5.2.3 <i>Efeito da temperatura de reação</i>	70
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES APÓS A REAÇÃO	73
5.3.1 <i>Análise termogravimétrica (TGA/DTG)</i>	73
5.3.2 <i>Difração de raios X (DRX)</i>	75
6. CONCLUSÕES	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. Introdução

A intensificação dos efeitos das mudanças climáticas, impulsionada principalmente pelas emissões de gases de efeito estufa (GEE), tem provocado uma mobilização mundial em torno da necessidade de transição para modelos energéticos sustentáveis. Entre os diversos gases que contribuem para o agravamento do aquecimento global, o dióxido de carbono (CO₂) destaca-se por sua abundância e forte correlação com atividades industriais e energéticas baseadas na queima de combustíveis fósseis. De acordo com a *World Meteorological Organization* (WMO, 2023), os níveis atmosféricos de CO₂ ultrapassaram em 50 % os níveis pré-industriais pela primeira vez na história recente, evidenciando a urgência de ações concretas para mitigação.

Nos últimos anos, eventos climáticos extremos como ondas de calor intensas, secas prolongadas, inundações severas e incêndios florestais de grandes proporções tornaram-se cada vez mais frequentes e intensos, o que é reflexo direto do aumento da temperatura média global. Esse cenário reforça os alertas da comunidade científica sobre a necessidade de limitar o aquecimento a 1,5 °C, conforme estabelecido no Acordo de Paris. O compromisso internacional visa reduzir significativamente as emissões de GEE e promover o desenvolvimento de tecnologias limpas e soluções sustentáveis que permitam mitigar os impactos das mudanças climáticas e garantir a resiliência dos sistemas socioambientais (MCTI, 2021).

Nesse cenário, o desenvolvimento de tecnologias de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS, do inglês *Carbon Capture, Utilization and Storage*) surge como uma das alternativas mais promissoras para combater os impactos ambientais do CO₂, ao mesmo tempo em que se exploram rotas inovadoras de produção de energia e produtos químicos de valor agregado. A conversão do CO₂ em compostos úteis constitui não apenas uma estratégia ambientalmente favorável, mas também uma oportunidade tecnológica e econômica (Minyukova; Dokuchits, 2023).

Uma das abordagens mais estudadas atualmente envolve a conversão catalítica do CO₂, especialmente por meio de sua hidrogenação. Essa estratégia é relevante por permitir a produção de diferentes hidrocarbonetos, como metano, olefinas e parafinas, além de álcoois e compostos aromáticos, todos com aplicações industriais consolidadas.

No entanto, para a construção de um ciclo de carbono fechado, é indispensável a utilização de fontes renováveis de hidrogênio (Chauvy *et al.*, 2019).

A estabilidade termodinâmica do CO₂ representa um desafio significativo para sua ativação, exigindo condições reacionais severas e o emprego de catalisadores altamente eficientes. A compreensão da interação entre catalisador e reagente, bem como dos mecanismos de reação e produtos intermediários formados, é fundamental para o avanço dessa área. Nesse contexto, catalisadores multifuncionais à base de ferro ganham destaque, tanto por seu custo relativamente baixo quanto por sua capacidade de conduzir múltiplas etapas da reação, como a redução do CO₂ a CO (via RWGS) e a subsequente síntese de hidrocarbonetos por Fischer-Tropsch ou a via intermedia pelo metanol (Kamkeng *et al.*, 2021; Ojelade; Zaman, 2021).

Além disso, a seletividade da reação pode ser ajustada a partir da modificação da composição catalítica e da estrutura dos suportes. Entre os suportes com maior potencial, as zeólitas se destacam devido à sua estrutura microporosa, elevada área superficial e acidez ajustável. A zeólita ZSM-5, em particular, é amplamente utilizada na indústria petroquímica por sua capacidade de induzir reações específicas a partir de seus sítios ácidos e pela seletividade de forma proporcionada por sua estrutura MFI (Bensafi *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2009).

Apesar da eficácia das zeólitas convencionais, limitações difusionais associadas à sua microporosidade podem restringir o desempenho catalítico em reações com moléculas maiores. Para contornar esse problema, o desenvolvimento de zeólitas hierárquicas — que combinam microporos, mesoporos e até macroporos — tem se mostrado uma boa estratégia. Sobretudo, a inserção de mesoporosidade em sistemas tradicionalmente microporosos promove melhor acessibilidade aos sítios ativos, maior taxa de difusão de reagentes e produtos e, conseqüentemente, aumento na conversão e seletividade da reação (Da Rocha *et al.*, 2023; Feliczak-Guzik, 2018).

No contexto de catalisadores multifuncionais e baseados em ferro, a adição de promotores, como o potássio, também tem sido amplamente empregada com o objetivo de modificar o ambiente eletrônico dos sítios metálicos e inibir reações indesejadas, como a formação de metano, que reduz a eficiência da produção de compostos de maior cadeia (Fedorov *et al.*, 2023; Ojelade; Zaman, 2021).

A hidrogenação do CO₂, quando conduzida sob condições adequadas e com catalisadores otimizados, permite a formação de olefinas e aromáticos — compostos de alto interesse na indústria petroquímica e de materiais. O aumento da demanda por esses produtos, aliados às metas globais de descarbonização, reforça o papel estratégico dessa rota. Ainda, a produção de olefinas leves, como etileno e propileno, pode ser direcionada à fabricação de Combustíveis de Aviação Sustentáveis (*Sustainable Aviation Fuels* - SAFs), ampliando o escopo de aplicação das tecnologias envolvidas (Cabrera; De Sousa, 2022; Costa, 2018).

Por fim, é importante ressaltar que, apesar dos avanços significativos na área, ainda há desafios a serem superados para a viabilização em escala industrial. Questões como estabilidade catalítica, resistência à coqueificação e seletividade controlada permanecem como temas centrais da pesquisa atual. Além disso, há necessidade de maior compreensão sobre a interação entre a acidez e a estrutura das zeólitas e suas implicações na reação de hidrogenação de CO₂. Também é importante compreender o efeito da inserção da estrutura mesoporosa em zeólitas hierárquicas em reações de conversão de CO₂, pois é um tipo de suporte relativamente novo para a aplicação de interesse. Tal fato se torna interessante, pois além de inserir poros mais largos, os tratamentos utilizados aqui nesta dissertação (pós-tratamentos de zeólitas comerciais) causam a redução da acidez total dos materiais finais.

Portanto, este trabalho propõe-se a investigar o desenvolvimento e a aplicação de catalisadores multifuncionais de óxido de ferro promovidos por potássio e suportados em zeólitas H-ZSM-5 hierárquicas, com o objetivo de promover a conversão do CO₂ em compostos de interesse industrial, como olefinas e aromáticos. A abordagem integra a caracterização detalhada dos materiais, testes catalíticos sob diferentes condições reacionais e avaliação da influência da estrutura zeolítica e de sua interação com a fase de ferro e potássio sobre o desempenho catalítico. Tudo isso a fim de contribuir para o avanço do conhecimento científico no campo da química sustentável.

2. Revisão bibliográfica

2.1 O CO₂ no contexto da transição energética

Atualmente há grande busca por tecnologias de captura e conversão de dióxido de carbono (CO₂) para produção de energia e de produtos químicos de valor agregado, com o intuito de reduzir o uso de fontes não renováveis e, ao mesmo tempo, mitigar o impacto do CO₂ no meio ambiente (Minyukova; Dokuchits, 2023). A crescente preocupação com o aquecimento global e a dependência de fontes de energia não renováveis impulsionam a busca por soluções inovadoras.

A energia proveniente de combustíveis fósseis tem sido uma fonte dominante de energia global por décadas e contribui significativamente para o crescimento econômico, mas apresenta desafios ambientais. Carvão, petróleo e gás natural são amplamente utilizados em setores como transporte, geração de eletricidade e produção industrial. Segundo Rapier (2023), os combustíveis fósseis mantiveram uma quota de 82 % do consumo total mundial de energia primária em 2022, enquanto o consumo de fontes renováveis foi de apenas 7,5 %.

De acordo com a **Figura 2.1** é possível observar as contribuições de diferentes setores nas emissões globais de CO₂. De acordo com os dados, a indústria de produção de energia é a principal responsável, com aproximadamente 38 % dessas emissões, seguida pelo setor de transportes com 20 % (Filonchyk *et al.*, 2024).

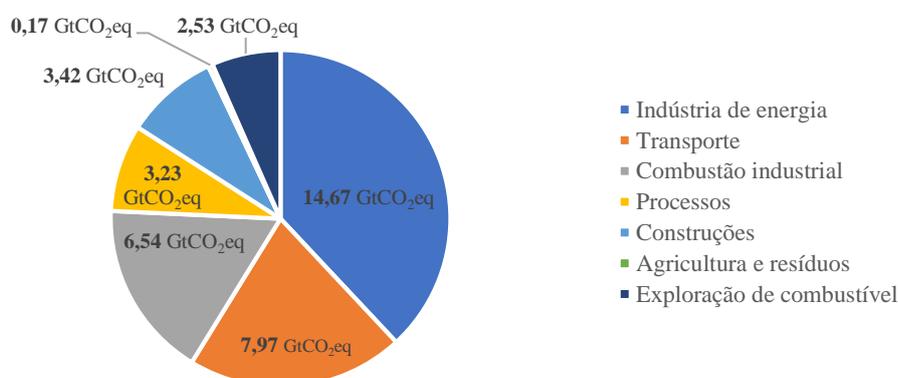


Figura 2.1 – Contribuição dos GEE em gigatoneladas equivalentes de CO₂ (GtCO₂eq) por setor (adaptado de Filonchyk *et al.*, 2024).

A queima dos combustíveis fósseis para geração de energia é a principal fonte emissora de CO₂, tendo aumentado de quase 10 Gt de CO₂/ano na década de 1960 para mais de 37 Gt de CO₂/ano em 2024 (**Figura 2.2**) (Global Carbon Project, 2024).

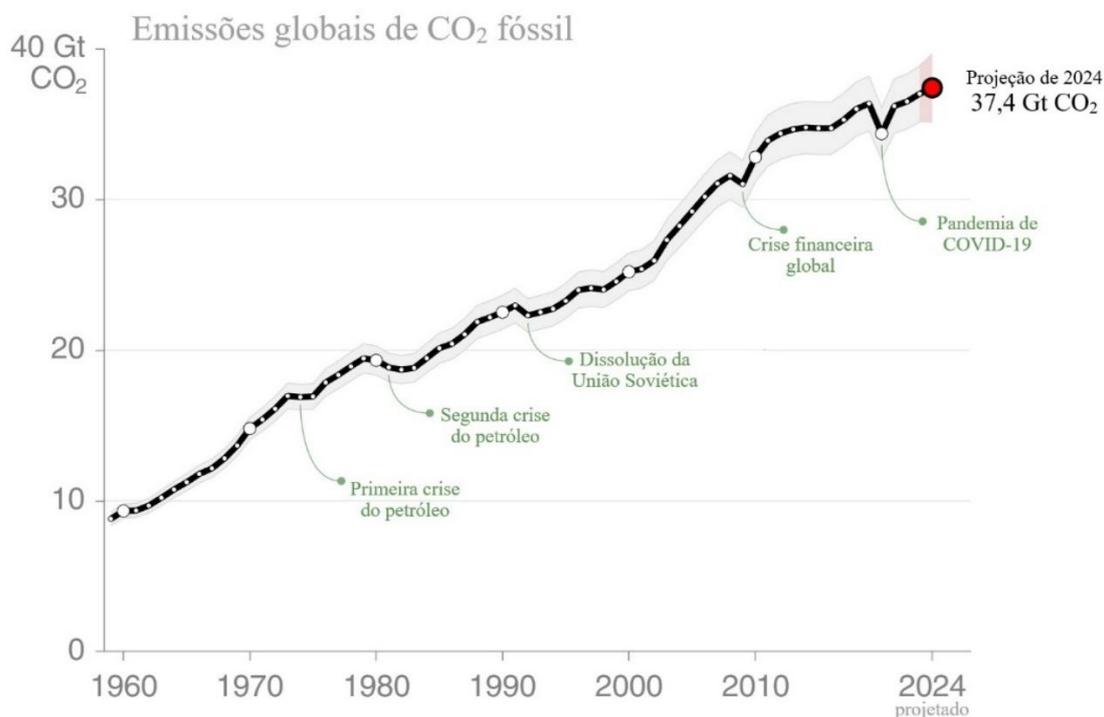


Figura 2.2 - Emissões globais de CO₂ fóssil (adaptado de Global Carbon Project, 2024).

Nesse sentido, o CO₂ é considerado o principal gás de efeito estufa (GEE), e suas emissões crescentes contribuem para o aquecimento global, provocando grandes mudanças nos padrões climáticos. Segundo dados da *World Meteorological Organization* (WMO), os níveis de CO₂ no planeta ultrapassaram os níveis pré-industriais em 50 % pela primeira vez na história em 2022 (WMO, 2023). Com isso, já existem eventos climáticos intensos sendo vivenciados atualmente, como fortes ondas de calor, períodos de chuvas e secas ao extremo, redução do gelo marinho e elevação do nível do mar.

O Acordo de Paris, em vigor desde 2016, é considerado um marco global significativo para enfrentar as mudanças climáticas, visando reduzir as emissões de GEE, como o CO₂, no contexto do desenvolvimento sustentável. O compromisso entre os países tem o objetivo de manter o aumento da temperatura média global abaixo de 2 °C, com

esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5 °C acima dos níveis pré-industriais (MCTI, 2021).

Dessa forma, torna-se essencial alterar os padrões de produção atuais para modelos de desenvolvimento sustentáveis e, para isso, são necessários investimentos em tecnologias e implementação de políticas públicas que incentivem a adoção de energias limpas e fomentem a infraestrutura adequada para facilitar essa transição. A recuperação da pandemia de Covid-19 e a resposta à crise energética global proporcionaram um grande impulso ao investimento global em energia limpa (**Figura 2.3**).

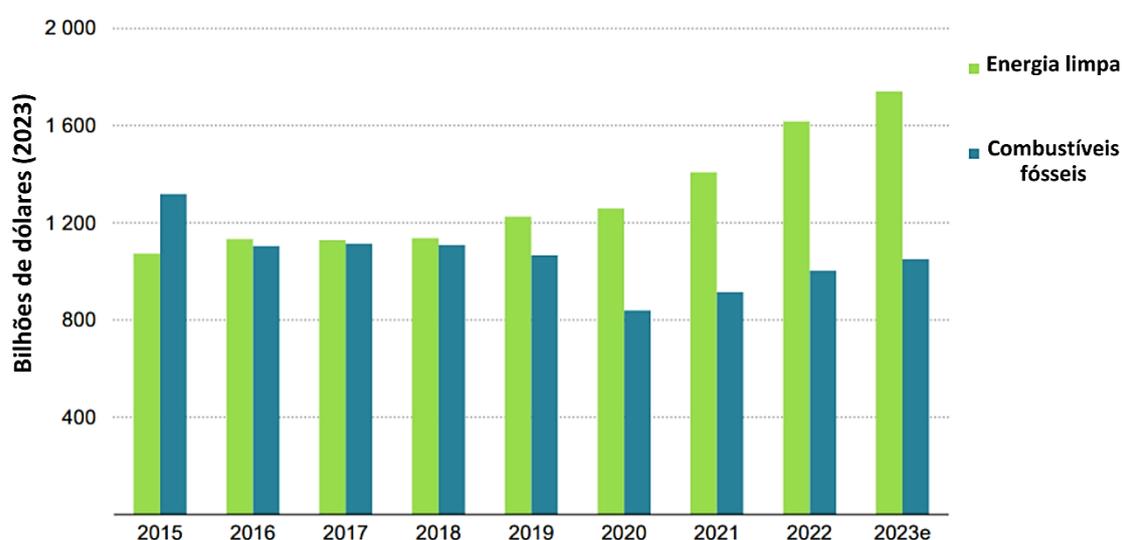


Figura 2.3 – Investimento energético global (em bilhões de dólares) em energia limpa e em combustíveis fósseis entre 2015 e 2023 (estimado) (adaptado de IEA, 2023a).

Na busca por recursos para mitigar o impacto ambiental do CO₂, tem-se as tecnologias de Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCUS). A CCUS envolve a captura de CO₂ de fontes geradoras de energia baseadas em combustíveis fósseis ou de instalações industriais, antes que seja liberado na atmosfera. Quando não é utilizado no próprio processo, o CO₂ capturado é comprimido e transportado para ser utilizado em algumas aplicações. Ainda pode ser armazenado de forma permanente em formações geológicas no subsolo, como reservatórios esgotados de petróleo e gás ou aquíferos salinos (IEA, 2023b).

No que se refere a utilização, uma vez capturado, o CO₂ pode ser submetido a diferentes métodos de conversão, que transformam esse poluente em produtos úteis, visto sua vantagem como fonte abundante de carbono. Entre as tecnologias de conversão, pode-se citar a conversão química, a mineralização e os processos biológicos, que seguem rotas como conversão termoquímica, eletroquímica e fotocatalítica (Chauvy *et al.*, 2019).

2.2 Conversão catalítica de CO₂

Existem alguns caminhos possíveis quando se trata da conversão catalítica de CO₂. Dentre essas rotas, encontram-se a catálise homogênea e heterogênea, que podem utilizar, respectivamente, compostos orgânicos e metálicos, por exemplo, para a produção de metano, metanol e outros hidrocarbonetos. Alternativamente, tem-se a fotocatalise, que induz a redução de CO₂ em produtos como hidrocarbonetos e oxigenados utilizando a luz solar para ativar os fotocatalisadores. Seguindo a mesma linha, tem-se a eletrocatalise, que reduz o CO₂ por meio de eletrodos que facilitam a formação de produtos como hidrocarbonetos ou oxigenados (Kondratenko *et al.*, 2013).

A conversão catalítica do CO₂ por meio da hidrogenação, além de poder ser utilizada em diferentes rotas, representa um campo de pesquisa importante na busca por soluções ambientais e energéticas. Com essa reação é possível produzir diversos compostos de valor agregado, como olefinas, parafinas, metanol (CH₃OH), metano (CH₄), éter dimetílico (DME) e outros (**Figura 2.4**).

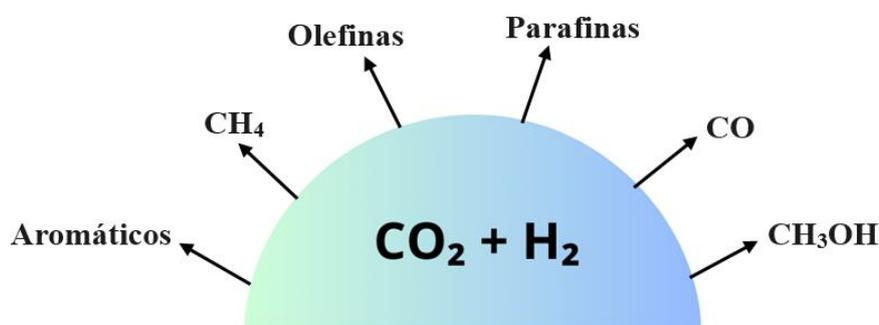


Figura 2.4 – Alguns produtos gerados a partir da hidrogenação de CO₂.

Como relatado no estudo de Chauvy *et al.* (2019), a produção de compostos à base de CO₂ envolve utilização abundante de hidrogênio. Sabendo-se que a maior parte da produção de hidrogênio (96 %) ainda vem da queima de combustíveis fósseis (hidrogênio cinza), é fundamental incentivar a produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, de modo a não comprometer o objetivo de mitigar as emissões de GEE e permitir um ciclo de baixa pegada de carbono. O desenvolvimento de técnicas de produção de hidrogênio por eletrólise da água (hidrogênio verde) vem se destacando por representar uma tecnologia versátil e sustentável que contribui para uma transição energética limpa (Arsad *et al.*, 2024).

Pensando na hidrogenação do CO₂ por meio da catálise heterogênea, a compreensão dos mecanismos de reação, a seletividade dos catalisadores e a aplicação em larga escala dos processos são desafios que a pesquisa atual enfrenta, mas que também oferecem oportunidades significativas para avanços científicos e tecnológicos.

A molécula de CO₂ é altamente estável do ponto de vista termodinâmico devido à presença de duas ligações duplas covalentes entre o átomo central de carbono e os dois átomos de oxigênio. Essa estrutura linear e simétrica resulta em uma distribuição eletrônica estável, com o carbono completando seu octeto e os orbitais moleculares ocupados de forma energética favorável. Além disso, o CO₂ é um produto da combustão completa de compostos orgânicos, o que indica que sua formação é termodinamicamente favorecida, com entalpia padrão de formação no estado gasoso negativa (-393,5 kJ/mol) e baixa reatividade sob condições normais. Logo, quando se fala da síntese de produtos de valor agregado utilizando CO₂, surge a necessidade de utilização altas temperaturas e/ou pressões para quebrar as ligações da molécula, além de catalisadores ativos para reduzir a energia de ativação na conversão do CO₂ (Kamkeng *et al.*, 2021, *apud* Styring *et al.*, 2011 e Alper *et al.*, 2017).

Nesse sentido, as futuras pesquisas devem ser direcionadas ao desenvolvimento de catalisadores mais eficientes e com seletividade controlada, utilizando regiões de baixa temperatura. Além disso, fatores como o tamanho das nanopartículas metálicas ativas, a força de interação com os reagentes e a adição de promotores devem ser investigados com clareza. Estudos sobre a estabilidade dos catalisadores sob condições reacionais, mecanismos de reação e possíveis rotas de desativação também são essenciais para otimizar o desempenho e viabilizar a aplicação em escala industrial.

Como forma de melhorar a conversão de CO₂ a partir do hidrogênio com alto rendimento de produtos de valor agregado, muitos catalisadores sólidos vêm sendo estudados nessa reação. A **Tabela 2.1** apresenta trabalhos recentes da literatura que estudaram a hidrogenação do CO₂ para produzir diferentes compostos a partir de diferentes catalisadores.

Tabela 2.1 – Alguns produtos obtidos a partir da hidrogenação de CO₂ e os seus respectivos catalisadores.

Produto	Catalisador	Referência
Álcoois superiores	Co-Cu-Al	Lage <i>et al.</i> (2023)
Álcoois superiores	S-KCuFeZn	Wang <i>et al.</i> (2022)
Aromáticos leves	K/Fe-Cu-Al@HZSM-5	Zhang, C. <i>et al.</i> (2023)
Aromáticos leves	Cu-Fe ₃ O ₄ /ZSM-5	Xu <i>et al.</i> (2022)
Aromáticos	Na-Fe@C/HZSM-5	Wang <i>et al.</i> (2020)
Aromáticos	K-Fe/Al ₂ O ₃ + HZSM-5	Murciano <i>et al.</i> (2024)
Gasolina	Na-Fe ₃ O ₄ /HZSM-5	Wei <i>et al.</i> (2017)
Isoparafinas	Na-Fe ₃ O ₄ /ZSM-5	Noreen <i>et al.</i> (2020)
Metano	Ni/H-USY	Bacariza <i>et al.</i> (2018)
Metanol	Ru/In ₂ O ₃	Wu <i>et al.</i> (2021)
Metanol	Cu-ZnO _x	Li <i>et al.</i> (2024)
Olefinas leves	Fe-K/ZrO ₂	Gu <i>et al.</i> (2019)
Olefinas leves	ZnZrO _x /MOR-104	Tada <i>et al.</i> (2023)
Olefinas leves	Y ₂ O ₃ /Fe-Co-SAPO-34	Oni <i>et al.</i> (2022)
Tetrametilbenzeno	ZnZrO/ZSM-11	Hu <i>et al.</i> (2023)

De modo geral, para a formação de álcoois, utilizam-se principalmente catalisadores à base de cobre e cobalto. Para a produção de metanol, são comuns catalisadores de cobre em combinação com óxidos, como ZnO e Al₂O₃. A formação de metano é frequentemente associada ao uso de níquel, enquanto a síntese de olefinas é favorecida por catalisadores de ferro. Já a produção de aromáticos se beneficia do uso de zeólitas, que proporcionam alta seletividade devido à sua estrutura porosa e propriedades ácido-base.

2.3 Combustíveis e produtos químicos de interesse na atualidade

No contexto da transição energética, os combustíveis sintéticos ganham relevância como substitutos aos derivados de fontes fósseis. A síntese de combustíveis a partir de CO₂ utilizando fontes renováveis destaca-se como uma estratégia para atingir metas ambientais sem comprometer a infraestrutura existente. A possibilidade de produzir hidrocarbonetos de cadeia longa de forma sustentável, como gasolina e diesel, reforça o papel desses combustíveis na redução da dependência de recursos não renováveis (Choi *et al.*, 2017; Wei *et al.*, 2017).

Além dos combustíveis, a utilização do CO₂ como matéria-prima para a síntese de produtos químicos de valor agregado representa uma abordagem importante na química sustentável. A transformação do CO₂ em compostos orgânicos não apenas contribui para a redução das emissões, mas também promove a economia circular ao integrar um subproduto indesejado em cadeias produtivas.

Entre esses compostos, as olefinas e os aromáticos têm destaque por serem amplamente encontradas na indústria química e petroquímica como matérias-primas para a produção de diversos compostos, como resinas plásticas e aditivos para a produção de combustíveis (Costa, 2018). A demanda por esses compostos permanece alta, especialmente diante da busca por alternativas sustentáveis que possam substituir rotas tradicionais baseadas em petróleo. Assim, a produção de olefinas e aromáticos a partir da hidrogenação do CO₂ surge como uma solução promissora que une benefícios ambientais e econômicos.

As olefinas (ou alcenos) são hidrocarbonetos que possuem pelo menos uma ligação dupla entre os átomos de carbono na molécula. As mais conhecidas incluem o etileno (C₂H₄), o propileno (C₃H₆) e o butadieno (C₄H₆), chamadas de olefinas leves (ou inferiores). De acordo com Ojelade e Zaman (2021), etileno e propileno são os dois principais produtos petroquímicos do mundo e apresentam aumento significativo no consumo ao longo dos anos. Espera-se que o mercado global de olefinas atinja US\$ 475,5 milhões até o final de 2027.

As olefinas também podem ser utilizadas como intermediárias na produção de Combustíveis de Aviação Sustentáveis (SAFs), em que a partir das etapas de

oligomerização e hidrotratamento elas são convertidas a esses combustíveis (Cabrera; De Sousa, 2022).

Os SAFs, por sua vez, desempenham um papel importante na redução das emissões de GEE no setor da aviação, que atualmente depende predominantemente de combustíveis fósseis. Eles podem ser produzidos a partir de uma variedade de fontes renováveis, como biomassa, resíduos orgânicos e CO₂ capturado, tornando-os uma alternativa promissora para a descarbonização dos transportes aéreos. No entanto, apesar de seu potencial, a produção em larga escala enfrenta desafios significativos, como o alto custo de produção, a disponibilidade de matérias-primas e a necessidade de desenvolver infraestrutura de produção e distribuição (Undavalli *et al.*, 2023).

A **Figura 2.5** apresenta um esquema da produção de SAF a partir da hidrogenação do CO₂ utilizando as olefinas como produtos intermediários.

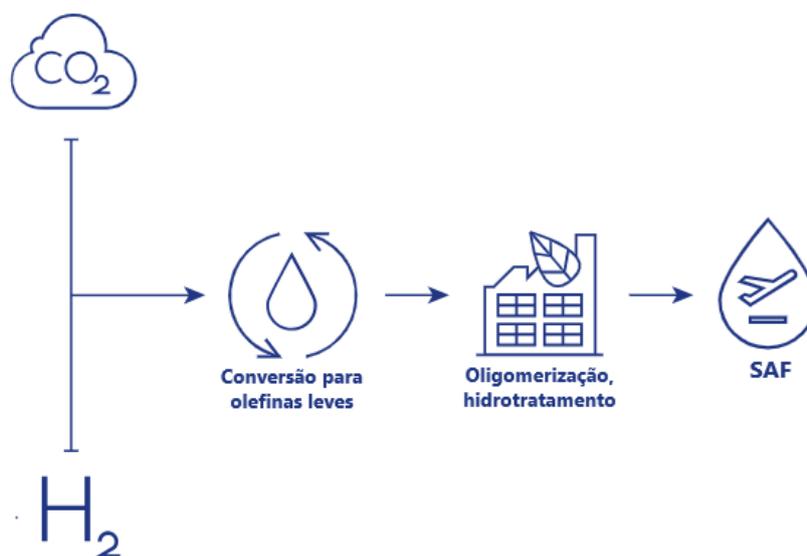


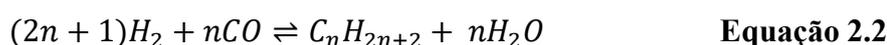
Figura 2.5 – Esquema da hidrogenação do CO₂ para produção de SAF (adaptado de TAKE-OFF PROJECT, 2021).

Já os aromáticos, um grupo de substâncias químicas cíclicas, têm importância para a geração de produtos químicos de plataforma para a produção de petroquímicos, polímeros e medicamentos. Entretanto, seu processamento ainda depende fortemente de energias fósseis a partir do craqueamento catalítico. Dessa forma, estratégias de novas rotas para sua produção são necessárias (Zhang, C. *et al.*, 2023).

A hidrogenação do CO₂ apresenta-se como uma estratégia atraente para produzir aromáticos a partir de fontes renováveis, especialmente aromáticos leves, como benzeno, tolueno e xileno, chamados de BTX (Xu *et al.*, 2022). Esses compostos são amplamente utilizados como matérias-primas para a produção de produtos químicos como polietileno tereftalato (PET), anilina, náilon, aditivos antidetonantes para gasolina e outros (Wu *et al.*, 2023, *apud* Ghorbannezhad *et al.*, 2018, e Cheng *et al.*, 2012).

Segundo pesquisas recentes, o valor total do mercado mundial de BTX atingiu US\$ 6.893 milhões em 2023 e é previsto que cresça a uma taxa composta anual de 5,63 % ao longo do período de projeção, alcançando US\$ 11.286,17 milhões em 2032 (Global BTX Industry, 2023). Esse cenário reforça a relevância do desenvolvimento de processos sustentáveis para a produção de BTX a partir do CO₂ que visem não apenas reduzir a dependência de fontes fósseis, mas também atender à crescente demanda global por esses compostos estratégicos.

No geral, a produção de olefinas e aromáticos por meio da hidrogenação do CO₂ é baseada em duas vias principais. A primeira delas envolve a conversão do CO₂ em monóxido de carbono (CO) por meio da reação de *reverse water gas shift* (RWGS) (**Equação 2.1**) e, posteriormente, síntese de Fischer-Tropsch (FT) (**Equação 2.2**) para produzir uma mistura de hidrocarbonetos, dentre eles as olefinas. Na segunda via o CO₂ é hidrogenado a metanol e, posteriormente, convertido em olefinas e/ou aromáticos por meio das reações de *methanol to olefines* (MTO) e *methanol to aromatics* (MTA), respectivamente. Contudo, a produção por cada via depende das condições reacionais e, principalmente, do tipo de catalisador empregado (Oni *et al.*, 2022; Tada *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2022).



sendo n é o número de átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica produzida.

Além das rotas voltadas à produção de olefinas e compostos aromáticos, é importante destacar que a formação de metano (CH₄) representa uma via reacional competitiva, especialmente em condições onde o catalisador favorece a metanação. A

reação de metanação do CO₂ (ou reação de Sabatier), representada pela **Equação 2.3**, é altamente exotérmica e pode ocorrer de forma paralela às reações desejadas, consumindo hidrogênio e diminuindo a seletividade para hidrocarbonetos mais complexos (Oni *et al.*, 2022; Tada *et al.*, 2023; Xu *et al.*, 2022).



A ocorrência da metanação é fortemente influenciada por fatores como a temperatura, a pressão e, principalmente, a natureza do catalisador. Portanto, estratégias de modificação do catalisador e/ou do suporte, bem como o ajuste fino das condições operacionais, são essenciais para suprimir a metanação e direcionar a seletividade para os produtos de maior valor agregado.

2.4 Aplicações catalíticas na hidrogenação de CO₂: Zeólitas

Zeólitas (aluminossilicatos) são materiais microporosos uniformes (< 2 nm) com estrutura cristalina tridimensional composta por tetraedros do tipo TO₄ (T = Si, Al). Tais tetraedros formam uma rede de canais bem definidos, que pode se ligar de diversas formas e dar origem a diferentes estruturas primárias de zeólitas, como anéis de três, quatro, seis, oito membros etc. As estruturas primárias se unem formando estruturas secundárias construtoras (alfa, beta, D8R, D6R etc.), dando origem às combinações tridimensionais. Por fim, as ligações entre essas últimas unidades formam cadeias que constituem a estrutura porosa das zeólitas (**Figura 2.6**) (Neves, 2017).

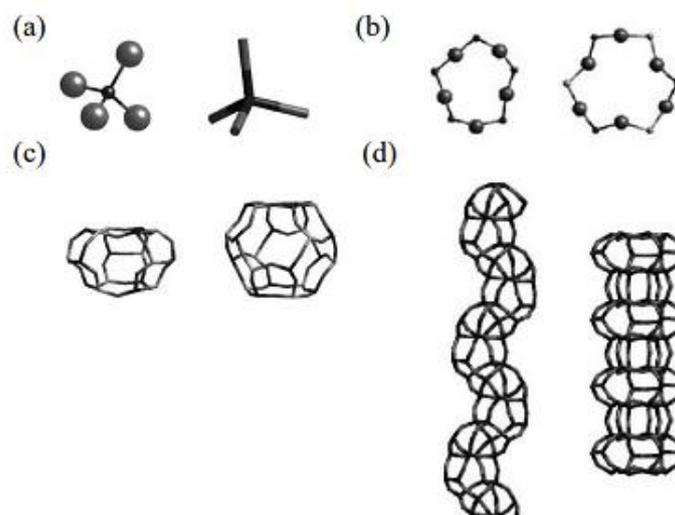


Figura 2.6 – Estruturas constituintes das zeólitas: (a) estruturas tetraédricas, (b) unidades primárias, (c) unidades secundárias e (d) cadeias (Neves, 2017).

As zeólitas podem ser encontradas diretamente na natureza ou produzidas em laboratório e são utilizadas, entre outras aplicações, como trocadores iônicos, sorventes e, principalmente, catalisadores e suportes de catalisadores na indústria química e de petróleo (Chen *et al.*, 2020). Sua maior aplicação é no processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC – *Fluid Catalytic Cracking*), onde atua como um catalisador sólido que fornece sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS) para converter o petróleo bruto em produtos como gasolina e olefinas (Mardiana *et al.*, 2022).

A acidez nas zeólitas, uma de suas propriedades mais importantes para aplicações catalíticas, tem origem principalmente em dois tipos de sítios ativos: os ácidos de Brønsted e os de Lewis. Os sítios de Brønsted resultam da substituição isomórfica de átomos de silício (Si^{4+}) por alumínio (Al^{3+}) na estrutura tetraédrica da zeólita, o que gera uma carga negativa compensada por um próton H^+ ligado ao oxigênio, formando grupos Si-O(H)-Al . Já os sítios de Lewis estão associados à presença de espécies como cátions metálicos fora da estrutura tetraédrica ou defeitos estruturais criados por tratamentos térmicos ou químicos (Corma, 1995; Grecco *et al.*, 2013). A **Figura 2.7** esquematiza a geração de acidez em uma estrutura de aluminossilicatos.

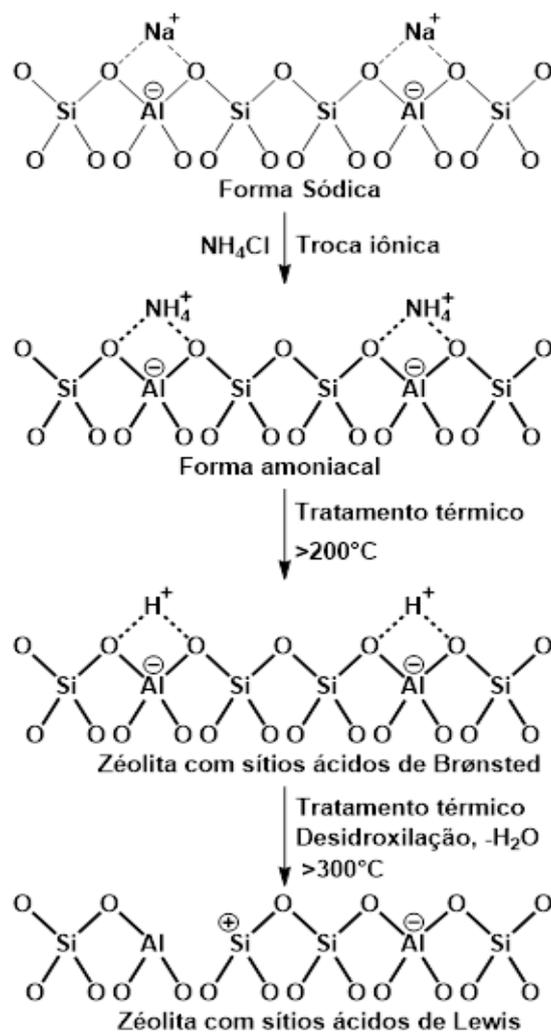


Figura 2.7 – Esquema da geração de acidez em uma estrutura de aluminossilicatos.

Como mostra o esquema da figura anterior, a zeólita em forma sódica pode ser convertida para sua forma amoniacal por meio de um procedimento de troca iônica, seguido de um tratamento térmico em temperaturas entre 200 e 300 °C, gerando a forma ácida do material (principalmente BAS), com liberação de amônia no processo. Caso sejam desejáveis LAS na zeólita, estes podem ser gerados por meio da calcinação em temperaturas superiores a 300 °C, o que promove a desidratação do material, gerando átomos de Al e Si coordenativamente insaturados, os quais atuam como fortes ácidos de Lewis (Corma, 1995; Grecco *et al.*, 2013).

Como mencionado, a acidez das zeólitas desempenha um papel fundamental na seletividade e atividade catalítica em diversos processos, especialmente na hidrogenação de CO_2 para a produção de produtos químicos de valor agregado. A razão Si/Al nas

zeólitas afeta diretamente sua acidez, e, conseqüentemente, sua capacidade de selecionar certos produtos em detrimento de outros. Assim, quanto menor a razão Si/Al, maior a quantidade de Al^{3+} em substituição isomórfica, maior a geração de carga negativa na rede do material e criação e sítios de troca – geralmente como BAS (Mardiana *et al.*, 2022; Neves, 2017).

Entre os principais tipos de zeólitas conhecidos, destaca-se a zeólita ZSM-5, que possui uma estrutura de canais do tipo MFI (**Figura 2.8**). Seu arranjo cristalino é composto por uma rede tridimensional de microporos interconectados, com canais retos e sinusoidais, cujas dimensões (5,3 x 5,6 Å) permitem a passagem seletiva de moléculas (Xu *et al.*, 2009). Essa característica confere à ZSM-5 elevada seletividade de forma, em caso de produtos derivados do petróleo, favorecendo reações em que a geometria dos reagentes e produtos influencia diretamente a eficiência catalítica. Além disso, a ZSM-5 apresenta alta estabilidade térmica e sítios ácidos bem distribuídos, tornando-a especialmente eficiente nas indústrias de refino e petroquímica (Bensafi *et al.*, 2023).

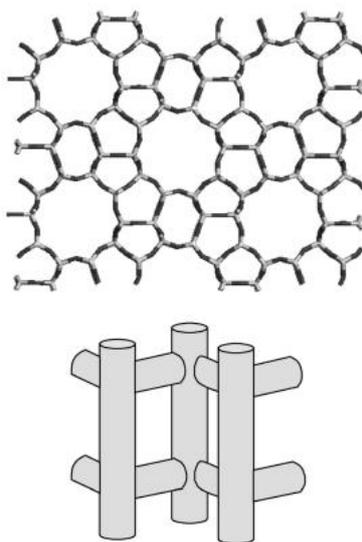


Figura 2.8 – Estrutura e conectividade de poros em estrutura MFI (Pérez-Ramírez *et al.*, 2005).

Segundo Tada *et al.* (2023), as zeólitas ganham destaque sendo os materiais mais utilizados para compor os catalisadores para a síntese de metanol, olefinas, aromáticos e outros hidrocarbonetos por meio da hidrogenação do CO_2 . Devido a isso, os trabalhos a seguir mostram pesquisas recentes que exploram características como acidez e estrutura e sua influência na hidrogenação do CO_2 para diferentes produtos de interesse.

Zhang, X. *et al.* (2023) relataram avanços recentes na hidrogenação catalítica de CO₂ em produtos químicos de valor agregado, como aromáticos, álcoois superiores e hidrocarbonetos C₅₊, a partir de catalisadores bifuncionais de óxido-zeólita (OX-ZEO). Entretanto, ainda há o desafio de preparar catalisadores OX-ZEO com alta eficiência e estabilidade a longo prazo. Além disso, há necessidade de melhores ajustes quanto à seletividade de outros produtos de interesse, principalmente de acordo com a natureza das zeólitas utilizadas e sua acidez superficial.

Zhang, C. *et al.* (2023) projetaram um catalisador de K/Fe-Cu-Al em tandem com a zeólita HZSM-5 na reação de hidrogenação do CO₂ para produzir aromáticos e investigaram o efeito de diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ nas propriedades texturais e de acidez, na atividade catalítica e na seletividade (**Figura 2.9**). Verificaram que a acidez superficial de Brønsted presente na zeólita exerce um papel fundamental na formação de aromáticos, uma vez que a conversão de CO₂ permaneceu estável (~44 %) e o rendimento de aromáticos leves aumentou com o aumento da acidez de forma significativa até 75 μmol/g de sítio ácido de Brønsted (BAS). Entretanto, ainda há necessidade de desenvolvimento no catalisador para garantir melhor estabilidade catalítica, pois os melhores resultados obtidos foram com apenas 24 h de teste, apresentando decaimento no rendimento após esse período.

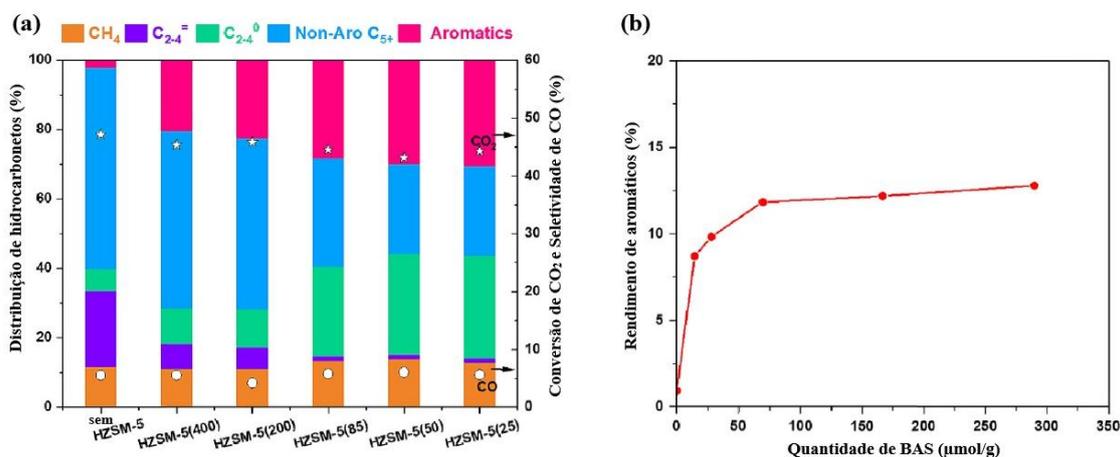


Figura 2.9 – (a) Distribuição de hidrocarbonetos e conversão de CO₂ sobre catalisadores K/Fe-Cu-Al com HZSM-5 de diferentes razões SiO₂/Al₂O₃, (b) Relação entre o rendimento de aromáticos e a quantidade de BAS. “Non-Aro C₅₊” indica os hidrocarbonetos C₅₊ excluindo aromáticos (adaptado de Zhang, C. *et al.*, 2023).

Murciano *et al.* (2024) investigaram catalisadores K-Fe/Al₂O₃ + H-ZSM-5 para a hidrogenação de CO₂, observando que a acidez da zeólita, influenciada pela razão Si/Al, influencia diretamente a seletividade dos produtos. Zeólitas mais ácidas (razões Si/Al = 10 e 16) favoreceram a formação de aromáticos, atingindo 66,4 % nos hidrocarbonetos C₅₊. Já a zeólita menos ácida (razão Si/Al = 112) apresentou maior seletividade para olefinas (35,6 %) e menor concentração de aromáticos (16,1 %). Além disso, o catalisador baseado em Fe sem a presença de zeólita não apresentou nenhuma seletividade a aromáticos (**Tabela 2.2**). Isso demonstra que a acidez é um parâmetro chave no controle da seletividade entre olefinas e aromáticos.

Tabela 2.2 – Desempenho catalítico de catalisadores K-Fe/Al₂O₃+H-ZSM-5 na hidrogenação de CO₂. Condições de reação: 400 °C, 30 bar, razão molar H₂/CO₂ de 3/1, GHSV de 4700 mL_{g_{cat}}⁻¹h⁻¹, TOS = 3 h (adaptado de Murciano *et al.*, 2024).

Catalisador	X _{CO2} (%)	Distribuição de hidrocarbonetos (%)				Arom./ C ₅₊
		CH ₄	C ₂ ⁼ -C ₄ ⁼	C ₂ ⁰ -C ₄ ⁰	C ₅₊	
K-Fe/Al ₂ O ₃ ^a	51,7	24,2	30,7	4,9	40,2	0,0
MFI-c(10) ^b	51,2	20,6	5,0	25,2	49,2	66,4
MFI-c(16) ^b	51,9	21,7	5,0	25,0	48,3	59,0
MFI-c(112) ^b	54,0	21,9	35,6	6,3	36,2	16,1

^a Catalisador sem adição da zeólita.

^b Catalisadores de K-Fe/Al₂O₃ com adição das zeólitas HZSM-5 comerciais (“MFI-c”) de diferentes razões Si/Al.

Tada *et al.* (2023) desenvolveram catalisadores bifuncionais pela combinação de um catalisador de óxido misto de ZnZrOx para a hidrogenação do CO₂ em metanol combinado a um catalisador de zeólita MOR-104, para a posterior conversão do metanol em olefinas, usando diferentes métodos de mistura. Os resultados mostraram que o melhor desempenho foi obtido quando se misturou fisicamente os dois na forma de pó, que apresentou estabilidade de 6 h. O estudo sugere que a proximidade entre ambos é um fator relevante ao se projetar catalisadores bifuncionais. Além disso, o trabalho mostra uma nova visão em relação às zeólitas utilizadas para essa finalidade, visto que a maioria abrange estudos com as zeólitas ZSM-5 e SAPO-34.

Neste contexto, embora a presente revisão tenha como foco a ZSM-5, vale destacar que a SAPO-34 também é amplamente empregada em catálise, principalmente em processos como a conversão de metanol em olefinas leves, devido à sua alta seletividade para eteno e propeno e boa estabilidade térmica conferidas por forte acidez de Brønsted. A zeólita SAPO-34 é um material microporoso cristalino da família dos aluminofosfossilicatos (SAPOs, do inglês *Silicoaluminophosphate*), caracterizada pela estrutura CHA (chabazita) (Oni *et al.*, 2022).

Oni *et al.* (2022) construíram um catalisador de $Y_2O_3/Fe-Co$ modificado com a zeólita SAPO-34 visando a produção de olefinas a partir da hidrogenação do CO_2 . Nas condições reacionais ideais observadas (400 °C, 20 bar, razão molar H_2/CO_2 igual a 3 e GHSV de $10 L_{g_{cat}}^{-1} h^{-1}$), alta seletividade de olefinas foi obtida (> 70 %) em torno de 20 % de conversão de CO_2 e durante 80 h de teste (**Figura 2.10**). A zeólita SAPO-34 auxiliou na atividade catalítica do catalisador ao proporcionar melhor dispersão dos metais. No entanto, mais pesquisas são necessárias para investigar a influência específica da presença da zeólita no catalisador, visto que esse material tem implicação direta nos resultados.

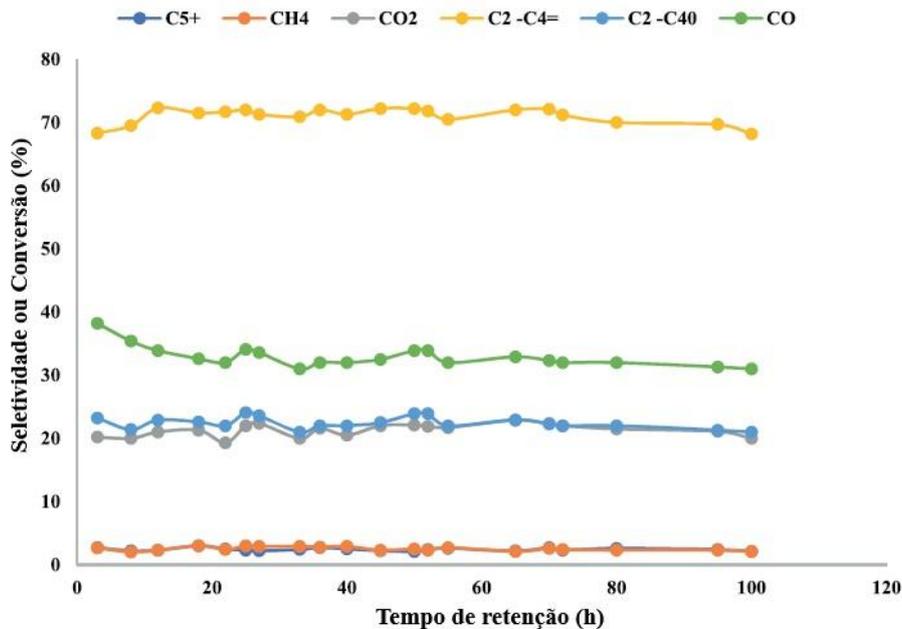


Figura 2.10 – Teste de estabilidade do catalisador $Y_2O_3/Fe-Co-SAPO-34$ a 400 °C, 20 bar, $GHSV = 10 L_{g_{cat}}^{-1} h^{-1}$ (adaptado de Oni *et al.*, 2022).

Apesar da diversa aplicabilidade das zeólitas convencionais como catalisadores, a presença dos seus microporos uniformes impõe limitações ao processo difusivo de moléculas maiores. Isso leva a menor acesso aos sítios ativos, menor desempenho catalítico e menores taxas de reação e conversão. Além disso, o transporte de massa lento facilita a deposição de moléculas reagentes em produtos indesejados que podem dar início a uma coqueificação (Da Rocha *et al.*, 2023; Feliczak-Guzik, 2018).

De acordo com a **Figura 2.11 (a)**, em poros maiores que 50 nm o transporte molecular é predominante, caracterizado pelas colisões moleculares. Em mesoporos (2 a 50 nm) ocorre o transporte de Knudsen e as colisões das moléculas com as paredes dos poros são mais significativas. Já em materiais microporosos (< 2 nm) ocorre o transporte intracristalino, onde predomina-se o transporte de moléculas pequenas. Relacionado a isso, a **Figura 2.11 (b)** evidencia que a difusão diminui drasticamente à medida que o tamanho de poro diminui enquanto a energia de ativação aumenta significativamente em materiais microporosos, devido à dificuldade do transporte de moléculas nesses materiais.

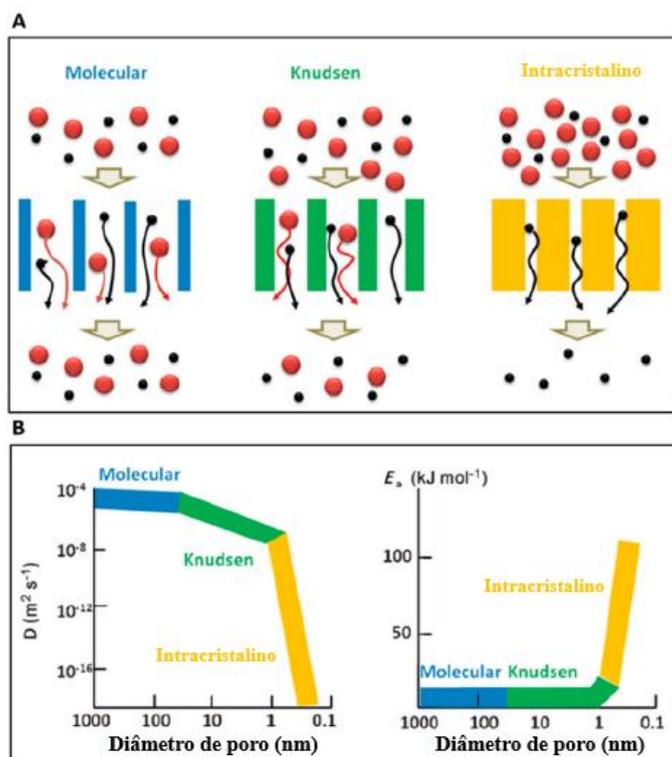


Figura 2.11 – (a) Efeito do tamanho dos poros na difusão de moléculas grandes (vermelhas) e pequenas (pretas); (b) Efeito do diâmetro dos poros na difusividade molecular (D) e na energia de ativação (E_a) na difusão (adaptado de Chen *et al.*, 2020, *apud* Li *et al.*, 2014).

As baixas difusividades nos microporos dificultam o transporte de reagentes até os sítios ativos e a remoção de produtos desses locais. O lento transporte dos reagentes pode favorecer a conversão das moléculas em subprodutos indesejados, que podem levar à formação de coque e, conseqüentemente, desativação do catalisador pela obstrução dos microporos (Feliczak-Guzik, 2018).

Nesse contexto, as zeólitas hierárquicas representam uma evolução significativa na diminuição das limitações difusionais das zeólitas convencionais. As zeólitas hierárquicas são materiais cristalinos caracterizados por um sistema de poros adicional com mesoporos e macroporos, além da sua microporosidade intrínseca (Feliczak-Guzik, 2018; Mardiana *et al.*, 2022). A porosidade adicional introduzida nas zeólitas favorece o desempenho catalítico das reações devido à otimização da área superficial, do volume e da área dos mesoporos (Da Rocha *et al.*, 2023).

A **Figura 2.12** mostra o esquema do transporte de moléculas de diferentes tamanhos em zeólitas convencionais e hierárquicas.

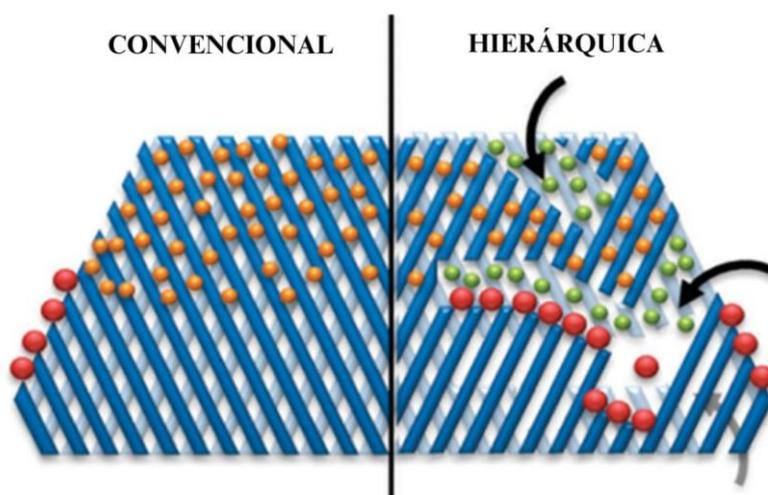


Figura 2.12 – Representação esquemática das limitações de transporte/difusão em zeólitas convencionais e hierárquicas (adaptado de Ennaert *et al.*, 2016).

Os métodos para a síntese das zeólitas hierárquicas geralmente estão envolvidos em duas categorias: pré-síntese (ou *bottom-up* ou *in situ*) e pós-síntese (ou *top-down*). No método pré-síntese, agentes direcionadores de mesoporos são incorporados durante a cristalização dos precursores da zeólita e retirados posteriormente por processos de

combustão ou dissolução. Esses agentes podem incluir surfactantes orgânicos, polímeros ou outros materiais que ajudam a controlar a formação de poros em diferentes escalas (Chen *et al.*, 2020; Feliczak-Guzik, 2018). Esse método permite o controle do tamanho dos poros formados e da distribuição deles na estrutura, porém, os moldes utilizados podem ser custosos e menos sustentáveis, pois sua queima libera mais gases para a atmosfera (Maghfirah *et al.*, 2020; Mardiana *et al.*, 2022; Schwieger *et al.*, 2016).

Já a abordagem pós-síntese introduz porosidade adicional a partir de tratamentos químicos após a formação da estrutura básica da zeólita, a fim de extrair íons de Si ou de Al por meio de tratamentos que utilizam vapor, soluções ácidas (desaluminação) ou alcalinas (dessilicação), entre outras (Chen *et al.*, 2020; Mardiana *et al.*, 2022). Trabalhos da literatura apontam que a desaluminação é menos vantajosa por apresentar baixa conectividade entre os mesoporos cristalinos, enquanto a dessilicação promove a criação de mesoporos com alta interconectividade nos cristais da zeólita (Mardiana *et al.*, 2022, *apud* Kortunov *et al.*, 2005 e Verboekend *et al.*, 2011).

Como aplicações, as zeólitas hierárquicas estão sendo usadas em diversas reações catalíticas, como processos de hidroconversão, transformação de metanol, conversão de biomassa, craqueamento e outros, como apresentado na **Figura 2.13**.

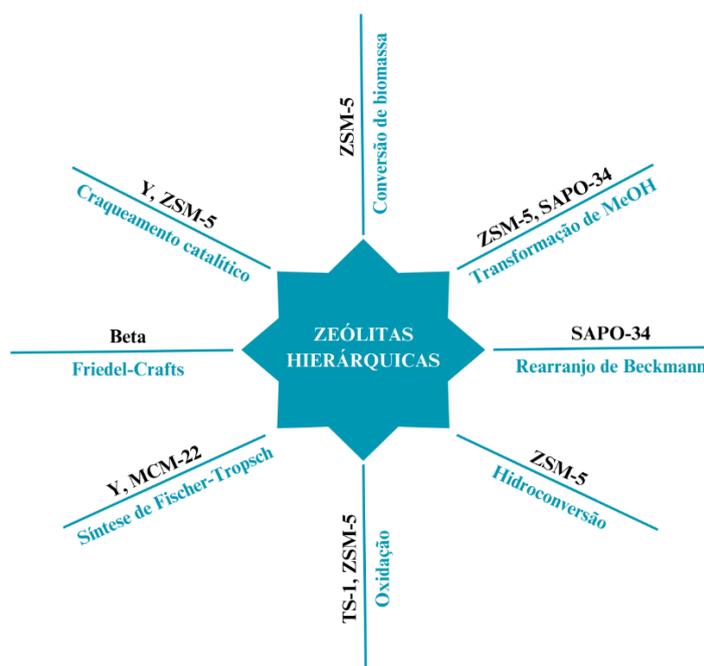


Figura 2.13 – Visão geral das aplicações das zeólitas hierárquicas (adaptado de Chen *et al.*, 2020).

Diante dos avanços na síntese de zeólitas hierárquicas e do seu crescente uso em diferentes reações catalíticas, diversos estudos têm explorado suas aplicações para melhorar a eficiência e a estabilidade dos processos. A seguir, serão apresentados alguns trabalhos que utilizaram zeólitas hierárquicas, destacando seus impactos sobre o desempenho catalítico.

Hu *et al.* (2023) sintetizaram tetrametilbenzeno (TeMB) a partir de H_2 e CO_2 utilizando um catalisador em tandem (por mistura física) composto pelo óxido misto $ZnZrO_x$ e pela zeólita ZSM-11 hierárquica. Em baixa conversão de CO_2 (8,5 %), a seletividade para aromáticos totais chegou a 76 %, sendo 79 % de TeMB com a zeólita hierárquica ZSM-11 tratada com 0,2 mol/L de NaOH e 0,2 mol/l de TPAOH (ZSM-11(0,2;0,2)) (Figura 2.14). Os valores de seletividade foram superiores em relação aos da zeólita comercial não tratada (ZSM-11), indicando que a mesoporosidade adicional introduzida é capaz de garantir melhor desempenho catalítico, justificado pela maior área superficial externa e pela maior quantidade de BAS, como comprovado pelas caracterizações.

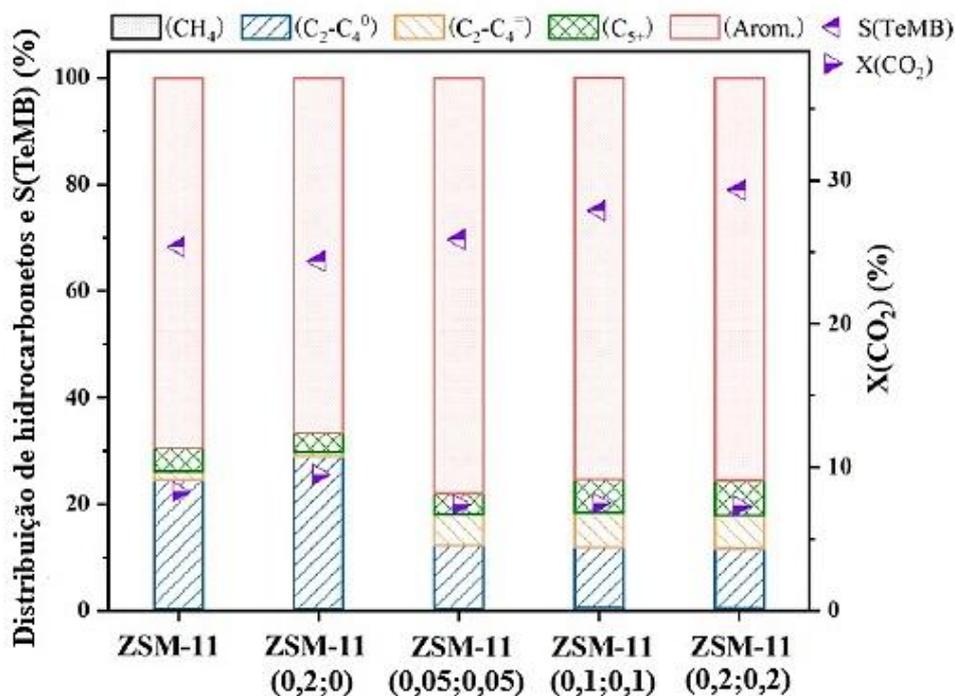


Figura 2.14 – Desempenho catalítico na hidrogenação do CO_2 dos catalisadores $ZnZrO$ em tandem com diferentes zeólitas ZSM-11: comercial (ZSM-11) e tratadas com solução alcalina mista de NaOH e TPAOH (adaptado de Hu *et al.*, 2023).

Xiang *et al.* (2024) prepararam catalisadores de nanopartículas de Cu impregnados em zeólita SAPO-56 hierárquica na hidrogenação do CO₂ para produzir metanol. Pelos testes de atividade catalítica de 90 h, verificou-se conversão de CO₂ de 16,4 % chegando até 80,9 % de seletividade para metanol, justificados pela presença dos sítios ácidos de Lewis (LAS) derivados da estrutura da SAPO-56 hierárquica que garantiram boa adsorção do CO₂. No âmbito do catalisador impregnado na SAPO-56 comercial, a conversão de CO₂ resultante (14,2 %) e a seletividade de metanol (57,5 %) estão em desvantagem, indicando a superioridade da estrutura hierárquica no desempenho catalítico. Além disso, os resultados de estabilidade mostram potencial de aplicação industrial (**Figura 2.15**).

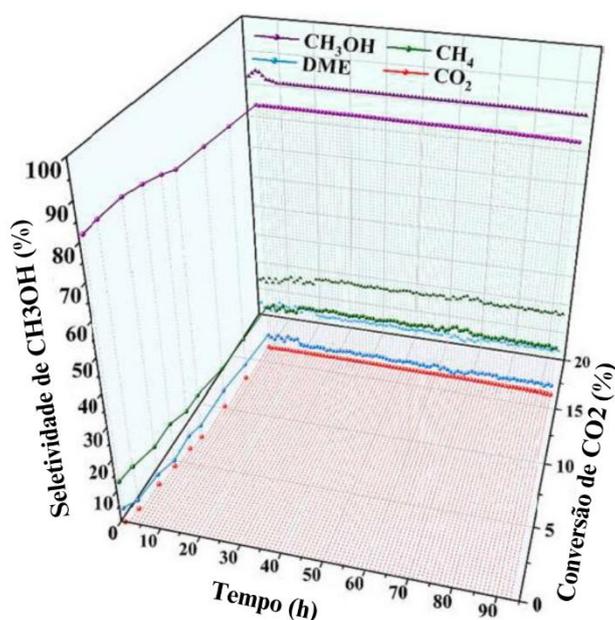


Figura 2.15 – Teste de estabilidade catalítica de Cu/SAPO-56 (Xiang *et al.*, 2024).

Catalisadores de CuZn com diferentes HZSM-5 foram preparados por Guo *et al.* (2024) para produção de DME a partir da hidrogenação catalítica de CO₂. Em condições de 260 °C, 3 MPa, razão molar H₂/CO₂ de 3/1 e a 2400 mL/(g_{cat}.h), o desempenho do catalisador preparado com a zeólita hierárquica HZSM-5 (CuZn/HZ-IS-AC) chegou a 31,2 % de CO₂ convertido, com 50,6 % de seletividade a DME. Os resultados indicam que o desempenho está relacionado às características de volume de poros e resistência de sítios ácidos da zeólita hierárquica, que foi superior ao desempenho com a zeólita não modificada (CuZn/HZ-PM).

Dessa maneira, os estudos apresentados demonstram que a modificação estrutural de zeólitas para obtenção de estruturas hierárquicas, com maior área superficial externa, volume de mesoporos e alterações na quantidade e força dos sítios ácidos, pode ser vantajosa no desempenho catalítico na hidrogenação de CO₂. Comparadas às zeólitas comerciais, as hierárquicas mostram maior seletividade para produtos-alvo, como aromáticos, metanol e DME, e melhor estabilidade em condições reacionais. Assim, observa-se o potencial das zeólitas hierárquicas como suportes versáteis e eficientes para catalisadores em processos industriais que contribuem para a valorização do CO₂ como matéria-prima.

2.5 Catalisadores multifuncionais

Apesar do avanço na síntese de produtos C₂₊ a partir da hidrogenação direta do CO₂, ainda existem desafios de implementação em escala industrial. Nesse caso, a eficiência na produção de compostos de maior valor agregado pode ser alcançada por meio de catalisadores bifuncionais/multifuncionais que utilizam a estratégia de primeiro converter CO₂ em CO ou metanol passando depois por uma reação de acoplamento C-C (Gao *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2020).

Considerando a rota da reação de hidrogenação do CO₂ mediada pelas etapas de RWGS e SFT, os catalisadores mais comuns relatados na literatura são à base de Fe (α -Fe, Fe₃O₄, α -Fe₂O₃ etc.), pois podem catalisar ambas as etapas (Fedorov *et al.*, 2023; Ojelade; Zaman, 2021). Considera-se que a reação RWGS ocorra em sítios de óxido de ferro (III) (Fe₃O₄) e a SFT em sítios de carbeto de ferro (Fe₅C₂, Fe₃C etc.) formados *in situ* durante a reação de hidrogenação do CO₂ (Yao *et al.*, 2020).

Albrecht *et al.* (2017) prepararam um catalisador de Fe₂O₃ de acordo com um método de síntese assistida por modelo para aplicação na hidrogenação do CO₂. Os resultados sob condições de reação otimizadas (15 bar, 350 °C e H₂/CO₂ = 3/1) mostraram seletividade de 36 % para hidrocarbonetos C₅₊ com conversão de 40 % de CO₂, além de seletividade para hidrocarbonetos C₂ - C₄ de aproximadamente 37 % e proporção de olefina/parafina de 2,7.

Jin *et al.* (2023) prepararam um catalisador de Fe/C por pirólise *in situ* usando casca de pomelo como fonte de carbono pela primeira vez na hidrogenação de CO₂ para produzir olefinas leves. O catalisador exibiu seletividade de 63 % para olefinas leves e

proporção olefinas/parafinas de 9,0, sem apresentar desativação dentro de 200 h de avaliação catalítica. Tal desempenho está relacionado à interação do Fe com o suporte carbônico conferida pelos grupos funcionais contendo oxigênio que aumentaram a dispersão das espécies de Fe e facilitaram a formação de fases mais ativas.

Apesar de tudo isso, catalisadores à base de ferro podem levar a formação excessiva de metano (CH_4) durante a reação de hidrogenação do CO_2 . Para evitar a formação desse composto indesejado e favorecer a produção de hidrocarbonetos de maior valor agregado, alguns promotores são aplicados a esses catalisadores.

Entre os promotores mais utilizados estão os metais alcalinos, principalmente K e Na, que são adicionados para induzir efeitos eletrônicos e estruturais no componente à base de Fe e melhorar a adsorção de moléculas de CO_2 (Ojelade; Zaman, 2021, *apud* Wu *et al.*, 2018). Além disso, os metais alcalinos são capazes de acelerar a formação de Fe_5C_2 (Fedorov *et al.*, 2023, *apud* Liang *et al.*, 2018 e Fischer *et al.*, 2016).

A adição de K ao Fe_2O_3 impediu a adsorção adicional de olefinas na reação de hidrogenação do CO_2 , causando inibição da hidrogenação da ligação dupla e da produção de hidrocarbonetos saturados, devido ao truncamento do mecanismo de crescimento da cadeia. Além disso, o tipo de promotor utilizado pode afetar a formação de carbeto de ferro, que normalmente é o responsável pela etapa de SFT. Foi visto que promotores como K, Cs e Rb aceleraram significativamente a transformação de FeO_x em Fe_5C_2 e favoreceram maior produção de olefinas quando comparados aos promotores Li e Na (Ojelade; Zaman, 2021, *apud* Ribeiro *et al.*, 2010, e Wang *et al.*, 2013).

Também foi relatado no trabalho de Zhang, C. *et al.* (2023) promoção na formação de Fe_5C_2 utilizando um catalisador multifuncional composto por K/Fe-Cu-Al em tandem com HZSM-5, aplicado à reação de hidrogenação do CO_2 para a produção de aromáticos. Nesse resultado se tem a influência do potássio bem disperso nas amostras de K/Fe-Cu-Al (**Figura 2.16 (a)**), em que é possível observar pela difratometria de raios X (**Figura 2.16 (b)**) os picos de difração das fases Fe_3O_4 e Fe_5C_2 no catalisador após a reação. Nesse sentido, o potássio está relacionado ao aumento da adsorção de CO_2 e a alteração do ambiente químico das espécies de ferro.

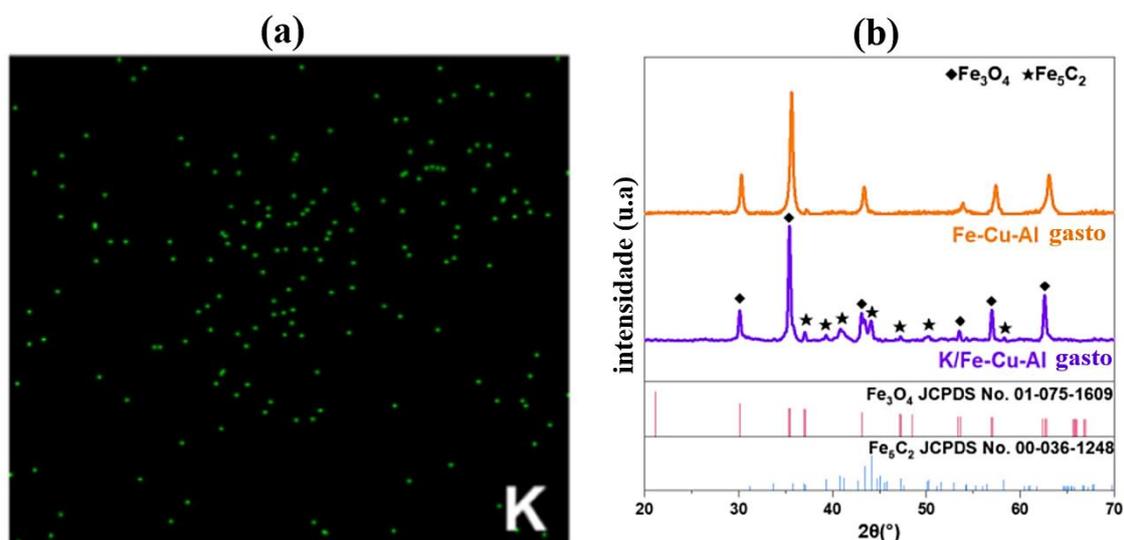


Figura 2.16 – (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão com mapeamento de K na amostra K/Fe-Cu-Al e (b) padrões de DRX dos catalisadores Fe-Cu-Al e K/Fe-Cu-Al gastos em 24 h de testes (adaptado de Zhang, C. *et al.*, 2023).

Yao *et al.* (2020) prepararam um catalisador à base de Fe promovido por Mn e K (Fe-Mn-K) para a reação de hidrogenação do CO₂. O desempenho (sob condições de reação de 300 °C, 10 bar, H₂/CO₂= 3 e GHSV de 2400 mL/(g_{cat}.h)) mostrou 38,2 % de conversão de CO₂, com seletividade para hidrocarbonetos na faixa de combustível de aviação (C₈-C₁₆) de 47,8 %, acompanhado por baixa seletividade de CO (5,6 %). Houve diminuição de 32,2 % para 10,4 % na seletividade de CH₄ com a introdução dos promotores, que também foram responsáveis pelo crescimento da cadeia de hidrocarbonetos, do aumento da basicidade de superfície e da melhora na atividade catalítica. Para efeito de comparação, foram testados outros catalisadores, como Fe-Cu-K e Fe-Zn-K, porém, suas seletividades para compostos C₈-C₁₆ foram menores (40,8 e 45,1 %, respectivamente).

Liang *et al.* (2018) desenvolveram catalisadores à base de Fe com diferentes teores de Na para investigar seu efeito no desempenho catalítico da hidrogenação do CO₂ para produção de olefinas (320 °C, 3 MPa, H₂/CO₂= 3 e GHSV= 2040 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹). Os resultados mostraram aumento na conversão de CO₂, na seletividade dos alcenos e na relação olefinas/parafinas (O/P) a partir do aumento do teor de sódio nos catalisadores (**Figura 2.17**). Esse aumento é estabilizado em aproximadamente 0,5 % em massa de sódio, onde se tem 36,8 % de CO₂ convertido e 64,3 % de seletividade para alcenos. Além

disso, a seletividade de CH₄, representada por mais de 40 % na ausência de sódio, diminuiu significativamente com o aumento da quantidade deste promotor, se estabilizando em, aproximadamente, 7,2 %. Com o estudo, constatou-se que a adição do promotor sódio facilita a geração e a estabilidade de Fe₅C₂, a adsorção aprimorada de CO₂ e o enfraquecimento de hidrogenação secundária dos alcenos.

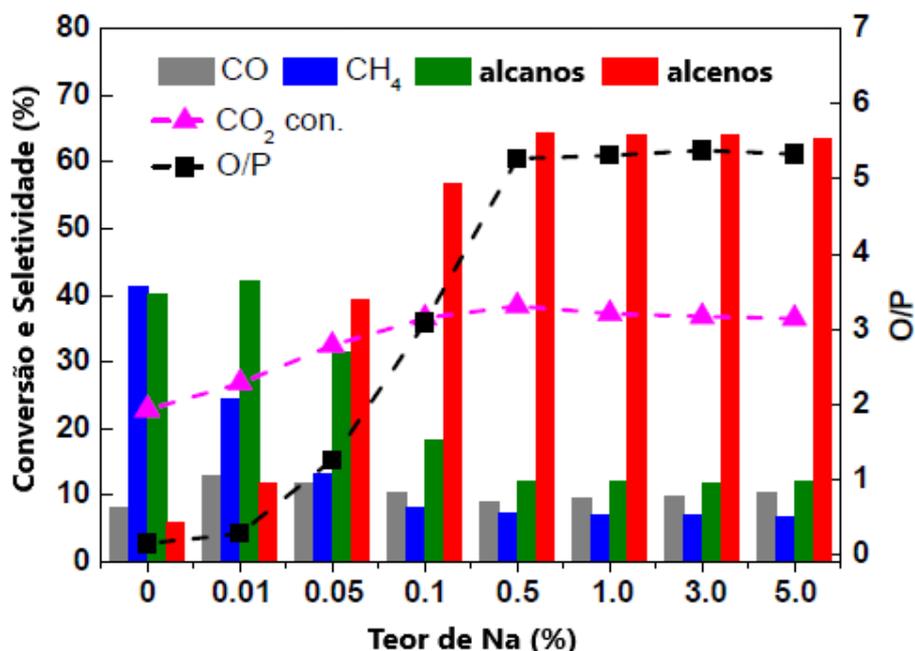


Figura 2.17 – Desempenho catalítico dos catalisadores de Na/Fe na hidrogenação de CO₂ em 10 h de teste (adaptado de Liang *et al.*, 2018).

Wei *et al.* (2017) prepararam um catalisador de Na-Fe₃O₄/HZSM-5 para hidrogenação do CO₂ (320 °C, 3 MPa, razão molar H₂/CO₂= 1 e GHSV= 4000 mL/(g_{cat}.h)). Com 22 % de CO₂ convertido, a seletividade para hidrocarbonetos na faixa da gasolina foi de 78 %, com baixa produção de CH₄ (4 %). A partir das caracterizações identificaram que o catalisador atuou de maneira multifuncional, onde os sítios de sódio foram responsáveis pela basicidade superficial que levou a formação dos intermediários Fe₅C₂. Além disso, após SFT nos sítios de carbeto de ferro, os sítios ácidos da zeólita garantiram a oligomerização dos hidrocarbonetos (**Figura 2.18**).

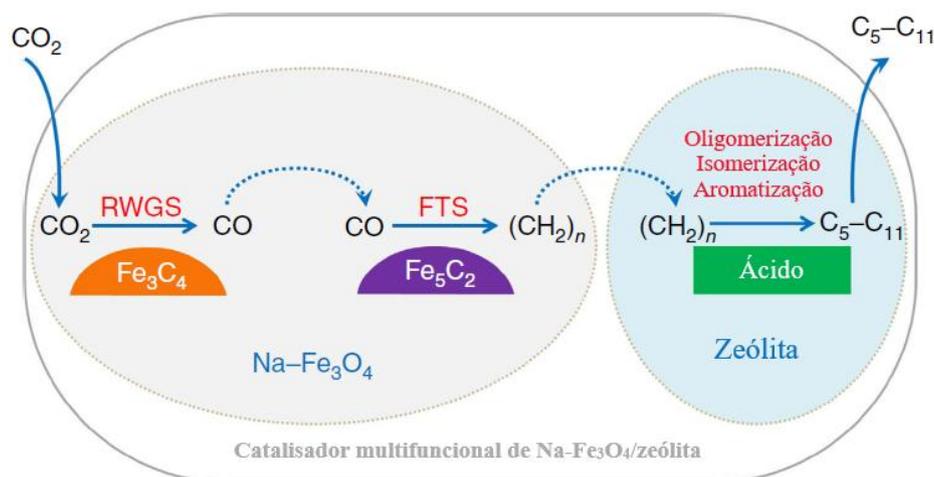


Figura 2.18 – Esquema de reação para hidrogenação de CO₂ para hidrocarbonetos na faixa da gasolina (adaptado de Wei *et al.*, 2017).

Ainda no desenvolvimento de sistemas multifuncionais, Chen *et al.* (2025) prepararam catalisadores de ferro e zeólitas HZSM-5 modificadas com boro para a hidrogenação de CO₂. O boro como promotor atuou na redução da quantidade de BAS na superfície externa e no aumento da fração de pares de alumínio nos locais de interseção da zeólita, diminuindo a formação excessiva de coque e aumentando a seletividade de aromáticos.

Wang *et al.* (2020) desenvolveram um catalisador multifuncional à base de Fe modificado com Na e a zeólita H-ZSM-5 do tipo casca para a hidrogenação do CO₂ em aromáticos por rota direta. A fase do catalisador à base de Fe foi preparada por pirólise de estruturas metal-orgânicas (Fe-MOFs) e posteriormente modificada com Na (Na-Fe@C), sendo a responsável por impulsionar a produção dos alcenos devido à alta acessibilidade aos sítios. Com a mistura física dessa fase com a zeólita H-ZSM-5, os alcenos foram convertidos a aromáticos a partir de reações de desidrogenação e ciclização nos sítios ácidos da zeólita (**Figura 2.19**).

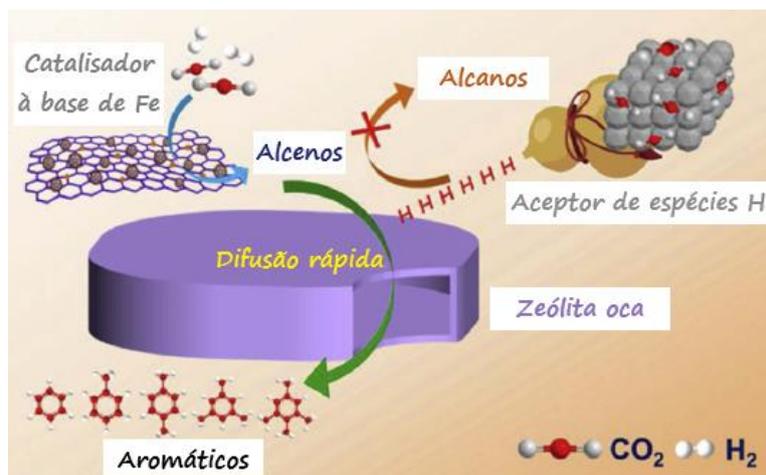


Figura 2.19 – Representação esquemática de um catalisador multifuncional para a síntese de aromáticos na hidrogenação do CO₂ (adaptado de Wang *et al.*, 2020).

2.6 Considerações finais

Como visto, a seleção adequada de catalisadores para a reação de hidrogenação de CO₂ é essencial para direcionar a formação dos produtos desejados. O ferro se destaca como um metal ativo eficiente na hidrogenação de CO₂, principalmente devido ao seu baixo custo, abundância e capacidade de promover reações de Fischer-Tropsch, associadas à formação de hidrocarbonetos. A adição de promotores, como o potássio, em baixas concentrações, é uma estratégia importante utilizada nos estudos atuais.

O suporte zeolítico, por sua vez, desempenha um papel essencial não apenas por sua estabilidade térmica, mas também por suas características ácidas. A acidez da ZSM-5 pode direcionar a distribuição de produtos, enquanto a introdução de mesoporos, formando uma estrutura hierárquica, pode contribuir positivamente no desempenho catalítico de catalisadores para a hidrogenação de CO₂.

Dentro desse contexto, destaca-se ainda a importância das técnicas de caracterização para o entendimento do comportamento dos catalisadores. A identificação das fases presentes, a avaliação da dispersão metálica, da basicidade e da acidez são fundamentais para estabelecer relações entre propriedades e desempenho.

Apesar dos avanços recentes, a literatura ainda apresenta limitações quanto à compreensão dos efeitos combinados entre a estrutura porosa das zeólitas, sua acidez e a dispersão de espécies metálicas na atividade e seletividade da reação. Devido a isso, a

proposição de um catalisador multifuncional se mostra interessante para combinar essas propriedades em um único material que possa favorecer não só a conversão do CO₂, mas também a produção seletiva de olefinas, aromáticos ou outros produtos de maior valor agregado.

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

A proposta deste trabalho envolve o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais de ferro promovidos por potássio e suportados em zeólitas H-ZSM-5 convencionais e hierárquicas para aplicação na reação de hidrogenação do CO₂. A escolha de zeólitas hierárquicas visa a compreensão da influência da estrutura e da composição sobre o desempenho catalítico, com foco em promover a conversão de CO₂ em olefinas e aromáticos.

3.2 Objetivos específicos

A partir disso, tem-se como objetivos específicos:

- Preparar catalisadores de Fe promovidos por K suportados em zeólitas H-ZSM-5 convencionais e hierárquicas;
- Compreender as propriedades físico-químicas dos catalisadores utilizando técnicas de caracterização;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores em condições controladas da reação de hidrogenação do CO₂, avaliando taxa de conversão de CO₂, seletividade aos diferentes produtos e estabilidade ao longo do tempo;
- Investigar a influência do tratamento de dessilicação sobre a acidez e as propriedades texturais das zeólitas e seu impacto no desempenho catalítico;
- Investigar a influência de parâmetros como temperatura e velocidade espacial sobre o rendimento dos diferentes produtos.

4. Materiais e Métodos

4.1 Síntese das zeólitas hierárquicas

As zeólitas H-ZSM-5 hierarquicamente estruturadas recebidas foram previamente sintetizadas por Vasconcelos *et al.* (2024) no Grupo de Catálise e Valorização de Biomassa da Universidade Federal Fluminense (GCVB/UFF). Utilizou-se o método de pós-síntese, visando a dessilicação de zeólitas para a formação de mesoporos. Inicialmente as zeólitas comerciais Na-ZSM-5 (Clariant) foram calcinadas na temperatura de 500 °C durante 10 h para a remoção de surfactantes residuais. Para o tratamento de dessilicação, utilizou-se 250 mL de NaOH 0,2 mol/L em 10 g de zeólita comercial. Os materiais foram transferidos para um balão de fundo redondo, com aquecimento a 65 °C em banho de areia e agitação por 45 min. Em seguida, o sistema foi colocado em banho de gelo para interromper a reação. O sólido foi filtrado em funil de Büchner e lavou-se até que o pH fosse inferior a 9,0. Após a secagem, realizou-se a troca iônica por três vezes em um balão de fundo redondo com 20 mL de NH₄Cl 0,2 mol/L para cada grama de zeólita tratada. O sistema ficou em banho de areia a 65 °C durante 3 h. Ao final da síntese, o material tratado foi calcinado a 550 °C por 10 h para obtenção das zeólitas H-ZSM-5 hierárquicas. As zeólitas comerciais também foram submetidas à troca iônica para obtenção da forma ácida (H-ZSM-5).

Para a nomenclatura, as zeólitas serão chamadas de Z-45 para uma amostra comercial, Z-32D para essa mesma zeólita dessilicada, Z-20 para outra amostra comercial, e Z-15D para essa amostra dessilicada, sendo esses números referentes à razão Si/Al, como será mostrado na etapa de caracterização, e “D” o código para as amostras dessilicadas (**Tabela 4.1**).

Tabela 4.1 – Nomenclatura das zeólitas.

Código	Origem	Tratamento
Z-45	-	troca iônica
Z-32D	Z-45	dessilicação + troca iônica
Z-20	-	troca iônica
Z-15D	Z-20	dessilicação + troca iônica

4.2 Síntese dos catalisadores suportados

Os catalisadores suportados K-Fe/H-ZSM-5 foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido no Núcleo de Catálise da COPPE na Universidade Federal do Rio de Janeiro (NUCAT/COPPE/UFRJ).

Utilizou-se como precursores o sal nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) da Sigma-Aldrich (98 % de pureza), o sal nitrato de potássio (KNO_3 – Sigma-Aldrich, 99 % de pureza), em quantidades mássicas nominais referentes a 10 % de Fe e 1 % de K (Gu *et al.*, 2019) e as zeólitas mencionadas anteriormente. Primeiramente, as zeólitas passaram por secagem a 110 °C por 12 h. Os sais precursores foram inicialmente diluídos em um volume de água deionizada superior ao volume de poros das zeólitas, de modo a garantir a completa dissolução. No entanto, a impregnação foi realizada de forma fracionada, adicionando-se pequenas quantidades da solução e secando a cada etapa a 110 °C por 1 h. Ao final, fez-se a calcinação a 550 °C por 4 h em uma mufla com ar estático, com rampa de aquecimento de 10 °C/min. Dessa forma, os catalisadores foram denominados conforme a **Tabela 4.2**.

Tabela 4.2 – Descrição dos catalisadores.

Código do catalisador	Zeólita suporte	Teor nominal de Fe (%m/m)	Teor nominal de K (%m/m)
K-Fe/Z-45	Z-45	10	1
K-Fe/Z-32D	Z-32D	10	1
K-Fe/Z-20	Z-20	10	1
K-Fe/Z-15D	Z-15D	10	1

4.3 Caracterização

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi feita no NUCAT/COPPE/UFRJ e realizada nos catalisadores frescos (antes da calcinação) para definir a temperatura adequada de calcinação, e nos catalisadores gastos (pós-reação) com o objetivo de avaliar a deposição de carbono resultante dos testes catalíticos. Para isso, utilizou-se um analisador

termogravimétrico da Hitachi, modelo STA-7300, em atmosfera de ar (20 %v/v O₂/N₂), da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

4.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X foi a técnica utilizada para determinar a composição dos catalisadores. Utilizou-se o espectrômetro Bruker, Modelo S8 Tiger, no modo *Best Detection* com máscara de 8 mm e sob atmosfera de hélio, no Laboratório de Aceleração em Processos Catalíticos do Instituto Nacional de Tecnologia (LACCA/INT).

4.3.3 Fisissorção de N₂

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas utilizando o equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) 2020, da Micromeritics no NUCAT/COPPE/UFRJ. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300 °C por 14 h e as medidas foram realizadas utilizando N₂ líquido a -196 °C. A área específica foi determinada pelo método B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller); o volume de mesoporos, o diâmetro médio dos poros e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método B.J.H. (Barrett, Joyner e Halenda) utilizando o ramo de dessorção; a área externa e o volume de microporos foram determinados pelo método *t-plot*.

4.3.4 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar a estrutura cristalina dos catalisadores em um difratômetro Bruker (modelo D8 *Advance*) com radiação de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, CuK α) no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LMDRX/QUI/UERJ). Nas análises utilizou-se intervalo angular de varredura de 5 a 90° (2 θ), a 0,02°/passo e tempo de 1,0 s/passos.

Para as amostras dos catalisadores pós-reação, as análises de DRX foram realizadas usando o difratômetro MiniFlex da Rigaku no NUCAT/COPPE/UFRJ com radiação de cobre. Utilizou-se intervalo angular de varredura 2 θ entre 5 e 80°, 0,01°/passo e 5°/min. Todos os difratogramas foram analisados com o auxílio dos *softwares* Origin e Match!

(CRYSTAL IMPACT, 2025) e das fichas cristalográficas do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

4.3.5 Espectroscopia Mössbauer

A técnica foi empregada com o objetivo de investigar o ambiente estrutural e químico ao redor dos átomos de ^{57}Fe presentes nos catalisadores. Os espectros de Mössbauer do ^{57}Fe foram obtidos usando uma fonte radioativa de ^{57}Co em matriz de Rh de 25 mCi. As velocidades dos espectros foram calibradas utilizando como absorvedor uma folha de Fe-alfa, que apresenta um único sexteto de campo hiperfino de 33 T à temperatura ambiente. Para análise de Mössbauer foi utilizada uma geometria de transmissão com velocidade senoidal. Os espectros foram coletados em 300 K e 4 K e o ajuste foi feito utilizando programa Normos. A medida a 4 K foi utilizando um criostato Cryofree da Montana Instrument, sem a necessidade do uso de hélio líquido. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (LABMOSS/CBPF).

4.3.6 Redução à temperatura programada (TPR)

Essa técnica foi utilizada para se obter o perfil de redução dos catalisadores frente a uma atmosfera redutora (H_2) e, assim, determinar a temperatura para ativação do ferro nos testes catalíticos. Uma massa de aproximadamente 100 mg de catalisador foi inserida em um reator tubular equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e a amostra foi tratada com Ar puro (30 mL/min) a 200 °C durante 1 h. Após a secagem, resfriou-se até a temperatura ambiente, introduziu-se uma mistura de 10 % H_2/Ar (30 mL/min) e a temperatura foi elevada até 900 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O grau de redução foi então calculado dividindo-se o consumo real de H_2 (determinado pela área dos picos do TPR) pelo consumo teórico de H_2 (calculado com base nos resultados de FRX). O procedimento foi realizado no NUCAT/COPPE/UFRJ.

4.3.7 Dessorção à temperatura programada (TPD)

Análises de dessorção à temperatura programada de NH₃ e CO₂ foram realizadas para caracterizar a acidez e a basicidade dos catalisadores, avaliando a força e a densidade dos sítios ativos.

O procedimento foi realizado no NUCAT/COPPE/UFRJ em uma unidade multiuso equipada com espectrômetro de massas em linha, modelo QUADSTAR 422 (QMS 200, BALZERS). Primeiramente as amostras (~ 100 mg) foram reduzidas em um reator tubular de quartzo aquecido em rampa de 5 °C/min até a temperatura de 400 °C sob fluxo de H₂ puro (60 mL/min), onde permaneceu por 2 h. Depois, fez-se a limpeza com He puro (60 mL/min) a 400 °C. Após esse pré-tratamento, a etapa de adsorção (4 % NH₃/He ou CO₂ puro) foi conduzida em temperatura ambiente por 30 min, seguida por limpeza com He puro (60 mL/min) durante 1 h em temperatura ambiente. Por fim, a dessorção foi realizada aquecendo-se a amostra até 800 °C em rampa de 20 °C/min com He puro (60 mL/min).

4.3.8 Microscopia eletrônica

A dispersão das nanopartículas de ferro impregnadas nas zeólitas foi investigada usando um microscópio eletrônico de transmissão com emissão de campo (FEG-TEM). O microscópio utilizado foi o Thermo Fisher Talos F200X operando a 200 kV, equipado com um detector de espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX) para mapeamento elementar e análise química. Imagens STEM-HAADF foram empregadas para aumentar o contraste entre o ferro e a matriz da zeólita. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM) também foram adquiridas.

Para a preparação das amostras, os pós foram suspensos em etanol e submetidos à dispersão ultrassônica 15 min. Em seguida, uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre de 200 mesh revestida com filme de carbono perfurado.

Essas análises foram realizadas no Núcleo Multiusuário de Microscopia do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (METALMAT/COPPE/UFRJ).

4.4 Avaliação catalítica

Antes da reação os catalisadores passaram por pré-tratamento de secagem com Ar (30 mL/min) a 200 °C por 1 h e, em seguida, foram reduzidos *in situ* a 400 °C por 2 h (rampa de 5 °C/min) com H₂ puro (30 mL/min). Os testes catalíticos de hidrogenação do CO₂ foram executados em reator contínuo de leito fixo de aço inoxidável preenchido com 300 mg de catalisador (fração peneirada entre 90-150 µm). A alimentação do reator foi composta por uma mistura dos gases H₂, CO₂ e N₂ (padrão interno), na proporção de 3/1/0,2, respectivamente. Os testes foram conduzidos em pressão fixa de 30 bar, enquanto avaliou-se a influência da velocidade espacial (3000, 6000 e 12000 mL/(g_{cat}.h) e da temperatura (280, 300 e 320 °C) (adaptado de Lage *et al.*, 2023 e Murciano *et al.*, 2024).

Os produtos da reação foram analisados em linha por um cromatógrafo a gás modelo Nexis GC-2030 (Shimadzu), equipado com duas colunas cromatográficas: Carboxen 1010 PLOT – Supelco (30 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno; 5 µm de filme), conectada a um detector de condutividade térmica (TCD), utilizada para a quantificação dos gases leves e inorgânicos (CH₄, CO, CO₂ e N₂); e CP-Sil 5 CB – Agilent (60 m de comprimento; 0,53 mm de diâmetro interno; 3,0 mL/min de vazão), acoplada a um detector por ionização em chama (FID), destinada à análise dos hidrocarbonetos e demais compostos orgânicos presentes nos produtos da reação. O gás de arraste utilizado nas análises foi argônio. Todos os testes foram realizados no NUCAT/COPPE/UFRJ.

Para avaliar o desempenho da reação utilizou-se a conversão de CO₂ (X_{CO_2}), a distribuição de produtos (S_i) e a seletividade de CO (S_{CO}) como mostram, respectivamente, as **Equações 4.1, 4.2 e 4.3**:

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{entra} - [CO_2]_{sai}}{[CO_2]_{entra}} \times 100 \% \quad \text{(Equação 4.1)}$$

$$S_i = \frac{c_i}{\sum c_i} \times 100 \% \quad \text{(Equação 4.2)}$$

$$S_{CO} = \frac{[CO]_{sai}}{[CO_2]_{entra} - [CO_2]_{sai}} \times 100 \% \quad \text{(Equação 4.3)}$$

onde $[CO_2]_{entra}$ e $[CO_2]_{sai}$ são as concentrações molares de CO₂ na entrada e na saída, respectivamente; $[CO]_{sai}$ é a concentração molar de CO na saída; e C_i é a concentração

mássica dos diferentes produtos i (CH_4 , C_2H_4 etc.), calculada pela divisão entre a área dos picos obtidos pelo FID (A_i) e o fator de resposta (f_i) de cada produto na coluna (Yang *et al.*, 2023).

Destaca-se aqui que a seletividade para CO (S_{CO}), como visto anteriormente na **Equação 4.3**, considera o CO gerado a partir do total de CO_2 convertido. A seletividade para os demais produtos é apresentada na forma de uma distribuição de produtos (S_i), subentendida como o restante do CO_2 convertido, que exclui o CO, dentro de uma faixa de zero a 100 %.

5. Resultados e discussão

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

Com a análise termogravimétrica dos catalisadores antes da calcinação foi possível determinar a temperatura máxima na qual as amostras podem ser expostas sem sofrer decomposição significativa e, assim, definir a posterior etapa de calcinação. Os perfis de perda de massa das amostras obtidos a partir das análises termogravimétricas (TGA/DTG) são apresentados na **Figura 5.1** para duas amostras.

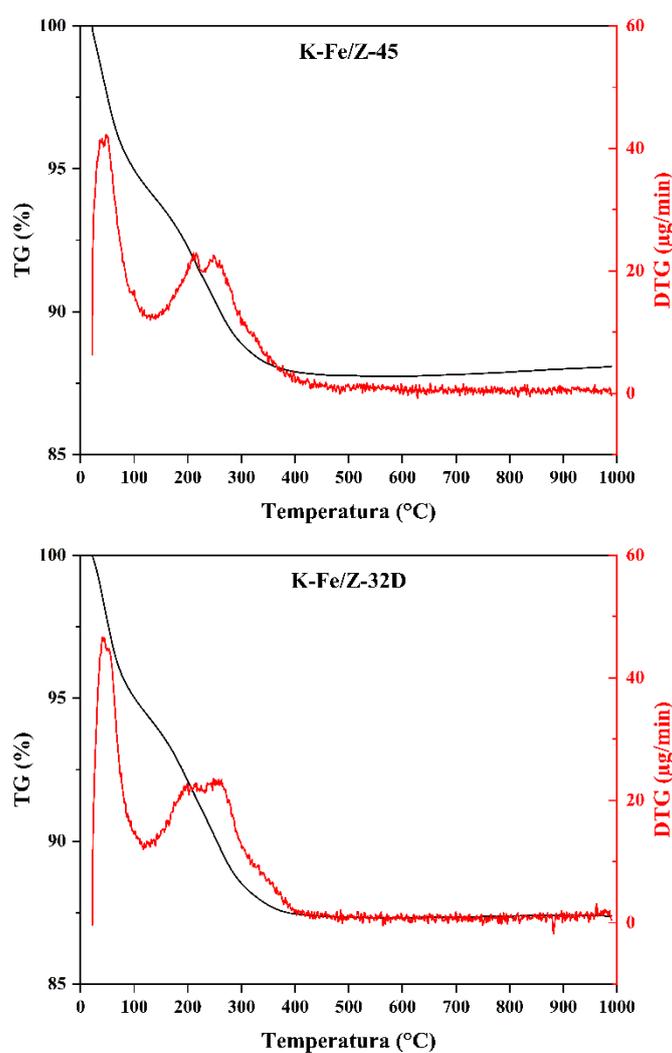


Figura 5.1 – Perfil de perda de massa (TG) e derivada da perda de massa (DTG) das amostras antes da calcinação.

As amostras apresentaram perfis de perda de massa bastante semelhantes, sem diferenças significativas, o que sugere que ambos os materiais possuem estabilidade térmica comparável. Uma perda de massa entre 5 e 6 % foi observada na faixa de temperatura de 30-120 °C e pode ser atribuída à remoção de água. Já a perda de massa entre 150 e 400 °C está associada à decomposição dos nitratos presentes nos precursores de ferro e potássio, sendo de, aproximadamente, 6 % para ambas as amostras. Além disso, não foi observada perda de massa significativa após 400 °C. Portanto, definiu-se a temperatura de calcinação em 550 °C, a mesma temperatura de síntese das zeólitas utilizadas.

5.1.2 Espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX)

A **Tabela 5.1** apresenta a composição principal dos catalisadores a partir da análise por FRX.

Tabela 5.1 – Composição dos catalisadores obtida por FRX.

Catalisadores	Parâmetros		
	Razão Si/Al	Fe (%m/m)	K (%m/m)
K-Fe/Z-20	20	11,6	1,2
K-Fe/Z-15D	15	10,8	1,1
K-Fe/Z-45	45	10,7	1,1
K-Fe/Z-32D	32	10,6	1,0

Os resultados mostram que os valores experimentais de ferro e potássio nas amostras estão muito próximos dos valores teóricos planejados (10 e 1 %m/m, respectivamente). Isso demonstra que o método de impregnação utilizado foi eficiente e que os catalisadores apresentam composições consistentes entre si.

Aqui é importante destacar que a amostra do catalisador K-Fe/Z-20 (baseado na zeólita comercial Z-20 sem tratamento para geração de mesoporos) foi comprometida durante as etapas experimentais e, devido à indisponibilidade de material adicional e à limitação de tempo para uma nova preparação, não foi possível realizar as análises subsequentes com essa amostra no presente estudo.

5.1.3 Fisissorção de N₂

A **Tabela 5.2** mostra os resultados das propriedades texturais obtidas pela fisissorção de N₂ para as zeólitas e para os catalisadores, onde A_{BET}: área específica; A_{ext}: área externa; V_{micro}: volume de microporos; V_{meso}: volume de mesoporos; D_{poro}: diâmetro médio de poros.

Comparando os suportes (zeólitas) com os catalisadores, percebe-se pequena redução nas propriedades texturais após a impregnação do ferro e do potássio. Como um efeito esperado a partir da impregnação, estes compostos podem ter se depositado na superfície dos poros, sem causar oclusão severa (ou causando somente oclusão parcial) e preservando a estrutura MFI da zeólita ZSM-5. Outro aspecto importante de se observar é o aumento nas áreas específica e externa e no volume de mesoporos no material após a dessilicação (Z-45 para Z-32D), reforçando o papel desse tratamento nas zeólitas estudadas. Além disso, todos os materiais apresentam diâmetro médio de poros acima de 2 nm, característico de materiais mesoporosos (2-50 nm).

Tabela 5.2 – Propriedades texturais dos catalisadores e das zeólitas.

Catalisadores	A _{BET} ^a (m ² /g)	A _{ext} ^b (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)	D _{poros} ^c (nm)
Z-15D	388	151	0,111	0,220	5
K-Fe/Z-15D	367	160	0,097	0,163	4
Z-45	401	206	0,090	0,411	11
K-Fe/Z-45	341	146	0,091	0,304	10
Z-32D	418	221	0,092	0,628	13
K-Fe/Z-32D	352	166	0,087	0,416	11

a: Obtido pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

b: Obtidos pelo método *t-plot*.

c: Obtido pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) utilizando o ramo de dessorção.

A **Figura 5.2** apresenta a distribuição de tamanhos de poros para as zeólitas e para os catalisadores.

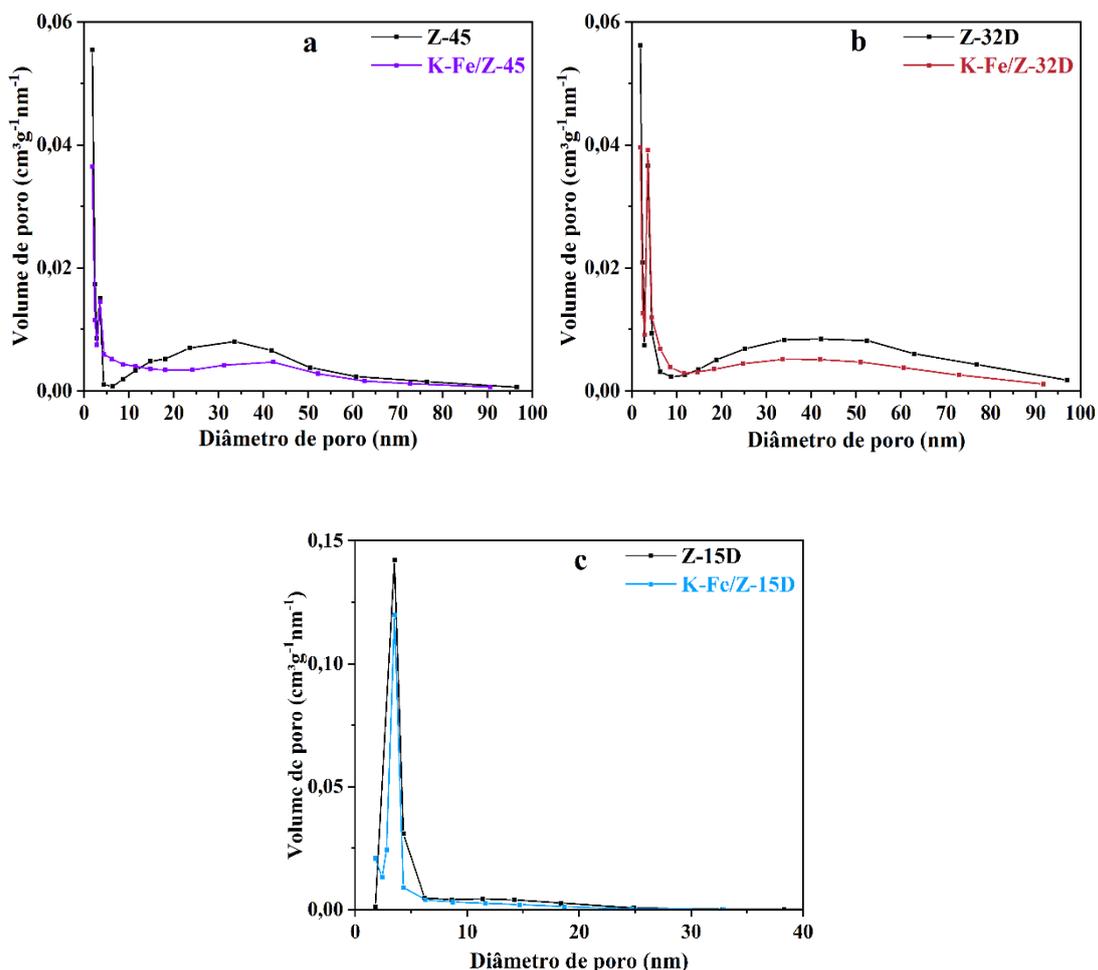


Figura 5.2 – Distribuição de tamanho de poros.

As zeólitas Z-45 e Z-32D e os catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D (**Figuras 5.2 (a) e (b)**) apresentam distribuições de tamanho de poros ampla (2 a 100 nm) e diâmetros médios acima de 10 nm, o que reflete a maior área externa e volume de mesoporos observados nessas amostras. Vale ressaltar que a distribuição de poros na faixa de mesoporos mais largos (> 20 nm) também pode ser advinda de espaços vazios entre partículas da fase de ferro e potássio e as zeólitas. Já a zeólita Z-15D e o catalisador K-Fe/Z-15D (**Figura 5.2 (c) e (d)**) apresentam distribuição de tamanho de poros mais estreita, com diâmetros médios de 5 e 4 nm, respectivamente.

As isotermas de adsorção/dessorção também são apresentadas (**Figura 5.3**).

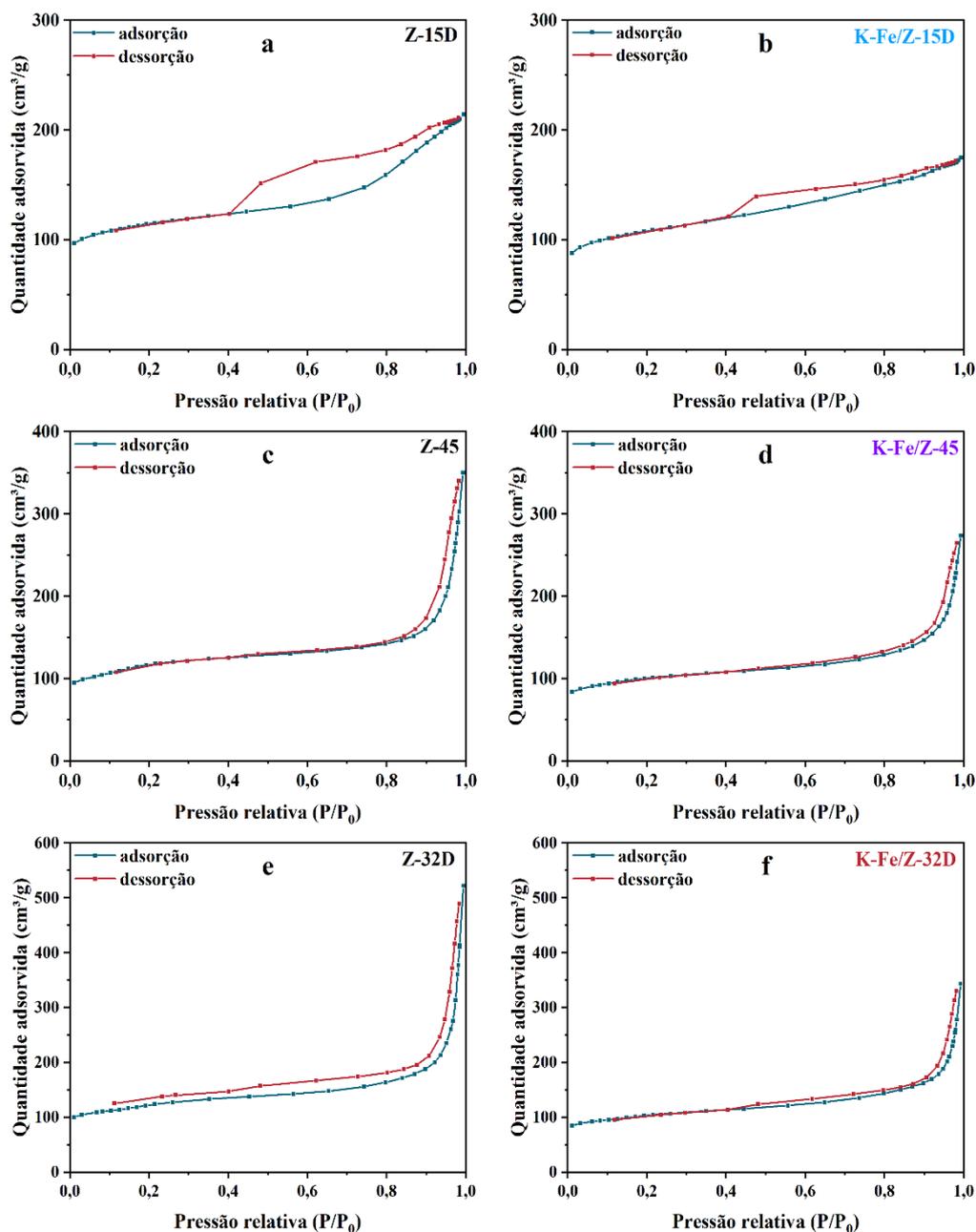


Figura 5.3 – Isotermas de adsorção/dessorção.

De acordo com a classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das zeólitas e dos catalisadores estudados podem ser associadas aos tipos I e IV, indicando que os materiais possuem uma estrutura micro-mesoporosa. A zeólita Z-15D e o catalisador K-Fe/Z-15D (**Figura 5.3 (a) e (b)**) apresentam histereses do tipo H4, que geralmente está associado a poros estreitos. Por outro lado, a zeólita Z-45 (**Figura 5.3 (c)**), o catalisador K-Fe/Z-45 (**Figura 5.3 (d)**), a zeólita Z-32D (**Figura 5.3 (e)**) e o catalisador K-Fe/Z-32D (**Figura**

5.3 (f)) apresentam uma mistura de histereses H1 e H3, evidenciando uma heterogeneidade estrutural de poros (Sangwichien *et al.*, 2002, *apud* Rouquerol *et al.*, 1999).

5.1.4 Difração de raios X (DRX)

Os perfis de DRX para os catalisadores são apresentados na **Figura 5.4**. Todas as amostras exibiram padrões de difração típicos da estrutura MFI da zeólita ZSM-5 (código PDF 01-070-4744), sem diferenças significativas entre os suportes (dessilicados ou comercial).

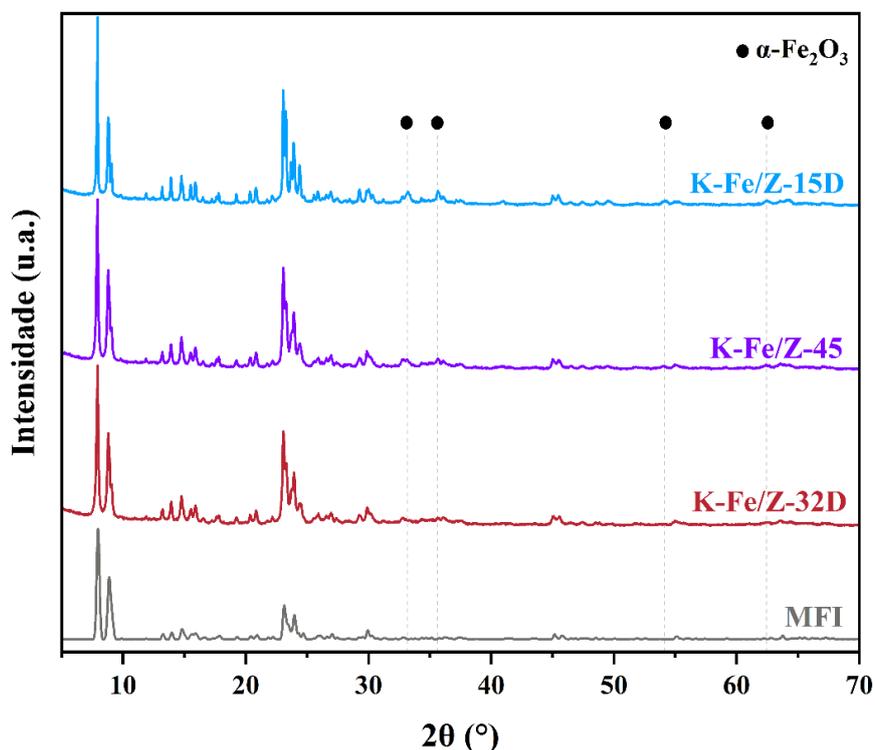


Figura 5.4 – Difratomogramas dos catalisadores calcinados.

A análise dos difratogramas no *software* Match! (CRYSTAL IMPACT, 2025) revelou a presença de alguns picos de baixa intensidade compatíveis com a hematita (α -Fe₂O₃) (código PDF 96-101-1268), mais evidentes no catalisador K-Fe/Z-15D. Nas demais amostras (K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D), esses picos também estão presentes, mas de forma quase imperceptível, o que sugere uma maior dispersão do ferro.

Fases correspondentes ao potássio impregnado não foram identificadas em nenhuma das amostras, o que pode estar relacionado à alta dispersão nas zeólitas. Além disso, a baixa concentração desse promotor (~1 %) também contribuiu para a ausência de sinais detectáveis no DRX devido ao limite de detecção da técnica.

5.1.5 Espectroscopia Mössbauer

A seguir, são apresentados os espectros de Mössbauer dos catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D. Observa-se que a análise do K-Fe/Z-15D não pôde ser realizada no presente trabalho.

Além dos dados coletados na temperatura de 300 K, a espectroscopia Mössbauer também foi realizada a 4 K com o objetivo de suprimir os efeitos térmicos e superparamagnéticos presentes à temperatura ambiente, o que permite uma melhor resolução dos parâmetros hiperfinos (Gabbasov *et al.*, 2015; Johnson *et al.*, 2016).

As **Figuras 5.5** e **5.6** apresentam o espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no catalisador K-F/Z-45 coletado a 300 e a 4 K, respectivamente, enquanto a **Tabela 5.3** reúne os dados quantitativos dessa análise.

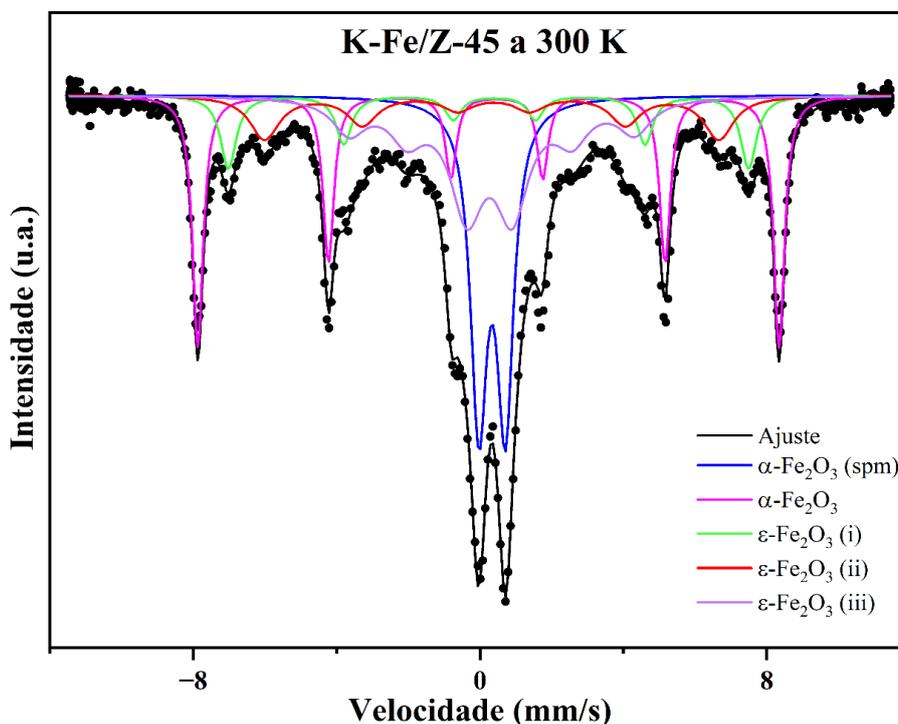


Figura 5.5 – Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no K-Fe/Z-45 coletado a 300 K.

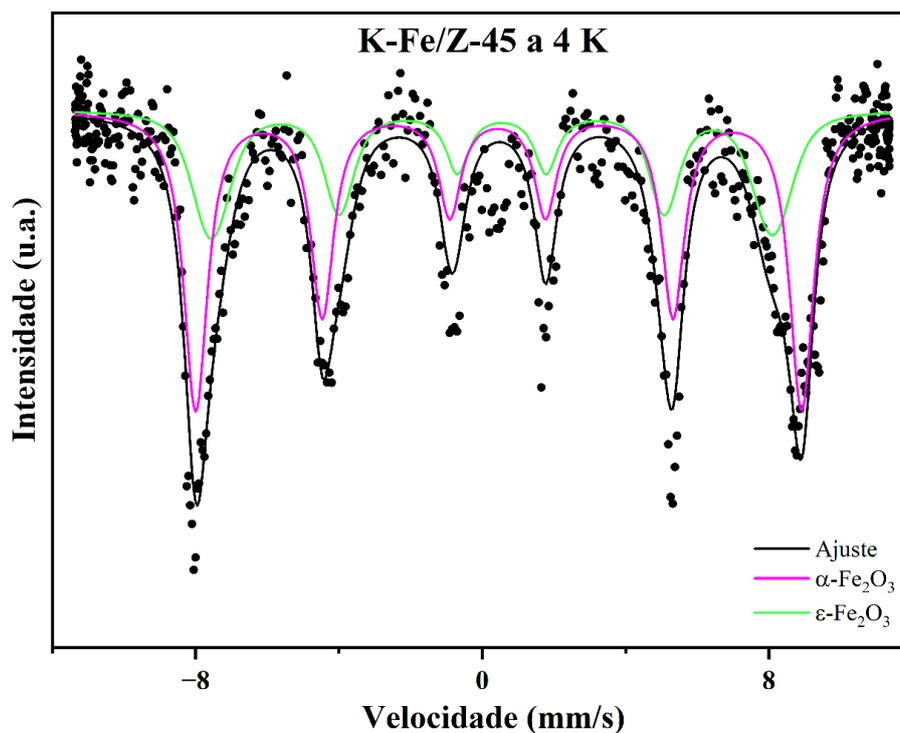


Figura 5.6 – Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no K-Fe/Z-45 coletado a 4 K.

Tabela 5.3 – Parâmetros Mössbauer do K-Fe/Z-45.

Temperatura	Atribuição	Parâmetros Mössbauer			
		Área espectral relativa (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	BHF (T)
300 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (spm)	25	0,340	0,74	-
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	25	0,350	-0,11	50,2
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (i)	10	0,320	-0,08	45,0
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ii)	12	0,350	-0,03	39,0
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (iii)	28	0,300	0,03	24,0
4 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	63	0,44	-0,10	52,4
	$\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$	37	0,25	-0,26	48,6

A análise dos espectros de Mössbauer do catalisador K-Fe/Z-45 nas temperaturas de 300 K e 4 K revela que o ferro se encontra em estado de oxidação Fe^{3+} . A faixa de valores observada para o deslocamento isomérico (IS) está de acordo com os valores

típicos do Fe_2O_3 . O IS representa a densidade eletrônica no núcleo e está relacionado ao estado de oxidação do ferro, enquanto o desdobramento quadrupolar (QS) fornece informações sobre a simetria elétrica do ambiente local. Já o campo hiperfino magnético (BHF) indica a presença de ordenamento magnético, o que não ocorre para o Fe^{3+} superparamagnético (spm), razão pela qual ele não apresenta BHF detectável.

Em 300 K, destaca-se a presença de um dubleto central atribuído a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, típico de uma fase superparamagnética, que representa 25 % da área relativa. Isso é característico de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muito pequenas e bem dispersas (Gabbasov *et al.*, 2015; Johnson *et al.*, 2016).

Além do componente superparamagnético, o espectro a 300 K apresenta contribuições magnéticas atribuídas às fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na forma de partículas maiores (Gabbasov *et al.*, 2015; Johnson *et al.*, 2016). A hematita é uma forma estável e largamente estudada de óxido de ferro, enquanto a $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é uma fase metaestável que exibe propriedades magnéticas complexas e aparece dividida em três diferentes sítios magnéticos (i, ii e iii), associados a diferentes ambientes de coordenação do ferro dentro da estrutura.

Ao resfriar a amostra para 4 K, os efeitos térmicos são suprimidos, fazendo com que as nanopartículas deixem de apresentar comportamento superparamagnético. Assim, o dubleto desaparece completamente e o espectro passa a exibir perfis magnéticos na forma de sextetos bem definidos, correspondentes às fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Isso indica que o Fe^{3+} que anteriormente exibia comportamento spm a 300 K está incorporado nas fases magnéticas detectadas a baixa temperatura.

As **Figuras 5.7** e **5.8** apresentam o espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no catalisador K-F/Z-32D coletado a 300 e a 4 K, respectivamente, enquanto a **Tabela 5.4** reúne os dados quantitativos dessa análise.

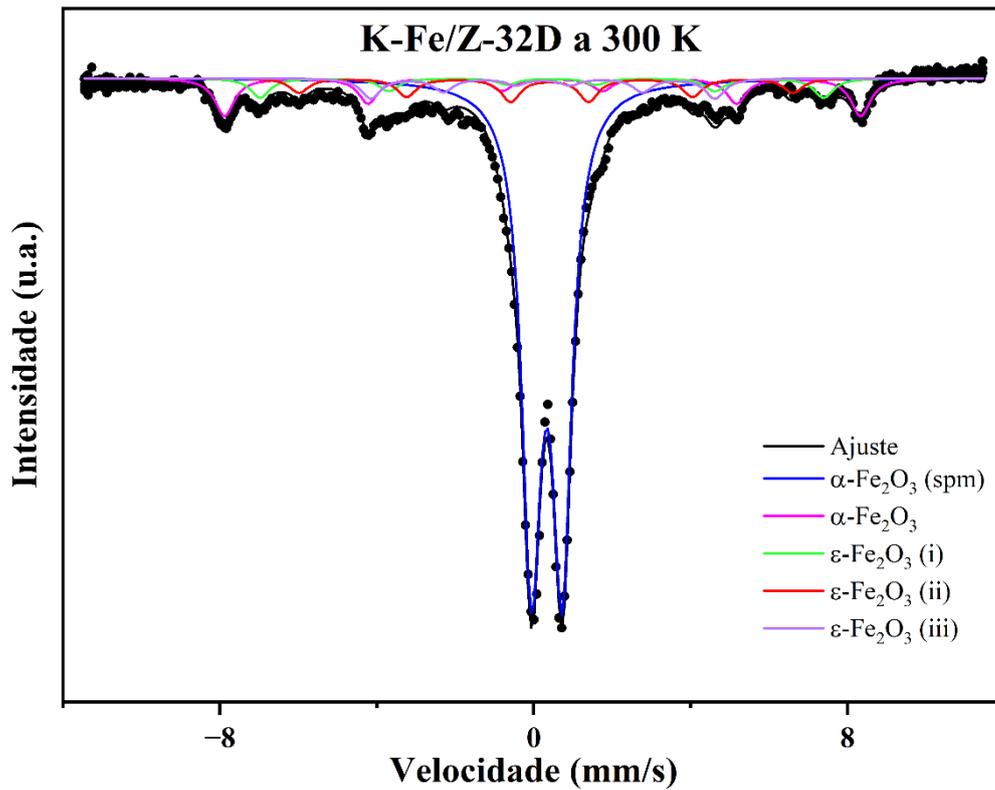


Figura 5.7 – Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no K-Fe/Z-32D coletado a 300 K.

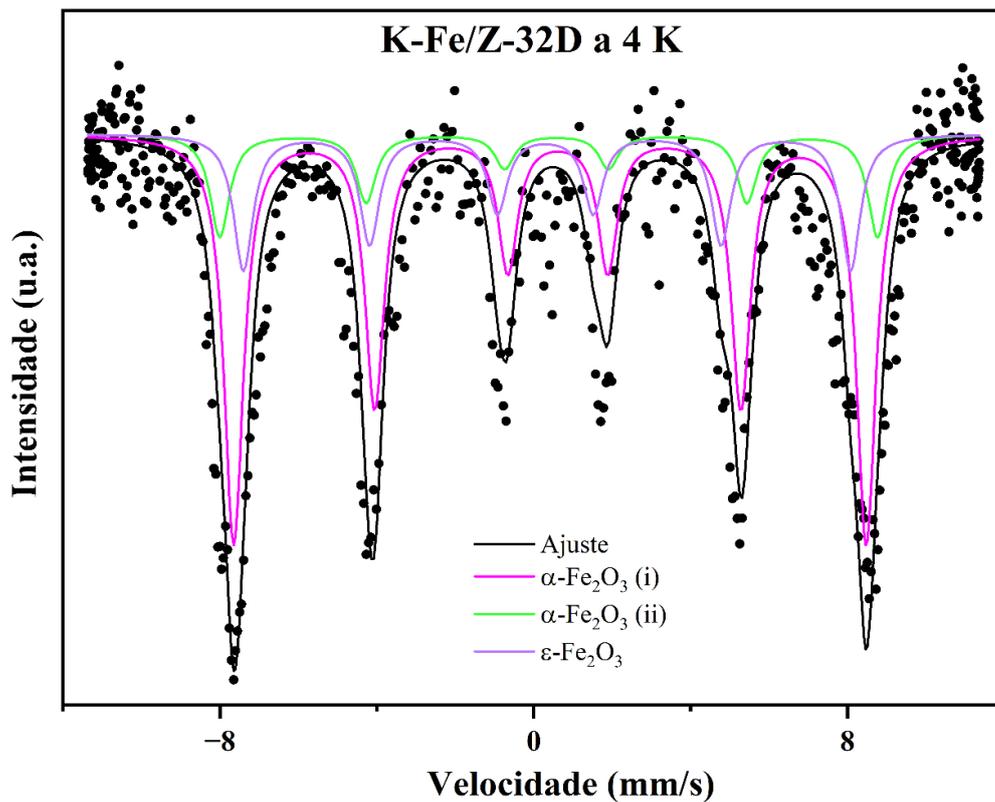


Figura 5.8 – Espectro de Mössbauer do ^{57}Fe no K-Fe/Z-32D coletado a 4 K.

Tabela 5.4 – Parâmetros Mössbauer do K-Fe/Z-32D.

Temperatura	Atribuição	Parâmetros Mössbauer			
		Área espectral relativa (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	BHF (T)
300 K	α -Fe ₂ O ₃ (spm)	63	0,335	0,78	-
	α -Fe ₂ O ₃	12	0,350	-0,12	50,3
	ϵ -Fe ₂ O ₃ (i)	6	0,339	-0,10	44,5
	ϵ -Fe ₂ O ₃ (ii)	6	0,363	-0,04	39,0
	ϵ -Fe ₂ O ₃ (iii)	13	0,230	-0,05	27,2
4 K	α -Fe ₂ O ₃ (i)	61	0,480	-0,10	52,0
	α -Fe ₂ O ₃ (ii)	15	0,510	-0,10	51,0
	ϵ -Fe ₂ O ₃	24	0,320	0,02	48,0

Partindo dos mesmos princípios, as análises de Mössbauer do catalisador K-Fe/Z-32D nas temperaturas de 300 e 4 K também indicam a presença de ferro em estado de oxidação Fe³⁺, pois os valores de IS observados estão dentro da faixa típica de Fe₂O₃.

Em 300 K as nanopartículas de α -Fe₂O₃ (spm) têm a contribuição mais significativa no espectro (63 %), evidenciada pelo dubleto marcado. Isso mostra que a maior parte do ferro presente no K-Fe/Z-32D está na forma de nanopartículas bem dispersas. Além disso, a análise mostra sinais atribuídos à hematita (α -Fe₂O₃) correspondentes à 12 % da área espectral, e ao ϵ -Fe₂O₃ (25 %) dividido em três tipos de sítios magnéticos diferentes.

A 4 K, observa-se o desaparecimento do dubleto associado a α -Fe₂O₃ (spm), indicando que o ferro está incorporado nas fases magneticamente ordenadas observadas: α -Fe₂O₃ em dois diferentes sítios (i e ii) e ϵ -Fe₂O₃. Isso confirma que todo o ferro da amostra está na forma de óxidos.

Comparando os catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D com base nos dados de Mössbauer, observa-se diferenças importantes na forma como o ferro está distribuído nas amostras, possivelmente influenciado pela estrutura da zeólita utilizada. O catalisador K-Fe/Z-32D tem o óxido de ferro suportado na zeólita Z-32D (hierárquica), o que pode ter favorecido maior dispersão dos componentes metálicos devido à acessibilidade aos poros. Isso é evidenciado pela alta proporção de α -Fe₂O₃ na forma superparamagnética (63 %)

observada no K-Fe/Z-32D a 300 K, mais que o dobro do observado para o K-Fe/Z-45 (25 %). Essa diferença indica a hipótese de que a zeólita hierárquica proporcionou uma dispersão significativamente melhor das nanopartículas de óxidos de ferro, pois resultou em partículas menores e mais acessíveis, o que também comprova a ausência de sinais mais intensos no DRX. Essa característica pode ser interessante do ponto de vista catalítico, pois essas partículas menores tendem a possuir maior área específica, o que pode aumentar o número de sítios ativos disponíveis para a reação de hidrogenação do CO₂.

5.1.6 Redução à temperatura programada (TPR)

Os perfis de redução para os catalisadores e para uma das zeólitas são mostrados na **Figura 5.9**. Primeiramente, conforme esperado, é importante ressaltar que a zeólita pura não apresentou qualquer consumo de hidrogênio dentro da faixa de temperatura estudada. A estrutura da zeólita é composta por uma rede tridimensional altamente estável e oxidada. Nessas condições, os átomos de silício e alumínio já se encontram nos seus estados de oxidação mais estáveis e, portanto, não são suscetíveis à redução mesmo sob atmosfera redutora e temperaturas elevadas. Assim, em atmosferas redutoras, a estrutura da zeólita permanece quimicamente inerte, resistindo à redução química direta (Li *et al.*, 2023a).

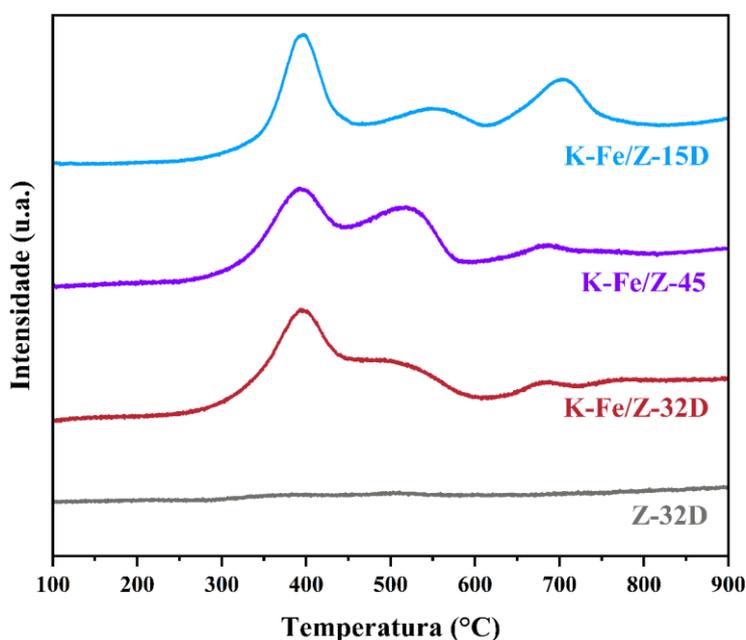


Figura 5.9 – Perfil de redução dos catalisadores em atmosfera de 10 % H₂/Ar.

Os perfis mostram três diferentes picos de redução para os três catalisadores. O primeiro pico de redução ocorre igualmente em 400 °C para todas as amostras, que está relacionado à transformação da fase Fe₂O₃ para a fase Fe₃O₄ (magnetita). O segundo e o terceiro pico estão associados à formação de fases intermediárias, de Fe₃O₄ para FeO (wüstita) e, em seguida, para ferro metálico (Fe⁰) (**Equação 5.1**) (Gu *et al.*, 2019; Magnacca *et al.*, 2003; Milani *et al.*, 2024; Venugopal; Scurrrell, 2004).



Além disso, observa-se que o ferro tem interação diferente com cada suporte. O catalisador K-Fe/Z-15D na segunda e na terceira transição de fase apresenta temperaturas de redução levemente superiores às dos demais. Isso pode ser explicado pela maior quantidade de alumínio (menor razão Si/Al) presente nessa amostra, que resulta em alta interação com o ferro e desloca a transformação de fase do ferro para temperaturas mais elevadas (Dong *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2010).

Conforme evidencia a **Tabela 5.5**, os catalisadores não foram totalmente reduzidos. Os perfis de TPR apresentados anteriormente na **Figura 5.9** corroboram essa observação, uma vez que a inclinação no final das curvas sugere a continuidade do consumo de H₂. Isso indica que a redução completa até ferro metálico não foi alcançada nas condições empregadas devido às interações entre os metais impregnados e as zeólitas.

Tabela 5.5 – Grau de redução dos catalisadores.

Catalisadores	Consumo experimental de H ₂ (μmol/g)	Consumo teórico de H ₂ (μmol/g)	Grau de redução (%)
K-Fe/Z-15D	149,24	194,58	77
K-Fe/Z-45	140,86	191,49	74
K-Fe/Z-32D	149,51	190,07	79
Z-32D	0	0	0

Nesse sentido, a temperatura escolhida para a redução dos catalisadores foi a de 400 °C, que permite ativar o catalisador sem promover a redução completa até Fe^0 , o que pode ser desejável para preservar fases de óxido ativas para a formação de carbetos de ferro (Yao *et al.*, 2020). Apesar da redução antes da reação ser feita em atmosfera de H_2 puro, a escolha dessa temperatura está alinhada com condições frequentemente empregadas na literatura (geralmente entre 320 e 400 °C) para a ativação de catalisadores à base de ferro (Murciano *et al.*, 2024; Ramirez *et al.*, 2019; Yang *et al.*, 2023).

5.1.7 Dessorção de NH_3 à temperatura programada (TPD- NH_3)

A dessorção de NH_3 à temperatura programada permitiu avaliar a quantidade total e a força de sítios ácidos. De acordo com a **Tabela 5.6**, a acidez total seguiu a ordem: K-Fe/Z-15D > K-Fe/Z-32D > K-Fe/Z-45, que segue justamente a ordem crescente da razão Si/Al. Isto é, a maior acidez do K-Fe/Z-15D está atribuída à sua menor razão Si/Al, já que a acidez das zeólitas é diretamente influenciada pela quantidade de alumínio na sua estrutura como substituição isomórfica ao silício (Zhang, C. *et al.*, 2023).

Tabela 5.6 – Acidez total dos catalisadores.

Catalisadores	Acidez total ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}_{\text{cat}}$)
K-Fe/Z-15D	44,87
K-Fe/Z-45	11,65
K-Fe/Z-32D	20,78

Os perfis de dessorção de NH_3 (**Figura 5.10**) indicam que a maior parte dos sítios ácidos presentes nos catalisadores é de baixa força ($T < 300$ °C), com exceção do catalisador K-Fe/Z-15D que exibiu um alongamento do pico até a faixa de temperatura correspondente a sítios ácidos moderados (300–500 °C) (Wan *et al.*, 2016; Zhang, C. *et al.*, 2023).

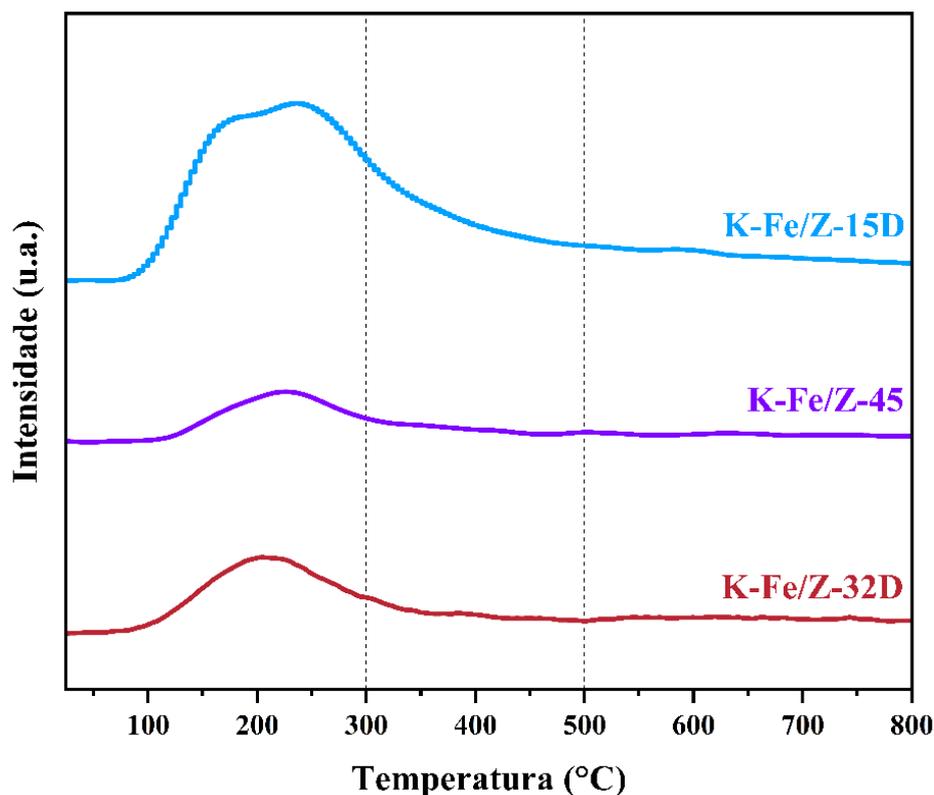


Figura 5.10 – Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores.

A predominância de sítios ácidos fracos nos três catalisadores indica que suas atividades podem estar mais direcionadas a reações que ocorrem em baixa acidez, enquanto processos que requerem sítios ácidos fortes ($T > 500\text{ °C}$), como oligomerização de olefinas e formação de aromáticos, podem ser menos favorecidos (Wan *et al.*, 2016).

Embora a técnica de TPD-NH₃ seja útil para quantificar a acidez total e estimar a força dos sítios ácidos, ela não permite diferenciar entre sítios ácidos de Brønsted (BAS) e de Lewis (LAS). Essa distinção, no entanto, é fundamental para compreender melhor o papel de cada tipo de acidez na atividade catalítica. Por exemplo, Wei *et al.* (2021) relataram que os BAS estão diretamente associados à aromatização de olefinas nas zeólitas. Entretanto, também observaram que os BAS podem estar relacionados a maior formação de coque, o que impacta negativamente na estabilidade catalítica. Além disso, Chen *et al.* (2025) observaram que a impregnação de boro por ponto úmido em zeólitas H-ZSM-5 resultou em uma diminuição na proporção BAS/LAS, o que afeta diretamente a acidez e o desempenho do catalisador.

Neste trabalho não foi possível quantificar separadamente BAS e LAS, uma vez que essa diferenciação requer técnicas complementares, como Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier usando piridina (FTIR-Py), que não é possível realizar. Mesmo assim, os dados obtidos por TPD-NH₃ forneceram uma visão geral da acidez dos catalisadores.

5.1.8 Dessorção de CO₂ à temperatura programada (TPD-CO₂)

Os perfis de basicidade dos catalisadores foram avaliados pela dessorção de CO₂ à temperatura programada e são apresentados na **Figura 5.11**. Todos os catalisadores reduzidos a 400 °C apresentaram um pico acentuado de dessorção de CO₂ na região de temperaturas mais baixas, entre 100 e 120 °C, atribuídos a dessorção de CO₂ fracamente adsorvido aos sítios básicos da superfície. Além disso, na região acima de 400 °C, observa-se um pico de dessorção de CO₂ de baixa intensidade para os catalisadores K-Fe/Z-15D e K-Fe/Z-45, sugerindo a presença de sítios básicos mais fortes, embora em menores quantidades (Cui *et al.*, 2019; Wen *et al.*, 2020).

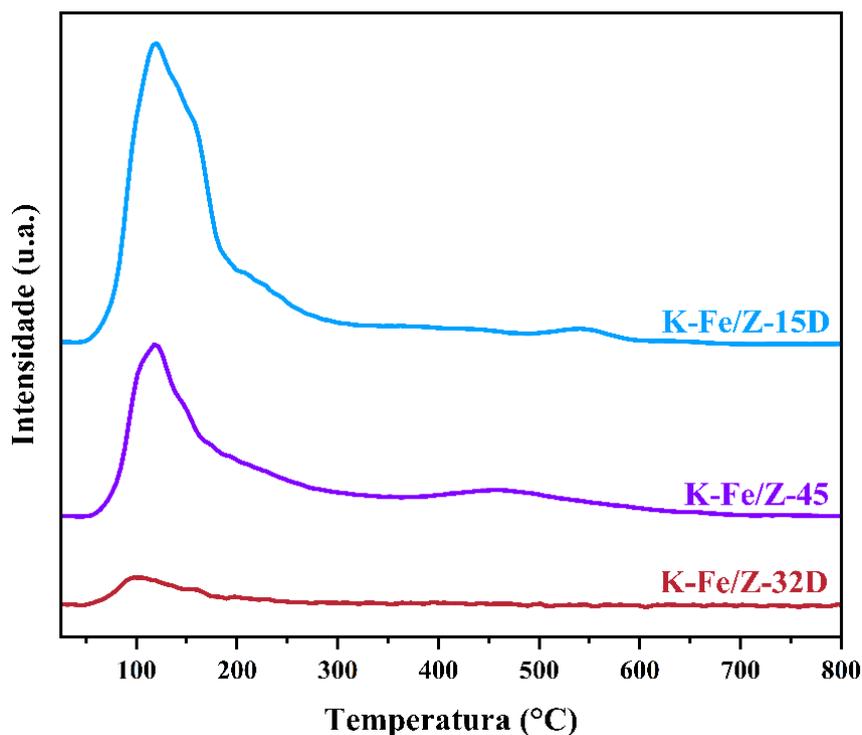


Figura 5.11 – Perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores.

A comparação quantitativa de CO₂ dessorvido em cada um dos catalisadores está resumida na **Tabela 5.7**.

Tabela 5.7 – Basicidade dos catalisadores.

Catalisadores	Basicidade total ($\mu\text{molCO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$)
K-Fe/Z-15D	6,40
K-Fe/Z-45	4,80
K-Fe/Z-32D	0,77

Vale observar que a característica básica dos catalisadores aqui estudados pode estar relacionada à introdução de potássio que promove a formação de sítios básicos devido ao caráter eletropositivo do cátion K⁺. O potássio pode neutralizar os sítios ácidos de Brønsted da zeólita por troca iônica, substituindo H⁺ por K⁺, e gerar sítios básicos de Lewis associados a oxigênios da estrutura. Além disso, espécies de óxidos de potássio (como K₂O), quando presentes na superfície, contribuem diretamente com basicidade, favorecendo a adsorção e ativação de moléculas levemente ácidas, como o CO₂ (Li *et al.*, 2023b).

Ao relacionar os catalisadores suportados em zeólitas dessilicadas (K-Fe/Z-32D e K-Fe/Z-15D), observa-se que a redução da razão Si/Al de 32 para 15, ou seja, o aumento da quantidade de alumínio na estrutura, resulta em um aumento da dessorção de CO₂ de 0,77 para 6,40 $\mu\text{mol/g}$. Esse comportamento pode ser atribuído à maior densidade de oxigênios estruturais ligados ao alumínio, que, após tratamento térmico, formam sítios coordenativamente insaturados (O⁻) com elevada densidade eletrônica. Esses sítios atuam como bases de Lewis, favorecendo a adsorção de moléculas como o CO₂ (Martins; Cardoso, 2006; Oliveira *et al.*, 2009).

Por outro lado, tendo essa referência, esperava-se que o catalisador com maior razão Si/Al (K-Fe/Z-45) apresentasse uma basicidade inferior à do K-Fe/Z-32D, devido ao menor teor de alumínio em sua estrutura. No entanto, sua basicidade foi de 4,80 $\mu\text{mol/g}$, contrariando essa expectativa. Uma possível explicação para esse resultado é que, apesar do K-Fe/Z-32D apresentar uma razão Si/Al mais baixa, essa zeólita utilizada como suporte (Z-32D) foi obtida a partir da dessilicação da zeólita comercial Z-45 que foi usada

no K-Fe/Z-45, o que levou à introdução de mesoporos em sua estrutura. Essa modificação pode ter causado a perda parcial de sítios básicos no K-Fe/Z-32D ou dificultado o acesso do CO₂ a esses sítios. Assim, o menor valor de basicidade observado no K-Fe/Z-32D pode estar mais relacionado à acessibilidade dos sítios básicos do que apenas à proporção Si/Al na estrutura. Além disso, é possível que a fase de K e Fe tenha se depositado preferencialmente nos mesoporos formados pela dessilicação, eventualmente causando oclusão de microporos, bloqueando parcialmente os sítios básicos e dificultando a interação com o CO₂.

5.1.9 Microscopia eletrônica

As imagens de microscopia eletrônica foram adquiridas para os catalisadores K-Fe/Z-15D e K-Fe/Z-32D. Não foi possível obtê-las para o catalisador K-Fe/Z-45.

No geral, amostras de zeólitas ZSM-5 comerciais possuem partículas com morfologia regular e estrutura compacta, geralmente prismática ou arredondada, típica de materiais puramente microporosos. Já as zeólitas desilicadas apresentam bordas corroídas e regiões internas mais claras, indicando a formação de mesoporos devido à extração seletiva de silício, o que confere ao material uma textura mais esponjosa e heterogênea (Ma *et al.*, 2020).

A **Figura 5.12** foi obtida por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para o catalisador K-Fe/Z-32D no modo STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*). As regiões translúcidas nas bordas da imagem são características da matriz zeolítica, cuja morfologia aparenta estar menos definida, como consequência do tratamento de dessilicação aplicado para a introdução de mesoporos. As áreas centrais mais escuras indicam a presença dos óxidos de ferro, com aglomeração em determinados pontos, o que pode estar relacionado ao método de impregnação utilizado durante a síntese do catalisador.

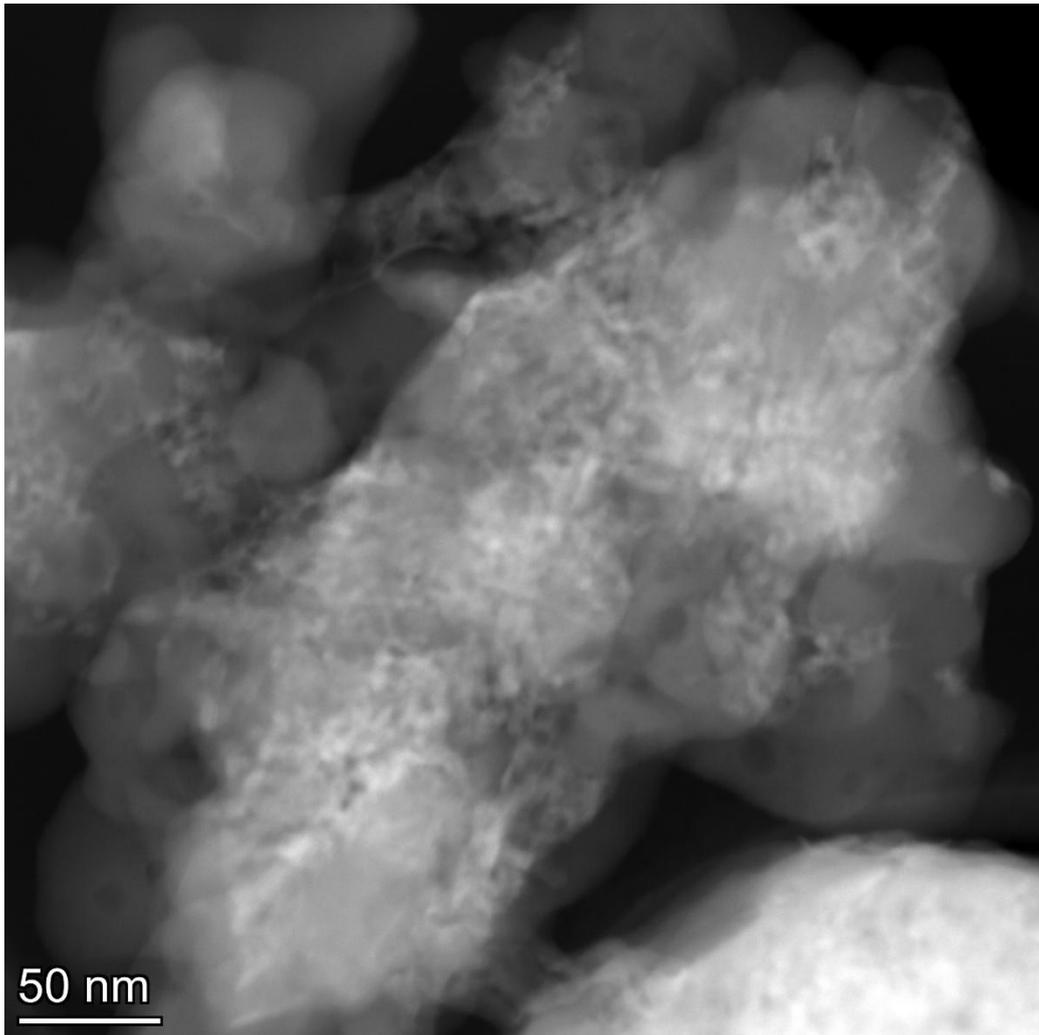


Figura 5.12 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) do K-Fe/Z-32D.

A **Figura 5.13** apresenta o mapeamento elementar obtido por espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDX) para o catalisador K-Fe/Z-32D, acompanhado da imagem HAADF correspondente da mesma região analisada. Verifica-se uma distribuição homogênea de Si, Al, O e K ao longo de toda a área analisada. Em contraste, o elemento Fe apresenta regiões com maior intensidade de sinal, indicando aglomerações localizadas de partículas, como também é possível observar na imagem HAADF, na qual essas regiões apresentam maior contraste devido ao número atômico elevado do ferro.

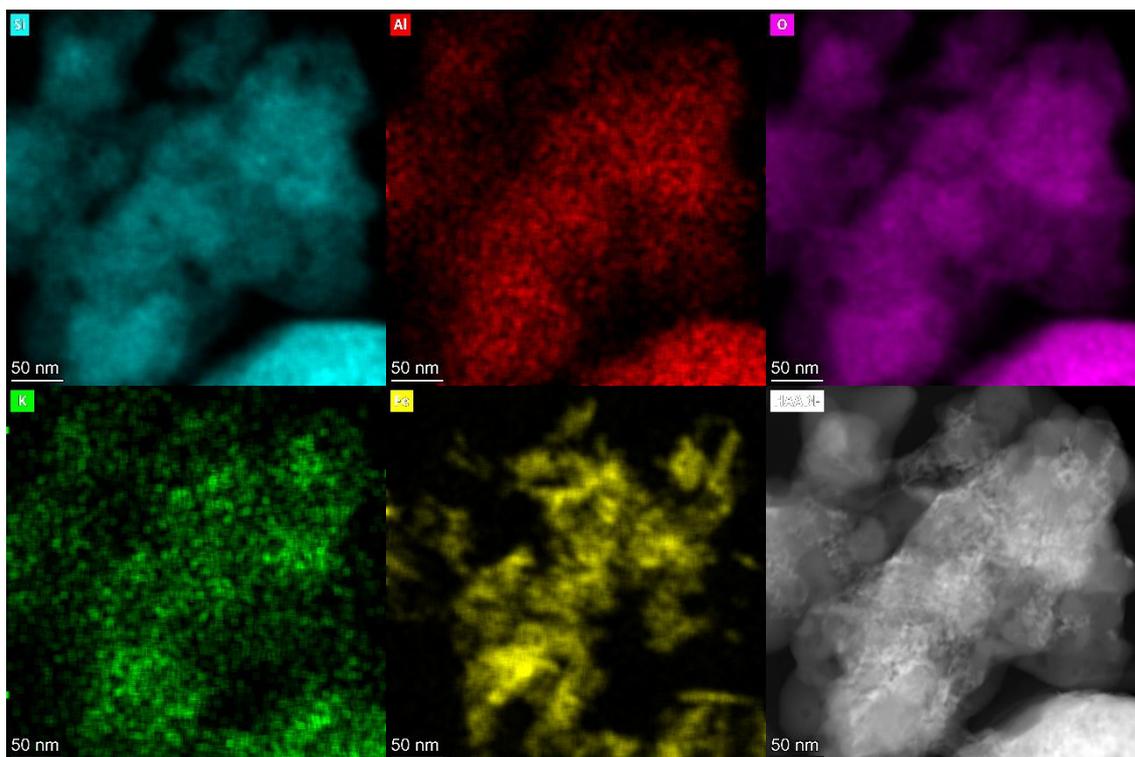


Figura 5.13 – Imagens do mapeamento elemental por EDX no K-Fe/Z-32D. Legenda: azul = Si; vermelho = Al; rosa = O; verde = K; amarelo = Fe; branco = HAADF.

Da mesma forma para o K-Fe/Z-15D, é possível ver a distribuição das partículas de ferro sobre a zeólita na imagem STEM (**Figura 5.14**), com alguns pontos de aglomeração e a presença de bordas da zeólita corroídas.

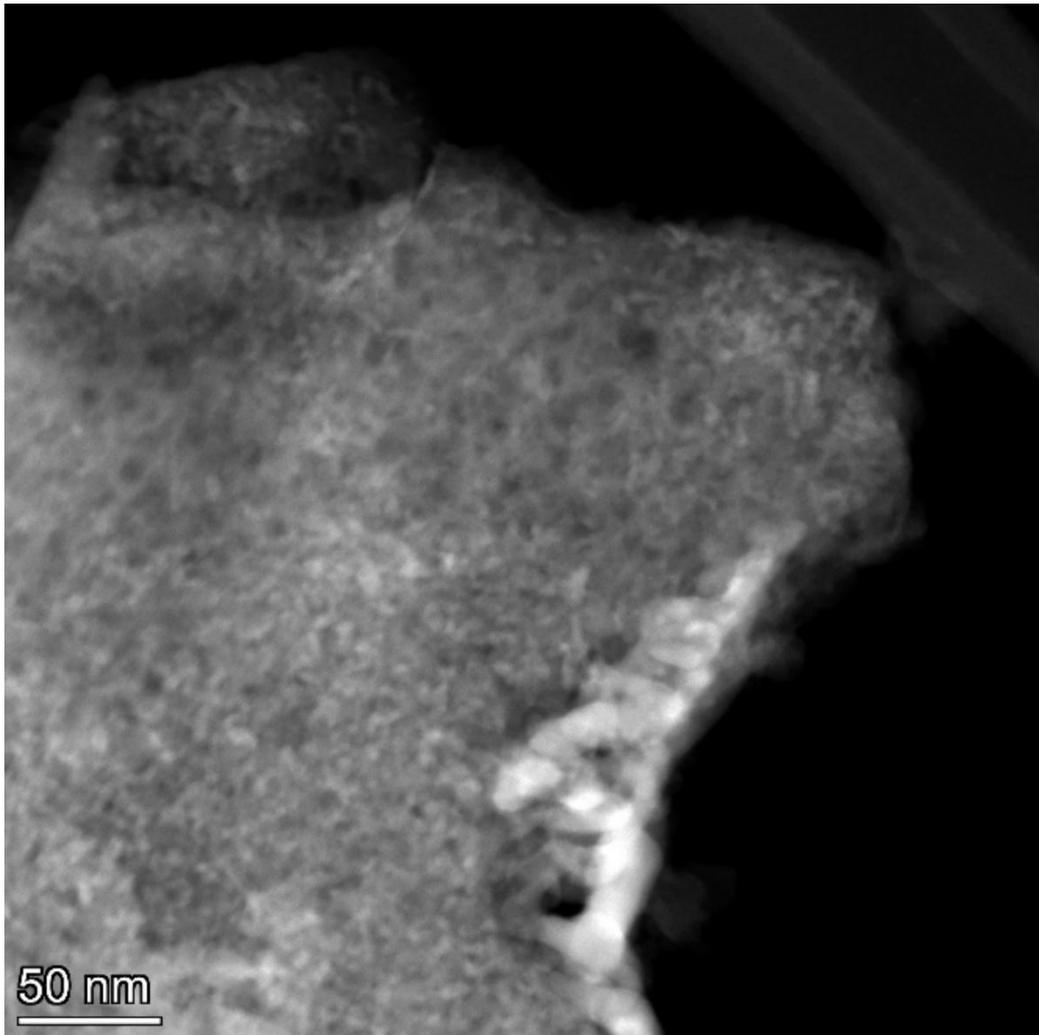


Figura 5.14 – Microscopia eletrônica de transmissão (MET) do K-Fe/Z-15D.

O mapeamento elementar por EDX para o catalisador K-Fe/Z-15D é mostrado na **Figura 5.15**, onde observa-se uma distribuição homogênea de Si, O e K ao longo da estrutura, acompanhado da imagem HAADF correspondente da mesma região analisada. Por outro lado, o Fe se encontra concentrado em regiões específicas, indicando possível heterogeneidade na sua dispersão. Além disso, o Al apresenta sinais de aglomeração que podem comprometer a acidez desse material.

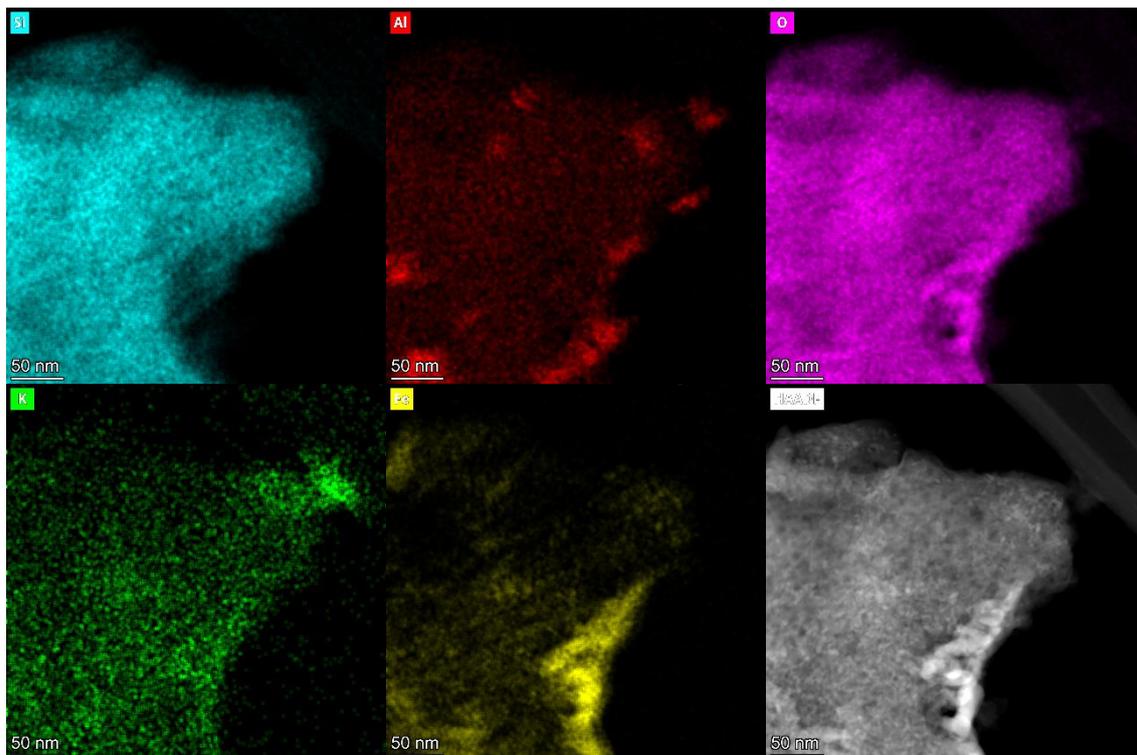


Figura 5.15 – Imagens do mapeamento elemental por EDX no K-Fe/Z-15D. Legenda: azul = Si; vermelho = Al; rosa = O; verde = K; amarelo = Fe; branco = HAADF.

5.2 Avaliação catalítica

Esta seção apresenta os resultados da avaliação catalítica dos materiais desenvolvidos para a hidrogenação do CO₂, com foco na conversão, seletividade e distribuição de produtos. A análise contempla a influência de diferentes variáveis, como o tipo de suporte zeolítico (comercial e hierárquico), a velocidade espacial (GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*) e a temperatura de reação, permitindo compreender como esses fatores impactam o desempenho dos catalisadores K-Fe/H-ZSM-5. Os testes foram conduzidos em condições operacionais típicas da literatura, visando reproduzir cenários reacionais relevantes do ponto de vista técnico e industrial.

Serão realizadas comparações entre os catalisadores com diferentes características texturais e ácido-base, discutindo-se os efeitos da modificação estrutural das zeólitas, da impregnação com ferro e potássio, bem como a correlação entre as propriedades dos materiais e os produtos obtidos. A análise também contempla aspectos relacionados à estabilidade catalítica e à formação de subprodutos, com base em dados experimentais obtidos em testes em condições experimentais variadas.

5.2.1 Efeito do suporte

Para as comparações entre os catalisadores apresentadas neste tópico, foram adotadas condições usuais da literatura, conforme descrito na metodologia, mantendo-se a pressão fixa em 30 bar, a temperatura em 320 °C e a velocidade espacial (GHSV) em 6000 mL/(g_{cat}.h) em testes de 24 h.

A **Figura 5.16** e a **Tabela 5.8** apresentam os resultados dos testes catalíticos para o catalisador suportado em zeólita comercial (K-Fe/Z-45) comparado ao catalisador suportado na zeólita dessilicada a partir dela (K-Fe/Z-32D). Um teste com apenas a zeólita Z-32D também é mostrado.

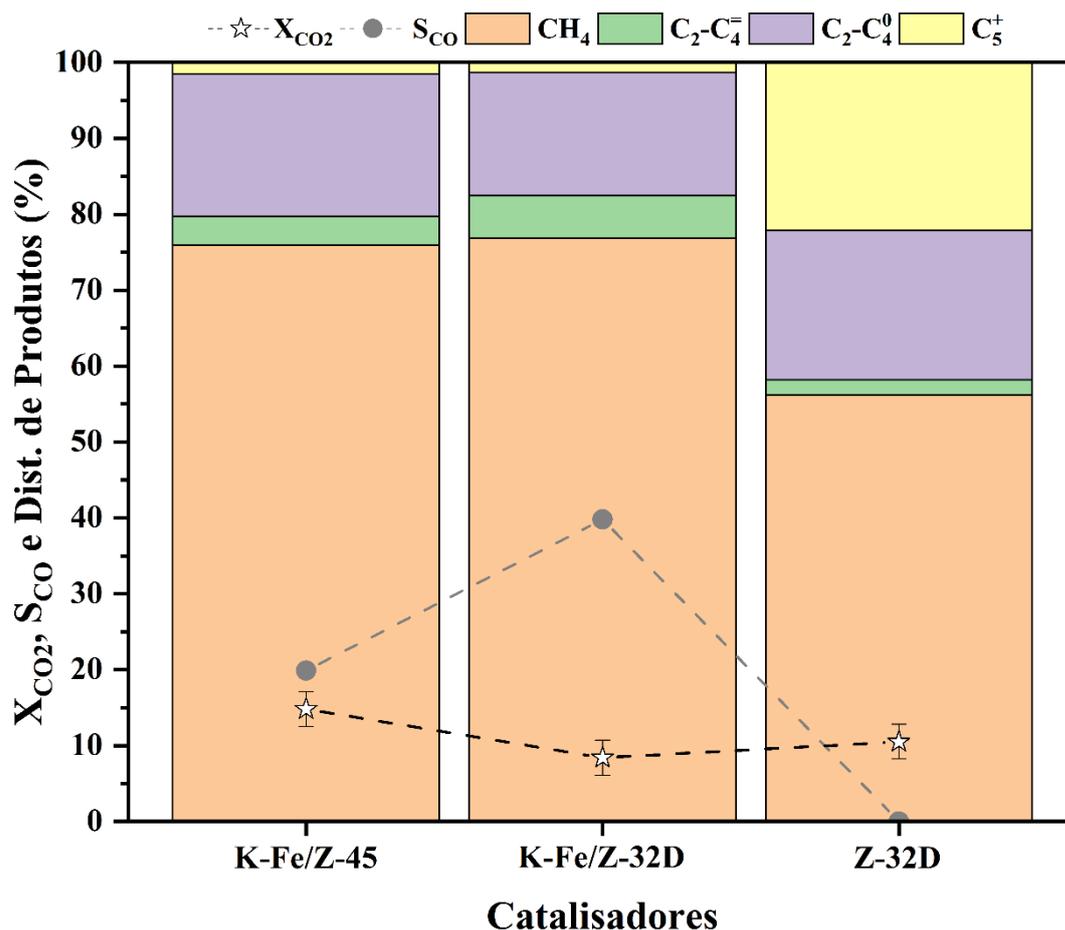


Figura 5.16 – Desempenho dos catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D e da zeólita Z-32D (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h)).

Tabela 5.8 – Resultados do desempenho dos catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D e da zeólita Z-32D.

Catalisador	X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	Distribuição de produtos (%)			
			CH ₄	C ₂ -C ₄ ⁻	C ₂ -C ₄ ⁰	C ₅ ⁺
K-Fe/Z-45	14,8	19,9	75,9	3,8	18,8	1,5
K-Fe/Z-32D	8,4	39,8	76,9	5,6	16,2	1,3
Z-32D	10,5	0,0	56,2	2,0	19,7	22,1

Inicialmente, vale salientar que um dos testes catalíticos foi realizado em triplicata com o catalisador K-Fe/Z-15D visando-se dimensionar o erro experimental envolvido na

avaliação catalítica. O teste em triplicata foi realizado nas condições de razão molar $H_2/CO_2 = 3/1$; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h); e tempo de reação = 24 h. O desvio padrão calculado para a conversão de CO₂ foi de 2,3 % e assumiu-se que o erro experimental nas demais condições e também para os outros catalisadores foi de ± 2,3 %, e isso foi ilustrado na forma de barra de erros na **Figura 5.16** e em todas as demais onde a conversão de CO₂ aparece.

Com base no desvio padrão calculado (± 2,3 %), observa-se uma diferença significativa na conversão entre os catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D, atribuída à distinta basicidade de cada material, conforme evidenciado pelo TPD de CO₂. O catalisador K-Fe/Z-45 apresentou maior conversão (14,8 %), resultado de sua maior basicidade (4,80 μmol_{CO₂}/g_{cat}), o que indica uma maior afinidade com a molécula de CO₂. Em contraste, o K-Fe/Z-32D, com basicidade de apenas 0,77 μmol_{CO₂}/g_{cat}, alcançou uma conversão inferior, de 8,4 %.

Observa-se alta seletividade para CO (39,8 %) no catalisador com a zeólita hierárquica (K-Fe/Z-32D), enquanto K-Fe/Z-45 é menos seletivo (19,9 %). A seletividade de CO nessa reação é um desafio comum, visto que óxidos de ferro são ativos para a reação RWGS (**Equação 2.1**, apresentada na Revisão Bibliográfica) que pode ser um dos caminhos preferenciais para a hidrogenação do CO₂, e, se há a ausência de fases carburadas para a posterior síntese de Fischer-Tropsch, CO é favorecido como produto (Wei *et al.*, 2017; Yao *et al.*, 2020). Estudos indicam que a maior concentração de sítios básicos fracos e moderados favorecem a formação de CO (Singh *et al.*, 2021; Wang *et al.*, 2024). Logo, era esperado que a S_{CO} no K-Fe/Z-45 fosse maior do que no K-Fe/Z-32D, já que sua basicidade é superior, porém isso não ocorreu. Sendo assim, a diferença observada na seletividade para CO pode estar relacionada à forma como a fase de ferro está dispersa na zeólita, pois, como visto no Mössbauer, o K-Fe/Z-32D tem 63 % de hematita na forma de nanopartículas dispersas, enquanto K-Fe/Z-45 tem 25 %.

No que diz respeito à distribuição de produtos, observa-se que, de modo geral, não há diferenças significativas entre K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D. A composição dos produtos é semelhante, sugerindo que a presença desses metais promove seletividades parecidas independentemente se estão suportados em zeólita comercial ou hierárquica. Ou seja, isso pode indicar que o sítio ativo responsável por essa distribuição está associado majoritariamente ao Fe e ao K, e não à zeólita.

Observação importante é a baixa seletividade para olefinas (menor que 6 % em todos os catalisadores), acompanhada por uma produção significativa de CH₄ e alcanos leves. A formação de compostos C₅₊ também é limitada, o que pode estar relacionado à fraca acidez desses materiais, como visto no TPD-NH₃. Esses resultados indicam que o caminho reacional predominante foi a hidrogenação total dos intermediários, que conduz à maior formação de metano (Gao *et al.*, 2023) em detrimento das rotas que levariam à formação de olefinas e, conseqüentemente, de compostos de maior cadeia carbônica e aromáticos. Segundo Murciano *et al.* (2024), as olefinas atuam como intermediários formados em sítios contendo ferro, que posteriormente migram para os sítios ácidos da zeólita, onde ocorrem as reações de oligomerização e aromatização.

Fazendo um comparativo, a zeólita Z-32D mesmo sem a adição de metais apresenta atividade catalítica que alcança 10,5 % de conversão de CO₂. Esse resultado indica que o suporte, por si só, é capaz de ativar a molécula de CO₂, o que está relacionado às suas propriedades ácidas anteriormente discutidas. A zeólita não apresenta seletividade para CO, indicando que a fase composta por ferro e potássio é a responsável pelas altas seletividades de CO no K-Fe/Z-32D e no K-Fe/Z-45. Na distribuição de produtos, observa-se um aumento expressivo na formação de hidrocarbonetos C₅₊ (quase 20 vezes maior em relação ao K-Fe/Z-32D), o que pode estar relacionado à natureza mais ácida da zeólita pura e à sua capacidade de favorecer reações de oligomerização. No entanto, como não foram realizados ensaios de TPD-NH₃ com esse material antes da impregnação, não é possível confirmar sua acidez original. Observações semelhantes foram feitas por Chen *et al.* (2025), que relataram a formação de aproximadamente 25 % de compostos C₅₊ após 24 h de reação utilizando uma zeólita H-ZSM-5 comercial sem metais/óxidos impregnados.

A **Figura 5.17** e a **Tabela 5.9** apresentam a comparação dos resultados dos testes catalíticos para os catalisadores suportados em zeólitas hierárquicas (K-Fe/Z-15D e K-Fe/Z-32D).

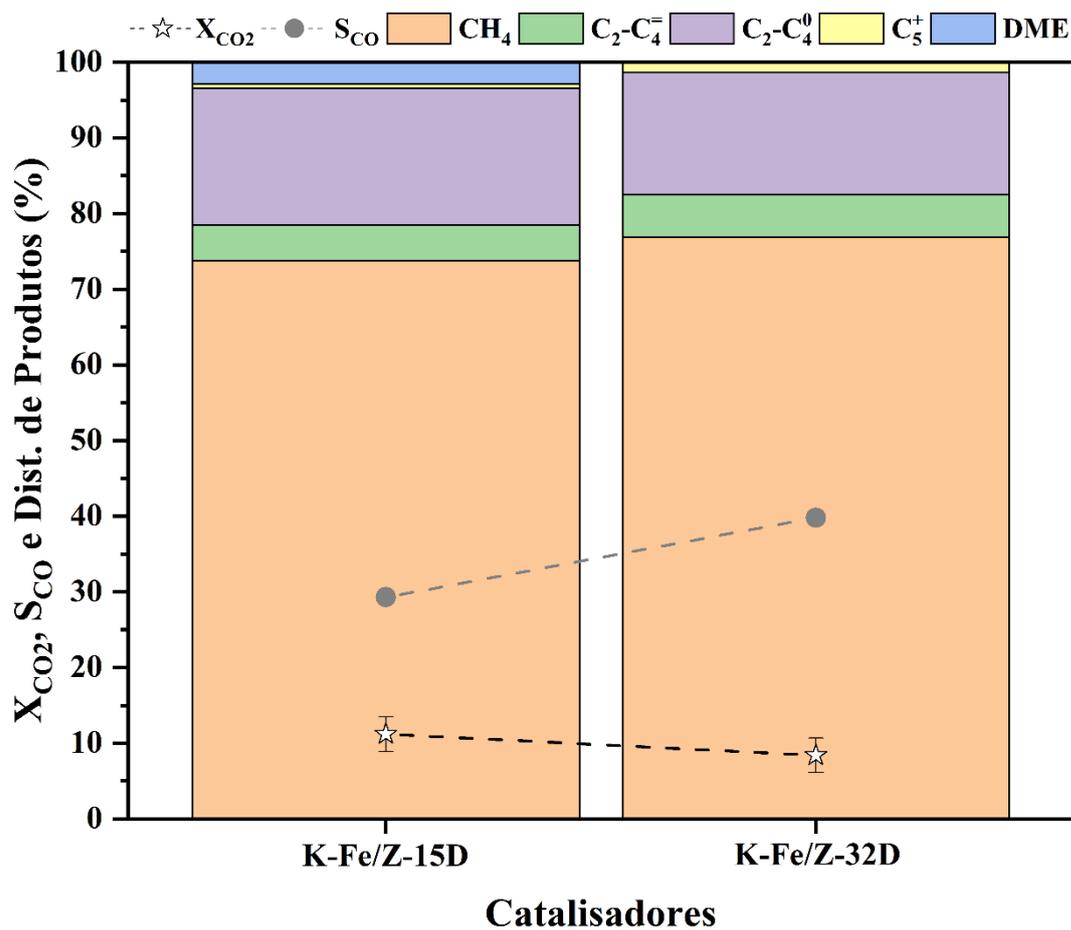


Figura 5.17 – Desempenho dos catalisadores K-Fe/Z-15D e K-Fe/Z-32D (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h)).

Tabela 5.9 – Resultados do desempenho dos catalisadores K-Fe/Z-15D e K-Fe/Z-32D.

Catalisador	X _{CO2} (%)	S _{CO} (%)	Distribuição de produtos (%)				
			CH ₄	C ₂ -C ₄ ⁻	C ₂ -C ₄ ⁰	C ₅ ⁺	DME
K-Fe/Z-15D	11,2	29,3	73,8	4,7	18,1	0,5	2,9
K-Fe/Z-32D	8,4	39,8	76,9	5,6	16,2	1,3	0,0

O catalisador K-Fe/Z-15D apresenta conversão superior (11,2 %), considerando o erro de 2,3 %, o que está diretamente relacionado à sua maior afinidade com o CO₂, como visto no TPD-CO₂ (6,40 μmol_{CO2}/g_{cat}), em comparação a 0,77 μmol_{CO2}/g_{cat} para o catalisador K-Fe/Z-32D que apresentou 8,4 % de conversão de CO₂. Além disso, K-Fe/Z-15D também é menos seletivo à CO. Na distribuição de produtos, ainda prevalece metano

e alcanos leves para ambos. Destaca-se, contudo, que o catalisador K-Fe/Z-15D é o único a formar dimetil éter (DME), o que pode estar relacionado à sua maior acidez (44,87 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) em comparação ao K-Fe/Z-32D (20,78 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$), condizente também com a razão Si/Al deles. Essa característica pode ter favorecido a reação de desidratação do metanol, possível intermediário formado na rota da hidrogenação do CO_2 , que leva à produção de DME (Guo *et al.*, 2024).

Na literatura, essa composição de catalisador aqui estudada quando aplicada à reação de hidrogenação do CO_2 é frequentemente associada à formação de olefinas e compostos aromáticos. No entanto, neste trabalho não foram detectados produtos aromáticos nas condições reacionais empregadas.

Estudos de Li *et al.* (2023b) sugerem que quando uma interface de contato efetiva entre os componentes desse tipo de catalisador impregnado, íons K^+ podem migrar para a zeólita H-ZSM-5 e neutralizar seus sítios ácidos por meio de um mecanismo de troca iônica. A ausência dessa neutralização permitiria à H-ZSM-5 catalisar reações como oligomerização, isomerização, ciclização e aromatização de olefinas. Ou seja, a presença de K^+ na interface da zeólita nos catalisadores estudados pode ter comprometido esses caminhos reacionais, justificando a baixa formação de olefinas e compostos aromáticos. Um teste futuro para evidenciar essa hipótese é testar o catalisador sem a presença do promotor potássio nas mesmas condições aqui feitas. Por questões de tempo não foi possível realizar esse teste no presente trabalho.

Portanto, os resultados indicam que, nas condições avaliadas, as reações favorecidas foram majoritariamente de metanação, formação de CO e formação de hidrocarbonetos saturados leves, com menor contribuição das rotas de formação de olefinas e sem evidência de aromáticos. Para promover essas classes de produtos, ajustes nas condições reacionais (temperatura, pressão, tempo de contato etc.) e no método de síntese serão necessários.

Embora o objetivo tenha sido simplificar o preparo de um catalisador bifuncional, os resultados indicam que a estratégia adotada pode não ter sido a mais viável. A baixa formação de C_{5+} nos catalisadores impregnados com Fe e K sugere que a função catalítica esperada para a zeólita (oligomerização e aromatização) foi comprometida, possivelmente pela neutralização dos sítios ácidos durante a impregnação, o que impactou diretamente na capacidade de promover essas reações.

5.2.2 Efeito da velocidade espacial

A velocidade espacial (GHSV) foi variada para avaliar o efeito do tempo de contato na conversão de CO₂ e na distribuição dos produtos para os catalisadores K-Fe/Z-45 (Figura 5.18) e K-Fe/Z-32D (Figura 5.19). Os testes foram feitos na temperatura de 320 °C, ficando por aproximadamente 24 h em cada velocidade espacial, totalizando um tempo de 96 h. Os resultados também são apresentados na Tabela 5.10.

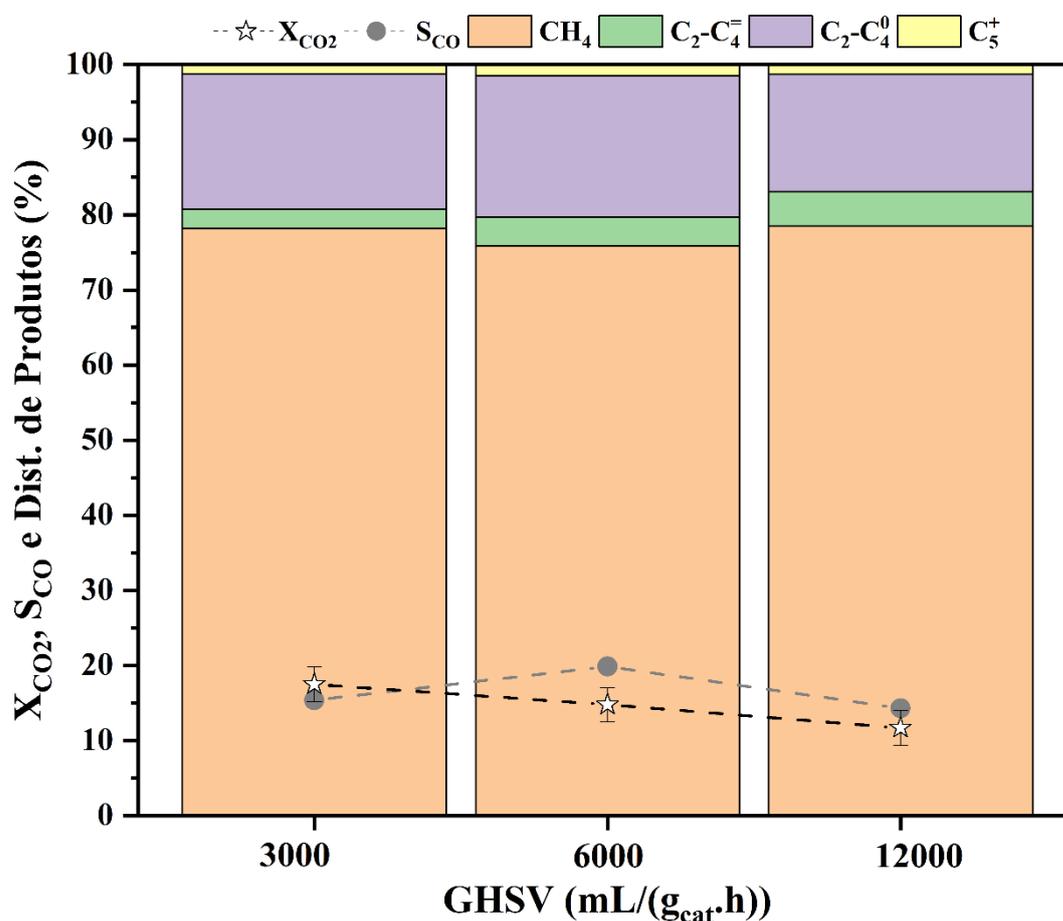


Figura 5.18 – Efeito da velocidade espacial no desempenho do catalisador K-Fe/Z-45 (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C).

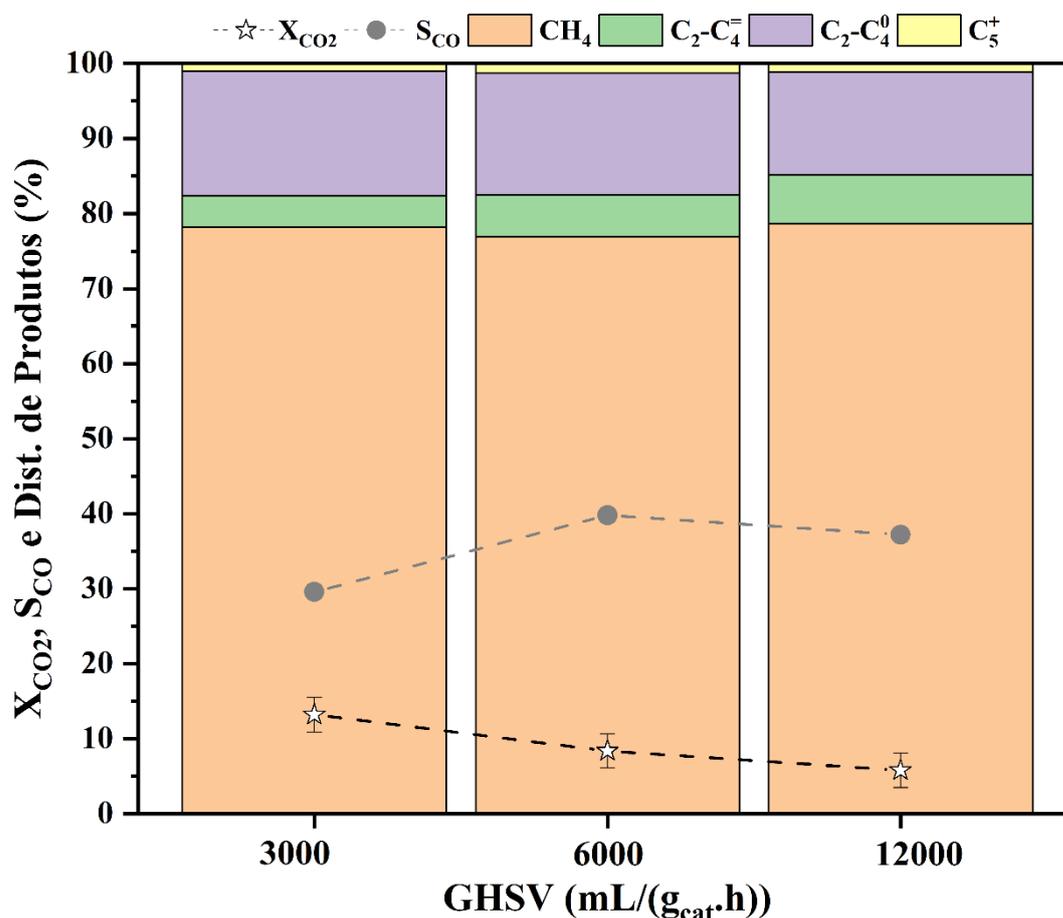


Figura 5.19 – Efeito da velocidade espacial no desempenho do catalisador K-Fe/Z-32D (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C).

Tabela 5.10 – Resultados do efeito da velocidade espacial no desempenho dos catalisadores K-Fe/Z-45 e K-Fe/Z-32D.

Catalisador	GHSV (mL/(g _{cat} ·h))	X_{CO_2} (%)	S_{CO} (%)	Distribuição de produtos (%)			
				CH ₄	C ₂ -C ₄ ⁻	C ₂ -C ₄ ⁰	C ₅ ⁺
K-Fe/Z-45	3000	17,5	15,4	78,2	2,6	18,0	1,2
	6000	14,8	19,9	75,9	3,8	18,8	1,5
	12000	11,7	14,3	78,5	4,6	15,6	1,3
K-Fe/Z-32D	3000	13,2	29,6	78,2	4,2	16,6	1,0
	6000	8,4	39,8	76,9	5,6	16,2	1,3
	12000	5,8	37,2	78,6	6,6	13,7	1,1

Para os dois catalisadores, observa-se predominante formação de metano, seguida, respectivamente, por parafinas leves, olefinas leves e, em menor quantidade, compostos C_{5+} . Pode-se dizer que não há diferenças significativas na distribuição de produtos para ambos os materiais nessas velocidades espaciais utilizadas. No entanto, para K-Fe/Z-32D (**Figura 5.19**) em $12000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ é onde se observa presença de maior quantidade de $C_2-C_4^=$ e diminuição de $C_2-C_4^0$. Isso pode ser explicado porque o menor tempo de contato limita as reações secundárias que transformariam essas olefinas em outros produtos, como alcanos, compostos aromáticos ou espécies mais pesadas (Murciano *et al.*, 2024).

Observou-se que a redução da velocidade espacial favoreceu o aumento da conversão de CO_2 . Isso ocorre porque velocidades espaciais mais baixas proporcionam maior tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador, promovendo uma ativação mais eficiente do CO_2 e, conseqüentemente, maior conversão. Esse comportamento foi verificado para ambos os catalisadores testados. No entanto, em um regime cinético, ao dobrar a velocidade espacial, espera-se uma redução de aproximadamente 50 % na conversão. Como esse padrão não foi observado, possivelmente o sistema catalítico opera sob influência de limitações difusionais.

5.2.3 Efeito da temperatura de reação

O efeito da temperatura sobre o catalisador K-Fe/Z-15D (**Figura 5.20**) foi investigado em um teste longo de aproximadamente 96 h. O catalisador foi mantido por cerca de 24 h em cada temperatura de forma crescente (280, 300, 320 °C) e, ao final, a temperatura de 280 °C foi retomada para verificar se houve mudança na conversão, o que poderia indicar uma possível desativação do catalisador. Os testes foram feitos em GHSV de $6000 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$.

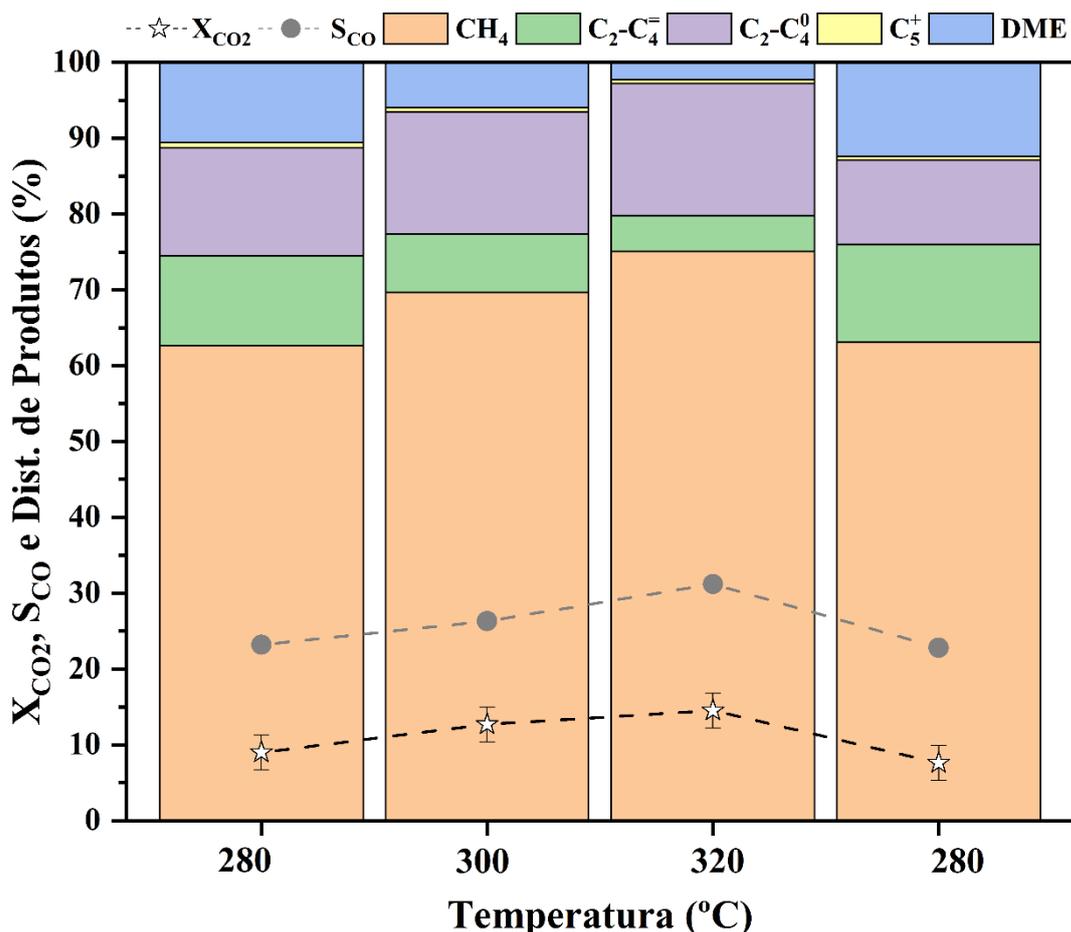


Figura 5.20 – Efeito da temperatura no desempenho do catalisador K-Fe/Z-15D (razão molar $H_2/CO_2 = 3/1$; pressão = 30 bar; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h)).

A conversão apresentou tendência de aumento com a elevação da temperatura, o que é consistente com o comportamento esperado, já que em temperaturas mais altas a energia de ativação é mais facilmente superada pelas moléculas reagentes. Após 72 h, ao retornar à temperatura inicial, o material recuperou a atividade catalítica, uma vez que apresentou conversão (7,6 %) estatisticamente semelhante ao valor inicial (9,0 %), considerando o desvio padrão de 2,3 %, o que sugere ausência de desativação significativa do catalisador ao longo do ensaio. Outra questão a se notar é que os pequenos incrementos de conversão de CO_2 em função do aumento de temperatura são mais um indicativo de que o sistema enfrenta limitações à transferência de massa.

Em termos de distribuição de produtos, percebe-se que temperaturas mais baixas favoreceram a formação de olefinas leves, seguindo os seguintes valores a 280, 300 e 320 °C, respectivamente: 11,8, 7,7 e 4,7 %. Isso ocorre porque menores temperaturas podem

inibir reações secundárias, como a hidrogenação excessiva e crescimento de cadeia, e, assim, favorecer a formação de olefinas de cadeia curta (C_2-C_4). Por exemplo, um estudo sobre a hidrogenação de CO_2 utilizando catalisadores de ferro modificados com sódio e cobalto demonstrou que, a $240\text{ }^\circ\text{C}$, foi alcançada uma conversão de CO_2 de $22,0\%$ com uma seletividade para olefinas de $55,9\%$ (Han *et al.*, 2025). Além disso, ao aumentar a temperatura houve diminuição da produção de DME em consonância com o aumento da formação de metano ($62,7$, $69,7$ e $75,1\%$ a 280 , 300 e $320\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente).

A seletividade para CO apresentou tendência de aumento em função da temperatura de reação ($S_{CO} = 23,2$, $26,3$ e $31,2\%$ a 280 , 300 e $320\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente). Esse aumento está relacionado ao favorecimento da formação de CO a partir de CO_2 em temperaturas mais elevadas, em função do caráter endotérmico da reação RWGS, a qual pode atuar como uma das etapas reacionais no sistema catalítico estudado (Wei *et al.*, 2017; Yao *et al.*, 2020).

5.3 Caracterização dos catalisadores após a reação

5.3.1 Análise termogravimétrica (TGA/DTG)

A análise termogravimétrica foi realizada com os catalisadores gastos (**Figura 5.21**) após os testes de aproximadamente 96 h em que a temperatura foi mantida a 320 °C e a velocidade espacial alternada sequencialmente em 3000, 6000 e 12000 mL/(g_{cat}.h), como discutido anteriormente na seção 5.2.2.

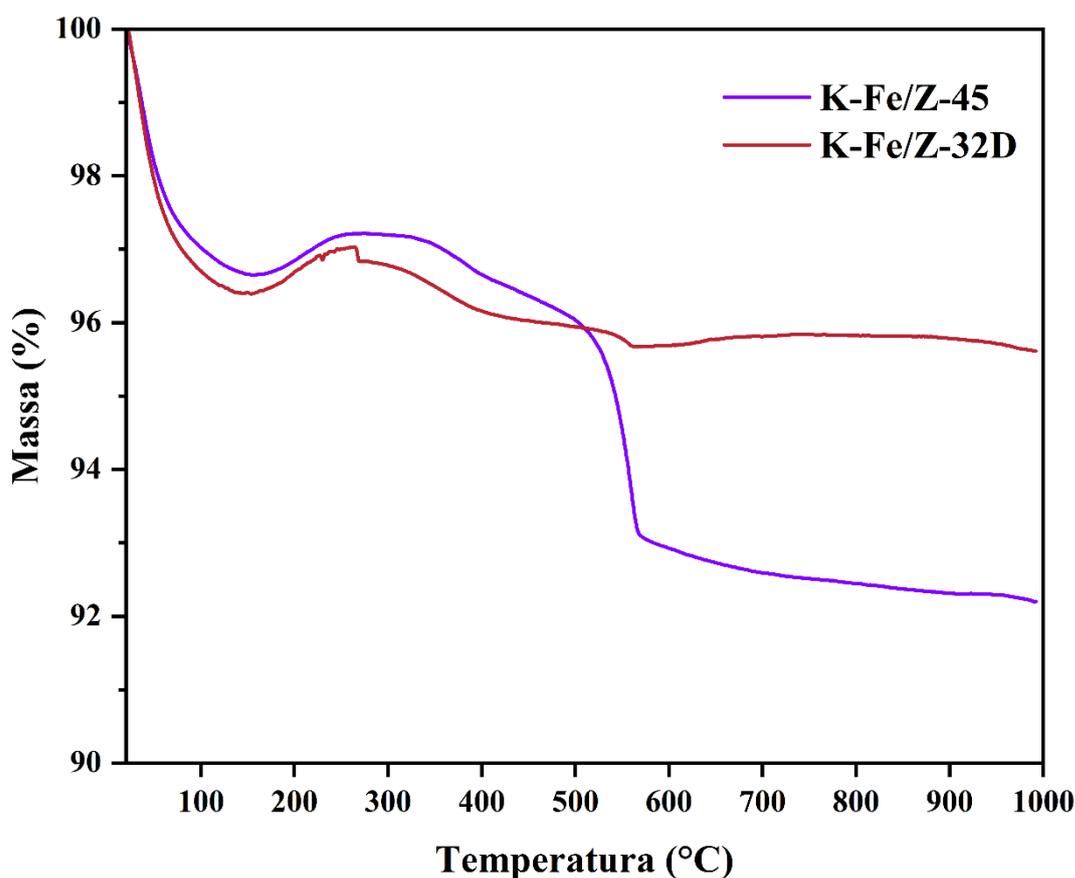


Figura 5.21 – Perfil de perda de massa (TG) das amostras após 96 h de reação.

A análise dos perfis revela primeiramente uma perda de massa até aproximadamente 150 °C, atribuída à remoção de água adsorvida, consistente para os dois catalisadores. Com o aumento da temperatura no TGA, observa-se um leve ganho de massa, o que indica a oxidação de espécies de ferro (FeO_x) que foram parcialmente reduzidas durante o teste catalítico. Esta oxidação de espécies reduzidas de Fe ocorre pois a técnica de TGA se dá em atmosfera oxidante (20 %v/v O₂/N₂). Em seguida, ocorre uma

nova etapa de perda de massa, até quase 600 °C, associada à combustão de carbono depositado nos catalisadores ao longo da reação (Chen *et al.*, 2025).

A **Tabela 5.11** mostra os dados quantitativos referentes a análise de TGA para as amostras após 96 h de reação, contendo o percentual de perda de massa relativa à água adsorvida, o percentual de perda de massa relativa ao coque depositado durante a reação e a taxa de formação de carbono.

Tabela 5.11 – Resultados da análise termogravimétrica dos catalisadores após 96 h de reação.

Catalisador	% massa (umidade)	% massa (C)	Taxa de formação de C (mg de C/(g _{cat} .h))
K-Fe/Z-45	3,4	3,6	0,38
K-Fe/Z-32D	3,6	0,8	0,08

Embora fosse esperado que a maior acidez do catalisador K-Fe/Z-32D resultasse em maior formação de coque — já que sítios ácidos fortes podem favorecer reações secundárias que levam à deposição de carbono —, esse comportamento não foi observado nos testes realizados.

De modo geral, os catalisadores apresentaram baixas taxas de deposição de carbono após a reação, com destaque para o catalisador suportado na zeólita hierárquica K-Fe/Z-32D. Essa menor formação de coque pode estar associada às propriedades texturais do suporte, especialmente ao maior volume de mesoporos. O catalisador K-Fe/Z-32D apresenta um volume de mesoporos de 0,416 cm³/g, superior ao valor de 0,304 cm³/g observado para o K-Fe/Z-45. A modificação estrutural da zeólita Z-45 para a forma hierárquica Z-32D, com geração de mesoporos adicionais, provavelmente favoreceu a difusão de reagentes e produtos durante a reação. Isso reduz o tempo de contato de espécies intermediárias propensas à formação de coque, o que resulta em uma menor taxa de carbono no catalisador após 96 h de operação. Além disso, os baixos valores de conversão nas reações levam à baixa formação de coque.

Isso corrobora com os dados dos testes catalíticos apresentados anteriormente, que mostraram ausência de desativação significativa nos catalisadores durante as 96 h de

reação. Dessa forma, a estabilidade dos catalisadores pode ser atribuída à baixa formação de carbono depositado, o que representa uma vantagem importante para aplicações industriais de conversão de CO₂.

5.3.2 Difração de raios X (DRX)

A **Figura 5.22** apresenta os perfis de DRX para o catalisador K-Fe/Z-15D calcinado e pós-reação em um teste de 24 h (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h)).

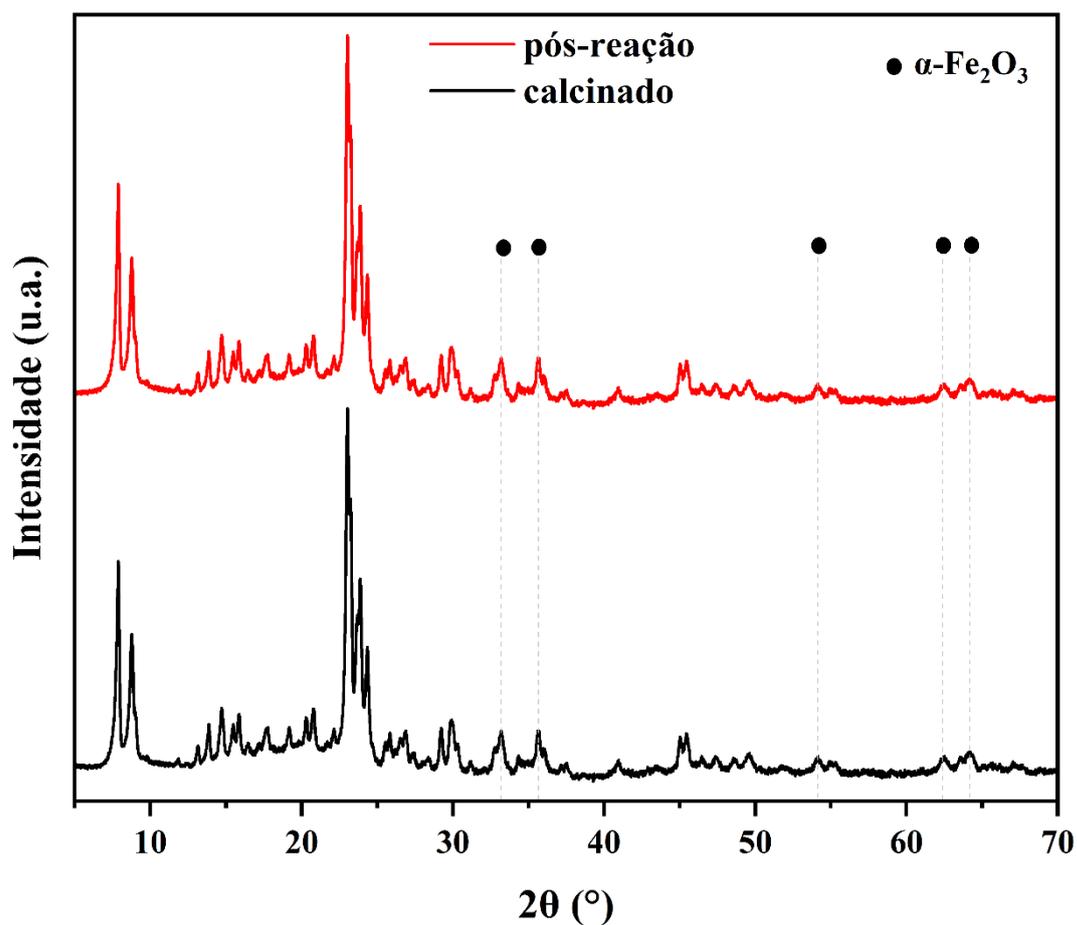


Figura 5.22 – Difratomogramas para o catalisador K-Fe/Z-15D calcinado e pós-reação (razão molar H₂/CO₂ = 3/1; pressão = 30 bar; temperatura = 320 °C; GHSV = 6000 mL/(g_{cat}.h)).

Observa-se que os difratogramas são idênticos, mostrando que a estrutura cristalina permaneceu estável após a reação. Os picos apresentados são característicos da zeólita e os sinais menos intensos são referentes à hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (PDF 96-101-1268), conforme já discutido anteriormente.

No entanto, não foram identificados sinais atribuíveis às possíveis fases de carbetos de ferro presentes após a reação. Isso sugere que, caso tais fases estejam presentes, elas se encontram altamente dispersas ou em concentrações muito baixas, abaixo do limite de detecção da técnica. Sendo assim, a confirmação da presença dessas espécies após a reação requer o uso de técnicas complementares, como a espectroscopia Mössbauer, embora essa análise não tenha sido realizada neste trabalho para confirmar a hipótese.

6. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que os objetivos propostos neste trabalho foram plenamente atendidos. Catalisadores à base de ferro promovidos com potássio e suportados em zeólitas H-ZSM-5, comerciais e hierarquizadas, foram com sucesso sintetizados, caracterizados por diversas técnicas analíticas e avaliados na reação de hidrogenação do CO₂, possibilitando uma compreensão sobre o papel das zeólitas como suporte catalítico.

Os catalisadores apresentaram boa estabilidade ao longo de testes reacionais de até 96 horas, com baixa deposição de coque, indicando resistência à desativação. No entanto, a seletividade para olefinas e compostos aromáticos foi limitada, sendo observada predominância na formação de CH₄, hidrocarbonetos leves (C₂–C₄⁰) e CO. Tais resultados evidenciam que a obtenção seletiva de produtos de maior valor agregado ainda representa um desafio significativo para essa rota.

Adicionalmente, a ausência de evidências da formação de carbetos de ferro nos catalisadores após a reação sugere que a interação entre a fase de ferro e potássio com as zeólitas pode ter inibido a geração da fase ativa responsável pela formação de olefinas. Isso indica que a atuação sinérgica entre os componentes catalíticos não foi plenamente alcançada, apontando para a necessidade de ajustes na metodologia de preparação dos materiais e/ou nas condições reacionais empregadas.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, algumas abordagens adicionais ficam como sugestões para serem exploradas em trabalhos futuros, a fim de aprofundar a compreensão da atuação dos catalisadores na hidrogenação do CO₂.

Primeiramente, recomenda-se a realização de espectroscopia Mössbauer no catalisador K-Fe/Z-15D. Esse material não foi analisado sob essa técnica neste trabalho, e sua caracterização permitiria uma comparação mais abrangente entre todos os catalisadores. Essa técnica também seria importante na avaliação dos catalisadores pós-reação para verificar possíveis fases referentes aos carbetos de ferro.

Do ponto de vista da caracterização ácido-base, a aplicação de espectroscopia de infravermelho com piridina adsorvida (FTIR-Py) pode elucidar a natureza dos sítios ácidos (de Brønsted e Lewis), oferecendo uma correlação direta com a atividade e seletividade dos catalisadores. Além disso, as análises de TPD (NH₃ e CO₂) com as zeólitas puras também são interessantes para se compreender a influência da fase impregnada sobre as propriedades das zeólitas.

Outra possibilidade importante é a preparação de um catalisador *bulk* contendo apenas as fases de ferro e potássio, sem o uso de zeólitas como suporte. Isso permitiria isolar e avaliar o papel estrutural e funcional da zeólita no desempenho catalítico. Além disso, também seria interessante comparar a atividade catalítica do catalisador K-Fe suportado em óxidos como SiO₂ ou Al₂O₃. Complementarmente, a preparação de um catalisador sem a presença do promotor potássio possibilitaria entender com maior clareza os efeitos sinérgicos entre os dois componentes metálicos.

No que diz respeito à configuração do reator, recomenda-se testar diferentes métodos de preparo do leito catalítico. Estratégias como leito duplo sistemas tandem podem abrir novas possibilidades para modular a conversão de CO₂ e a distribuição de produtos, sobretudo em sistemas multifuncionais.

8. Referências bibliográficas

- ALBRECHT, M.; RODEMERCK, U.; SCHNEIDER, M. *et al.* “Unexpectedly efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over non-doped Fe₂O₃”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 204, pp. 119-126, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.017>.
- ALPER, E.; ORHAN, O. Y. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**, v. 3, n. 1, pp. 109-126, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.11.003>.
- ARSAD, S. R.; ARSAD, A. Z.; KER, P. J. *et al.* “Patent landscape review of hydrogen production methods: Assessing technological updates and innovations”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 50, pp. 447-472, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.02.184>.
- BACARIZA, M. C.; GRAÇA, I.; LOPES, J. M.; HENRIQUES, C. “Enhanced activity of CO₂ hydrogenation to CH₄ over Ni based zeolites through the optimization of the Si/Al ratio”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, pp. 9-19, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.03.010>.
- BENSAFI, B.; CHOUAT, N.; DJAFRI, F. “The universal zeolite ZSM-5: Structure and synthesis strategies.” **Coordination Chemistry Reviews**, v. 496, n. 215397, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215397>.
- CABRERA, E.; DE SOUSA, J. M. M. “Use of Sustainable Fuels in Aviation: A Review”. **Energies**, v. 15, n. 7, 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/en15072440>.
- CHAUVY, R.; MEUNIER, N.; THOMAS, D. *et al.* “Selecting emerging CO₂ utilization products for short- to mid-term deployment”. **Applied Energy**, v. 236, pp. 662-680, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.11.096>.
- CHEN, C.; SONG, Z.; LIU, D. “Insight into the coke alleviation pattern over iron-based and boron-modified HZSM-5 bifunctional catalyst for direct CO₂ hydrogenation to aromatics”. **Applied Catalysis A: General**, v. 689, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.120029>.
- CHENG, Y.; WANG, Z.; GILBERT, C. J. *et al.* “Production of p-xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM-5 catalysts with reduced pore openings”. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 51, n. 44, pp. 11097-11100, 2012. DOI: <https://doi.org/10.1002/ange.201205230>.
- CHEN, L. H.; SUN, M. H.; WANG, Z. *et al.* “Hierarchically Structured Zeolites: From Design to Application”. **ACS Chemical Reviews**, v. 120, n. 20, pp. 11194-11294, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00016>.
- CHOI, Y. H.; JANG, Y. J.; PARK, H. *et al.* “Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 202, pp. 605-610, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.072>.

- CORMA, A. “Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions.” **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 559-614, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>.
- COSTA, S. M. **Desenvolvimento tecnológico de olefinas e aromáticos através de prospecção em depósitos de patentes**. 2018. 117 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.
- CRYSTAL IMPACT. **Match!** – Phase Identification from Powder Diffraction. Versão 4.1 Build 311. Bonn, Alemanha: Crystal Impact GbR, 2025. Disponível em: <https://www.crystalimpact.com/match>. Acesso em: 30 mai. 2025.
- CUI, X.; GAO, P.; LI, S. *et al.* “Selective production of aromatics directly from carbon dioxide hydrogenation”. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 5, pp. 3866-3876, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00640>.
- DA ROCHA, J. G.; MACUVELE, D. L. P.; DE ANDRADE, C. J. *et al.* “Advances and Environmental Aspects on the Synthesis of Hierarchical Zeolites Revisited: a state-of-the-art description”. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109397>.
- DONG, H.; XIE, M.; XU, J. *et al.* “Iron oxide and alumina nanocomposites applied to Fischer–Tropsch synthesis”. **Chemical Communications**, v. 47, n. 13, pp. 4019-4021, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0CC04872K>.
- ENNAERT, T.; AELST, J. V.; DIJKMANS, J. *et al.* “Potential and challenges of zeolite chemistry in the catalytic conversion of biomass”. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 3, pp. 584-611, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00859J>.
- FEDOROV, A.; LUND, H.; KONDRATENKO, V. A. *et al.* “Elucidating reaction pathways occurring in CO₂ hydrogenation over Fe-based catalysts”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 328, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122505>.
- FELICZAK-GUZYK, A. “Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 259, pp. 33-45, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030>.
- FILONCHYK, M.; PETERSON, M. P.; ZHANG, L. *et al.* “Greenhouse gases emissions and global climate change: Examining the influence of CO₂, CH₄, and N₂O”. **Science of the Total Environment**, v. 935, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173359>.
- FISCHER, N.; HENKEL, R.; HETTEL, B. *et al.* “Hydrocarbons via CO₂ hydrogenation over iron catalysts: the effect of potassium on structure and performance”. **Catalysis letters**, v. 146, pp. 509-517, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-015-1670-9>.
- GABBASOV, R.; POLIKARPOV, M.; CHEREPANOV, V. *et al.* “Mössbauer, magnetization and X-ray diffraction characterization methods for iron oxide

- nanoparticles”. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 380, pp. 111-116, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.11.032>.
- GAO, P.; ZHANG, L.; LI, S. *et al.* “Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels”. **ACS Central Science**, v. 6, n. 10, pp. 1657-1670, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00976>.
- GAO, X.; CAI, P.; WANG, Z. *et al.* “Surface acidity/basicity and oxygen defects of metal oxide: impacts on catalytic performances of CO₂ reforming and hydrogenation reactions”. **Topics in Catalysis**, v. 66, n. 5, pp. 299-325, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-022-01708-0>.
- GHORBANNEZHAD, P.; FIROUZABADI, M. D.; GHASEMIAN, A. *et al.* “Sugarcane bagasse ex-situ catalytic fast pyrolysis for the production of Benzene, Toluene and Xylenes (BTX)”. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, pp. 1-8, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.02.019>.
- GLOBAL CARBON PROJECT. **Global Carbon Budget 2024**. Disponível em: <https://globalcarbonbudget.org/>. Acesso em: 11 dez. 2024.
- GLOBAL BTX INDUSTRY. **Global benzene-toluene-xylene (BTX) industry 2023**. Disponível em: <https://www.360marketupdates.com/global-benzene-toluene-xylene-btx-industry-25807082>. Acesso em: 05 mar. 2024.
- GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. “Zeólitas hierarquicamente estruturadas.” **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>.
- GU, H.; DING, J.; ZENG, Y.; SONG, F. “Promotion of surface oxygen vacancies on the light olefins synthesis from catalytic CO₂ hydrogenation over Fe-K/ZrO₂ catalysts”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, pp. 11808-11816, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.046>.
- GUO, X.; YIN, J.; GONG, J. *et al.* “A novel bifunctional catalyst obtained by in situ introduction of hierarchically structured HZSM-5 for direct DME synthesis from CO₂ hydrogenation”. **Fuel**, v. 364, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131057>.
- HAN, J.; HAN, Y.; YU, J. *et al.* “Low-temperature CO₂ hydrogenation to olefins on anorthic NaCoFe alloy carbides”. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 64, n. 9, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202420621>.
- HU, H.; QU, Y.; FENG, Z. *et al.* “Synthesis of tetramethylbenzene from CO₂ hydrogenation over ZnZrO/ZSM-11 tandem catalyst”. **Applied Catalysis A: General**, v. 666, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119410>.
- IEA – International Energy Agency. 2023a. **World Energy Investment 2023**. IEA, Paris. Licence: CC BY 4.0. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/8834d3af-af60-4df0-9643-72e2684f7221/WorldEnergyInvestment2023.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2024.

- IEA – International Energy Agency. 2023b. **Carbon Capture, Utilisation and Storage**. IEA. Disponível em <<https://www.iea.org/energy-system/carbon-capture-utilisation-and-storage>>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- JIN, K.; WEN, C.; CHEN, L. *et al.* “In situ synthesis of highly dispersed Fe/C catalysts with pomelo peel as carbon source in CO₂ hydrogenation to light olefins”. **Fuel**, v. 333, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126412>.
- JOHNSON, C. E.; JOHNSON, J. A.; HAH, H. Y. *et al.* “Mössbauer studies of stoichiometry of Fe₃O₄: characterization of nanoparticles for biomedical applications”. **Hyperfine Interactions**, v. 237, pp. 1-10, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10751-016-1277-6>.
- KAMKENG, A. D. N.; WANG, M.; HU, J. *et al.* “Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects”. **Chemical Engineering Journal**, v. 409, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128138>.
- KONDRATENKO, E. V.; MUL, G.; BALTRUSAITIS, J. *et al.* “Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes”. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 11, pp. 3112-3135, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE41272E>.
- KORTUNOV, P.; VASENKOV, S.; KÄRGER, J. *et al.* “The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales”. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 37, pp. 13055-13059, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja053134r>.
- LAGE, V. D.; VALANT, A. L.; BION, N.; TONIOLO, F. S. “Tuning Co-Cu-Al catalysts and their reaction conditions on the CO₂ hydrogenation reaction to higher alcohols under mild conditions”. **Chemical Engineering Science**, v. 281, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119208>.
- LIANG, B.; DUAN, H.; SUN, T. *et al.* “Effect of Na promoter on Fe-based catalyst for CO₂ hydrogenation to alkenes”. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 1, pp. 925-932, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04538>.
- LI, J.; GAO, M.; YAN, W. *et al.* “Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties”. **Chemical Science**, v. 14, n. 8, pp. 1935-1959, 2023a. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2SC06010H>.
- LI, K. H.; VALLA, J. L.; GARCIA-MARTINEZ, J. “Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: new opportunities in catalytic cracking”. **ChemCatChem**, v. 6, n. 1, pp. 46-66, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201300345>.
- LI, Y.; DU, T.; CHEN, C. *et al.* “Highly dispersed Cu-ZnOx regulated in zeolite for promoted performance in CO₂ hydrogenation to methanol”. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 366, n. 112937, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112937>.
- LI, Y.; ZENG, L.; PANG, G. *et al.* “Direct conversion of carbon dioxide into liquid fuels and chemicals by coupling green hydrogen at high temperature”. **Applied Catalysis**

B: Environmental, v. 324, 2023b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.122299>.

MAGHFIRAH, A.; ILMI, M. M.; FAJAR, A. T. N. *et al.* “A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite”. **Materials Today Chemistry**, v. 17, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100348>.

MAGNACCA, G.; CERRATO, G.; MORTERRA, C. *et al.* “Structural and surface characterization of pure and sulfated iron oxides”. **Chemistry of materials**, v. 15, n. 3, pp. 675-687, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm021268n>.

MARDIANA, S.; AZHARI, N. J.; ILMI, T. *et al.* “Hierarchical zeolite for biomass conversion to biofuel: A review”. **Fuel**, v. 309, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122119>.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. “Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas”. **Química Nova**, v. 29, pp. 358-364, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000200028>.

MA, Q.; FU, T.; WANG, Y. *et al.* “Development of mesoporous ZSM-5 zeolite with microporosity preservation through induced desilication”. **Journal of Materials Science**, v. 55, pp. 11870-11890, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04855-5>.

MCTI – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. **Acordo de Paris**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mcti/pt-br/acompanhe-o-mcti/sirene/publicacoes/acordo-de-paris-e-ndc/acordo-de-paris>. Acesso em: 25 jan. 2024.

MILANI, N. C.; ZAMANI, Y.; BANİYAGHOOB, S. *et al.* “Synergistic effect of Zr and K promoters on iron-based catalysts in CO hydrogenation reaction”. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 28, n. 3, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2024.101850>.

MINYUKOVA, T. P.; DOKUCHITS, E. V. “Hydrogen for CO₂ processing in heterogeneous catalytic reactions”. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 59, pp. 22462-22483, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.264>.

MURCIANO, R.; SERRA, J. M.; MARTÍNEZ, A. “Direct hydrogenation of CO₂ to aromatics via Fischer-Tropsch route over tandem K-Fe/Al₂O₃ + H-ZSM-5 catalysts: Influence of zeolite properties”. **Catalysis Today**, v. 427, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114404>.

NEVES, T. M. **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 para a desidratação do glicerol**. 2017. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2017.

NOREEN, A.; LI, M.; FU, Y. *et al.* “One-Pass Hydrogenation of CO₂ to Multibranched Isoparaffins over Bifunctional Zeolite-Based Catalysts”. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 23, pp. 14186-14194, 2020. DOI: <https://dx.doi.org/10.1021/acscatal.0c03292>.

- OJELADE, O. A.; ZAMAN, S. F. “A review on CO₂ hydrogenation to lower olefins: Understanding the structure-property relationships in heterogeneous catalytic systems”. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 47, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101506>.
- OLIVEIRA, A. C.; MARTINS, L.; CARDOSO, D. “Basic catalytic properties of as-synthesized molecular sieves”. **Microporous and mesoporous materials**, v. 120, n. 3, pp. 206-213, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.10.033>.
- ONI, B. A.; SANI, S. E.; IBEGBU, A. J. “Production of light olefins by catalytic hydrogenation of CO₂ over Y₂O₃/Fe-Co modified with SAPO-34”. **Applied Catalysis A: General**, v. 643, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118784>.
- PARK, J. Y.; LEE, Y. J.; KHANNA, P. K. *et al.* “Alumina-supported iron oxide nanoparticles as Fischer–Tropsch catalysts: Effect of particle size of iron oxide”. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 323, n. 1-2, pp. 84-90, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.03.025>.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J.; GROEN, J. C.; BRÜCKNER, A. *et al.* “Evolution of isomorphously substituted iron zeolites during activation: comparison of Fe-beta and Fe-ZSM-5”. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, pp. 318-334, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.018>.
- RAMIREZ, A.; CHOWDHURY, A. D.; DOKANIA, A. *et al.* “Effect of zeolite topology and reactor configuration on the direct conversion of CO₂ to light olefins and aromatics”. **ACS Catalysis**, v. 9, n. 7, pp. 6320-6334, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01466>.
- RAPIER, R. **Global Energy Trends: Insights From The 2023 Statistical Review Of World Energy**. FORBES, 2023. Disponível em: <https://www.forbes.com/sites/rpapier/2023/08/06/global-energy-trends-insights-from-the-2023-statistical-review-of-world-energy/?sh=1a61ef3e3502>. Acesso em: 25 nov. 2023.
- RIBEIRO, M. C.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H. *et al.* “Fischer-Tropsch synthesis: an in situ TPR-EXAFS/XANES investigation of the influence of Group I alkali promoters on the local atomic and electronic structure of carburized iron/silica catalysts”. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 17, pp. 7895-7903, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp911856q>.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. “**Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**”. San Diego: Academic Press, 1999.
- SANGWICHIAN, C.; ARANOVICH, G. L.; DONOHUE, M. D. “Density functional theory predictions of adsorption isotherms with hysteresis loops”. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 206, n. 1-3, pp. 313-320, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00048-1](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00048-1).
- SCHWIEGER, W.; MACHOKE, A. G.; WEISSENBERGER, T. *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. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5CS00599J>.

SINGH, R.; TRIPATHI, K.; PANT, K. K. “Investigating the role of oxygen vacancies and basic site density in tuning methanol selectivity over Cu/CeO₂ catalyst during CO₂ hydrogenation”. **Fuel**, v. 303, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121289>.

STYRING, P.; ARMSTRONG, K. “Catalytic carbon dioxide conversions to value-added chemicals”. **Chimica Oggi-Chemistry Today**, v. 29, n. 6, pp. 34-37, 2011.

TADA, S.; KINOSHITA, H.; LI, D. *et al.* “Optimal mixing method of ZnZrO_x and MOR-type zeolite to prepare a bifunctional catalyst for CO₂ hydrogenation to lower olefins”. **Advanced Powder Technology**, v. 34, n. 10, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2023.104174>.

TAKE-OFF. **Sustainable aviation fuel from CO₂**. 2021. Disponível em: <<https://takeoff-project.eu/take-off/>>. Acesso em: 25 nov. 2023.

UNDAVALLI, V.; OLATUNDE, O. B. G.; BOYLU, R. *et al.* “Recent advancements in sustainable aviation fuels”. **Progress in Aerospace Sciences**, v. 136, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2022.100876>.

VASCONCELOS, S. C.; ROSSA, V.; QUATTROCIOCCHI, D. G. S. *et al.* “Catalytic Upgrading of Lignocellulosic Biomass-Derived Compounds Using Hierarchical ZSM-5 Zeolites”. **Energy & Fuels**, v. 38, n. 24, pp. 23823-23835, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c04000>.

VENUGOPAL, A.; SCURRELL, M. S. “Low temperature reductive pretreatment of Au/Fe₂O₃ catalysts, TPR/TPO studies and behaviour in the water-gas shift reaction”. **Applied Catalysis A: General**, v. 258, n. 2, pp. 241-249, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.09.017>.

VERBOEKEND, D.; MITCHELL, S.; MILINA, M. *et al.* “Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication”. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 29, pp. 14193-14203, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp201671s>.

WANG, J.; YOU, Z.; ZHANG, Q. *et al.* “Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts”. **Catalysis Today**, v. 215, pp. 186-193, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.03.031>.

WANG, Y.; BAN, H.; WANG, Y. *et al.* “Unraveling the role of basic sites in the hydrogenation of CO₂ to formic acid over Ni-based catalysts”. **Journal of Catalysis**, v. 430, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115357>.

WANG, Y.; ZHANG, X.; HONG, X. *et al.* “Sulfate-Promoted Higher Alcohol Synthesis from CO₂ Hydrogenation”. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 10, n. 27, pp. 8980-8987, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c02743>.

WANG, Y.; KAZUMI, S.; GAO, W. *et al.* “Direct conversion of CO₂ to aromatics with high yield via a modified Fischer-Tropsch synthesis pathway”. **Applied Catalysis**

B: Environmental, v. 269, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118792>.

- WAN, W; FU, T.; QI, R. *et al.* “Co-effect of Na⁺ and TPA⁺ in alkali treatment on fabrication of mesoporous ZSM-5 catalyst for methanol to hydrocarbons reaction”. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 51, pp. 13040-13049, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03938>.
- WEI, J.; GE, Q.; YAO, R. *et al.* “Directly converting CO₂ into a gasoline fuel”. **Nature Communications**, v. 8, n. 1, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms15174>.
- WEI, J.; YAO, R.; GE, Q. *et al.* “Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO₂ hydrogenation”. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 283, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119648>.
- WEN, C.; JIANG, J.; CHILIU, C. *et al.* “Single-step selective conversion of carbon dioxide to aromatics over Na-Fe₃O₄/Hierarchical HZSM-5 zeolite catalyst”. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 9, pp. 11282-11289, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02120>.
- WMO – World Meteorological Organization. 2023. **Greenhouse Gas concentrations hit record high. Again.** Disponível em: <<https://wmo.int/news/media-centre/greenhouse-gas-concentrations-hit-record-high-again>>. Acesso em: 15 jul. 2024.
- WU, Q.; SHEN, C.; RUI, N. *et al.* “Experimental and theoretical studies of CO₂ hydrogenation to methanol on Ru/In₂O₃”. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 53, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101720>.
- WU, T.; LIN, J.; CHENG, Y. *et al.* “Porous graphene-confined Fe–K as highly efficient catalyst for CO₂ direct hydrogenation to light olefins”. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 10, n. 28, pp. 23439-23443, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05411>.
- WU, Y.; YANG, J.; WU, G. *et al.* “Benzene, Toluene and Xylene (BTX) Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: A Review”. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 11, n. 32, pp. 11700-11718, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c01202>.
- XIANG, M.; SHI, Z.; ZHANG, X. *et al.* “Facile synthesis of hierarchical SAPO-56 zeolite as a highly efficient catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol”. **Fuel**, v. 361, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130663>.
- XU, R.; PANG, W.; YU, J. *et al.* **Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure.** Singapore, John Wiley & Sons, 2009.
- XU, X.; WEN, C.; JIN, K. *et al.* “Chain-like ZSM-5 zeolite coupled with Cu-Fe₃O₄ for CO₂ hydrogenation to light aromatics”. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 50, n. 9, pp. 1183-1190, 2022. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60017-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60017-3).

- YAO, B.; XIAO, T.; MAKGAE O. A. *et al.* “Transforming carbon dioxide into jet fuel using an organic combustion-synthesized Fe-Mn-K catalyst”. **Nature Communications**, v. 11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20214-z>.
- ZHANG, C.; HU, K.; CHEN, X. *et al.* “Direct hydrogenation of CO₂ into valuable aromatics over K/Fe-Cu-Al@HZSM-5 tandem catalysts: Effects of zeolite surface acidity on aromatics formation”. **Fuel Processing Technology**, v. 248, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107824>.
- ZHANG, X.; YUAN, C.; HUANG, Z. *et al.* “Recent advances in catalytic hydrogenation of CO₂ into value-added chemicals over oxide–zeolite bifunctional catalysts”. **Catalysis Today**, v. 422, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114219>.