

METAIS DE TRANSIÇÃO EM SUPORTES DE CARBONO PARA CONVERSÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO EM BAIXAS TEMPERATURAS

Gabriel Felisberto Martins

Maria Isabella Zachi Soares

Luiz Henrique Vieira

Universidade de São Paulo

gabriel.fmartins@usp.br

Objetivos

O objetivo deste trabalho é preparar e caracterizar catalisadores de metais suportados em g-C₃N₄ com diferentes morfologias, e avaliar a possível aplicação na conversão termocatalítica do CO₂ em CO, visando a substituição dos tradicionais suportes de óxidos metálicos na reação em questão.

Métodos e Procedimentos

Foram preparados suportes de g-C₃N₄ em três morfologias distintas: bulk (BCN), nanofolhas (ECN) e mesoporoso (MCN). O BCN foi obtido por calcinação da dicianodiamida a 550 °C, enquanto o ECN foi produzido pela esfoliação térmica do BCN a 500 °C. Já o MCN foi sintetizado de forma análoga, porém utilizando cianamida e sílica coloidal, seguida de calcinação nas mesmas condições e finalmente remoção da sílica com solução de HF. Os catalisadores metálicos foram preparados pelo método de recozimento em duas etapas. Inicialmente, o suporte (BCN, MCN ou ECN) foi impregnado com CuCl₂ em etanol, seguido de etapas de ultrassom, evaporação, secagem, calcinação em temperatura intermediária (523

K), de forma a decompor parcialmente o sal precursor e intensificar a interação com a superfície do suporte. Em seguida, o material foi lavado com mistura água/etanol de forma a remover as espécies de cobre fracamente ligadas ao suporte. Finalmente o catalisador foi calcinado em alta temperatura (723 K) para completa decomposição do precursor. Esse processo foi realizado com objetivo de manter a máxima dispersão de metal. Para a caracterização dos catalisadores e a avaliação da sua atividade catalítica foram realizadas análises de termogravimetria (TG), redução a temperatura programada (TPR) em H₂, fisissorção de N₂ e análise pelos métodos de BET e BJH e testes catalíticos em fluxo contínuo empregando um reator de leito fixo.

Resultados

Nas análises de TG foram constatadas alta estabilidade térmica para todos os suportes, com uma pequena ressalva no caso do BCN, que aparentou ter uma contaminação de precursor, demonstrando assim uma pequena degradação térmica em torno de 300°C, porém em linhas gerais, as

temperaturas de degradação térmica superam os 550 °C.

Na análise de fisissorção de N₂ tanto as áreas superficiais quanto a morfologia dos poros foram analisadas e comparadas com o material de referência. Os suportes BCN e MCN demonstraram bons resultados em termos de área superficial, até superiores ao teórico (18,5 e 183,9 m²/g, respectivamente), enquanto o ECN obteve uma área bem menor, sendo menos de 1/3 da esperada (64,8 m²/g).

Sobre a morfologia dos poros, a partir das isotermas foi possível constatar que BCN é não poroso, ECN tem um caráter de fendas em seus poros, enquanto MCN apresenta poros esféricos de diâmetro bem definido..

Amostra	S _{BET} (m ² /g)		Volume do poro (cm ³ /g)	Tamanho médio do poro (nm)
	Teórico	Experimental		
BCN	7,00	18,5	0,073	2,452
ECN	245	64,8	0,225	3,742
MCN	165	183,9	0,507	5,792

Figura 1. Propriedades texturais obtidas para os catalisadores, em comparação com estudo referência.

Na análise de TPR, fora constatado caráter redutor análogo em BCN/Cu e MCN/Cu com três picos de redução, em aproximadamente 350 °C há 2 picos sobrepostos, enquanto em 580 °C há um pico bem mais acentuado, demonstrando maior relevância na composição do material. O ECN/Cu por sua vez demonstrou apenas o sinal de 580 °C.

Inicialmente, no reator de leito fixo a atividade catalítica do BCN/Cu foi avaliada, não apresentando conversão significativa de CO₂ na faixa de temperaturas 350-450 °C. Sendo o Cu um metal ativo para dissociação de H₂, uma provável explicação para a ausência de atividade pode estar associada à fraca interação do suporte com o CO₂. Com base nisso, testou-se uma mistura física do material com maior área de superfície (MCN/Cu) e CeO₂, de forma a tentar melhorar a adsorção de CO₂ durante o processo. O material

apresentou então atividade para produção de CO em temperatura de 450 °C.

Conclusões

Os catalisadores baseados em nitreto de carbono e impregnados com cobre foram preparados, caracterizados e demonstraram atividade pouco significativa para a termoconversão de CO₂. Uma mistura física com CeO₂ forneceu indícios de atividade catalítica a 450 °C, uma vez que a presença do óxido metálico melhorou a adsorção de CO₂ durante o processo. Apesar catalisadores de alguns metais (Ni, Ru, etc) em suportes g-C₃N₄ serem reportados na literatura com alta atividade para termoconversão de CO₂, nosso sistema preparado com Cu não mostrou atividade significativa quando utilizado de forma isolada no reator.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Referências

- Z. Chen, S. Mitchell, E. Vorobyeva, R. K. Leary, R. Hauert, T. Furnival, Q. M. Ramasse, J. M. Thomas, P. A. Midgley, D. Dontsova, M. Antonietti, S. Pogodin, N. López, J. Pérez-Ramírez. Stabilization of Single Metal Atoms on Graphitic Carbon Nitride. Advanced Functional Materials, v. 27, n. 7, p. 1605785, 2017.
- R. Singh, L. Wang, H. Sun, J. Huang. CO₂ Hydrogenation Using Size-dependent Ru Particles Supported on g-C₃N₄. Carbon Capture Science & Technology, v. 1, p. 100248, 2024.