

# Catalisadores de paládio suportados em óxido de ferro para hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois superiores

**Palavras-Chave:** CO<sub>2</sub>, catálise heterogênea, álcoois superiores

**Autores(as):**

Felippo Ferreira Locateli, IQ – Unicamp

Davi dos Santos Leite, IQ – Unicamp

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Daniela Zanchet (orientadora), IQ - Unicamp

---

## INTRODUÇÃO:

As excessivas emissões de gases estufa na atmosfera ao longo dos anos serviram de incentivo aos cientistas de diversas áreas a combater os danos causados ao meio ambiente.

Aos químicos catalíticos compete o estudo e a síntese de catalisadores que sejam capazes de converter CO<sub>2</sub>, uma molécula de difícil ativação, em produtos de maior interesse, na produção seja de combustíveis, seja de intermediários químicos para as indústrias química e farmacêutica.<sup>[3]</sup>

Dessa forma, o intuito deste trabalho é avançar na compreensão de catalisadores heterogêneos de paládio sobre óxido de ferro (Pd/FeO<sub>x</sub>), avaliando o efeito do precursor utilizado, da carga metálica e dos pré-tratamentos térmicos realizados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a pressão atmosférica (pela reação de *water-gas shift* reversa – RWGS) e, posteriormente, a altas pressões, visando avaliar a produção de CO e álcoois superiores.

## METODOLOGIA:

Os catalisadores de Pd/FeO<sub>x</sub> foram sintetizados por impregnação úmida do precursor de paládio em magnetita comercial. Inicialmente, utilizou-se o precursor Pd(acac)<sub>2</sub> (denominado Pd(acac)) nos teores de 0,1, 0,4 e 3% (m/m) de Pd, baseado em estudos prévios da literatura para catalisadores de Pd/FeO<sub>x</sub> na hidrogenação de alcenos [2]. Para avaliar o efeito do precursor de Pd, foram impregnados também o sal PdCl<sub>2</sub> e os complexos Pd(norbornadieno)Cl<sub>2</sub> [abreviado como Pd(NOR)] e Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>. Todos os catalisadores foram calcinados a 400°C por 1h e a pós-redução a 100°C em 10% H<sub>2</sub>/He também foi avaliada.

Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo utilizando 15, 12 e 3 mL/min de He, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, respectivamente, e 30 mg de catalisador e à pressão atmosférica. Foram selecionadas três temperaturas para que a reação ocorresse: 300, 350 e 400°C; esses três patamares foram escolhidos

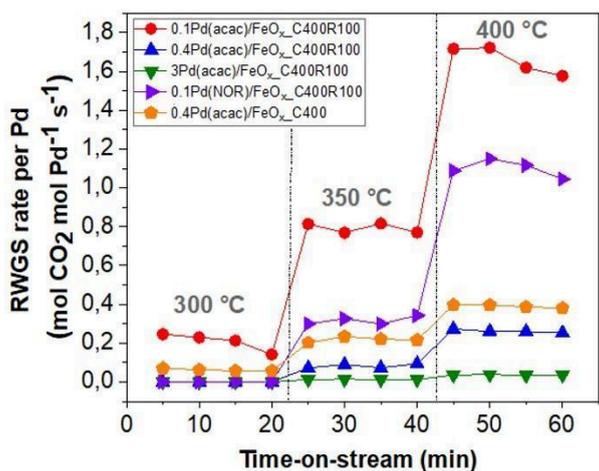


Figura 1 – Gráfico mostrando o comportamento de diferentes catalisadores

para que a influência da temperatura sobre a conversão fosse investigada, avaliando tanto a atividade catalítica quanto a estabilidade do catalisador ao longo do tempo em fluxo.

## RESULTADOS:

A Figura 1 revela que os três diferentes teores de Pd, utilizando Pd(acac)<sub>2</sub>, têm comportamentos bastante diferentes. O menor teor (0,1%) teve atividade cerca de oito vezes maior que os catalisadores de 0,4 e 3%. Com aumento da temperatura, maiores taxas foram observadas, embora houvesse aparente desativação ao longo do tempo.

Essa desativação foi mais pronunciada a 400°C. A utilização de Pd(NOR) em 0,1% produziu atividades muito menores. A redução do catalisador de teor intermediário levou a atividades menores. Procedeu-se, então, a testes mais longos com o catalisador a 0,1% e apenas calcinado.

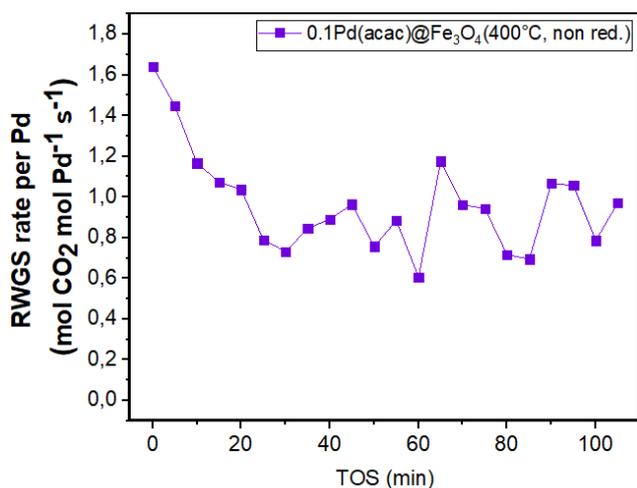


Figura 2 – Testes de estabilidade do catalisador Pd(acac)/FeOx\_C400 a 400°C

À esquerda, a Figura 2 confirma que a desativação é bastante pronunciada a 400°C. Dessa forma, um teste comparativo a 350°C foi realizado para que a temperatura ideal para a atividade catalítica fosse determinada.

A comparação trouxe o resultado mostrado na Figura 3. Além de apresentar oscilações menos bruscas do que a 400°C, o teste a 350°C mostrou taxas de conversão superiores, apesar da aparente desaceleração inicial em torno de 20 min, seguida de estabilização. Dessa forma, escolheu-se a temperatura de 350°C como ponto inicial de testes a alta pressão, a serem realizados em seguida.

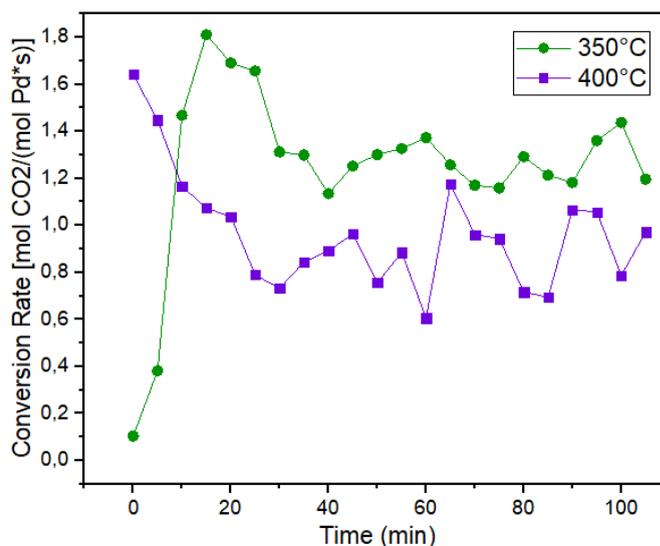


Figura 3 – Testes de estabilidade do catalisador Pd(acac)/FeOx\_C400 a 350 e 400°C.

## DISCUSSÃO:

A princípio, a interface Pd/FeOx é onde a molécula de CO<sub>2</sub> é ativada durante a RWGS. As propriedades eletrônicas do precursor utilizado e das espécies formadas em reação são determinantes nesse processo. Dentre os precursores de paládio testados, os que obtiveram melhores resultados foram aqueles nos quais o Pd é mais rico em elétrons, confirmado pelos testes com os demais precursores, como o cloreto de o norbornadieno, complexos nos quais o paládio é pobre em elétrons, o que tem aparente correlação direta com o ligante utilizado.

Além disso, maiores teores de paládio devem ter levado à formação de partículas de Pd maiores, o que explicaria a maior atividade do menor teor. Além disso, a redução, ainda que a baixa temperatura, pode ter levado à aglomeração do metal.

## CONCLUSÃO:

Os estudos descritos acima levam à conclusão que o ideal para catalisadores do tipo Pd/FeOx é manter o meio reacional em temperaturas intermediárias, uma vez que em temperaturas muito baixas observa-se pouca a nenhuma atividade, e em temperaturas muito altas, observa-se desativação da amostra. Além disso, reduzir amostras consideravelmente diminui a atividade das amostras por conta da redução de suporte de magnetita para óxido ferroso. Os teores maiores de paládio devem resultar em aglomeração do metal, portanto teores menores são preferíveis, visto que estes apresentaram maiores atividades nos testes feitos e descritos acima. Por fim, precursores ideais para esse sistema são aqueles em que o metal está mais rico em elétrons no precursor.

## BIBLIOGRAFIA

1. Rossell, M. D., Caparrós, F. J., Angurell, I., Muller, G., Llorca, J., Seco, M., & Rossell, O. (2016). **Magnetite-supported palladium single-atoms do not catalyse the hydrogenation of alkenes but small clusters do.** *Catalysis Science and Technology*, 6(12), 4081–4085.
2. Caparrós, F. J., Soler, L., Rossell, M. D., Angurell, I., Piccolo, L., Rossell, O., & Llorca, J. (2018). **Remarkable Carbon Dioxide Hydrogenation to Ethanol on a Palladium/Iron Oxide Single-Atom Catalyst.** *ChemCatChem*, 10(11), 2365–2369.
3. Porosoff, M. D., Yan, B., & Chen, J. G. (2016). **Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities.** *Energy & Environmental Science*, 9(1), 62-73.