

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Aproveitamento de CO₂ para a produção de metanol e
compostos C₂₊ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe**

Cássia Sidney Santana

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

Co-orientadora: Dr.^a Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS – SP

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Aproveitamento de CO₂ para a produção de metanol e
compostos C₂₊ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe**

Cássia Sidney Santana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Dr. José Mansur Assaf

Co-orientadora: Dr.^a Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS – SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Cássia Sidney Santana, realizada em 10/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Profa. Dra. Lisiane Veiga Mattos (UFF)

Prof. Dr. Marco André Fraga (INT)

Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf (USP)

Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho (IQSC/USP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Ana Tércia e Osmane, às minhas
irmãs, Thamires e Maria
Gabriela, e ao meu
marido, Alisson.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, minha fonte inesgotável de esperança e de força, pelo dom da vida e especialmente por ter guiado os meus passos para que essa trajetória fosse repleta de bênçãos.

À minha intercessora, Santa Rita de Cássia, por tantas graças alcançadas.

Aos meus pais, Osmane e Ana Tércia, mestres na ciência do viver e meus maiores exemplos, pela educação que me deram, pelas abdições à realização dos meus sonhos, orações e especialmente pelo grande apoio à minha decisão de seguir a carreira acadêmica. “Por eles esse amor infinito, o amor mais bonito!”

Às minhas irmãs, Thamires e Maria Gabriela, por não permitirem que a distância e a minha ausência diminuíssem os nossos fortes laços de cumplicidade, amizade e fraternidade.

Ao meu marido, Alisson, por todo amparo, zelo, amor, companheirismo, apoio e contribuição às minhas conquistas pessoais e profissionais. Agradeço por acreditar tanto em mim e me encorajar sempre. Te amo!

Ao meu orientador, Dr. José Mansur Assaf, pela orientação e oportunidades, pelos ensinamentos, conselhos e, especialmente, por ser uma grande referência profissional para mim.

À minha coorientadora, Dra. Janaina Fernandes Gomes, pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho, pelas discussões científicas frutíferas, pelos conselhos, carinho, atenção, amizade, paciência, disponibilidade e por ter me estendido a mão todas as vezes que mais precisei. A minha eterna gratidão!

Ao professor Dr. Marc Koper, profissional e ser humano incrível/indescritível, pela primorosa orientação durante o período de doutorado sanduíche na Faculty of Science – Leiden Institute of Chemistry (Universiteit Leiden).

Aos professores, Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez e Dra. Elisabete Moreira Assaf, que gentilmente disponibilizaram a infraestrutura de seus laboratórios no CPqMAE-UFSCar e IQSC-USP, respectivamente, para realização de parte do meu projeto de doutorado.

Aos meus “pais científicos”, Dr. André Aguiar e Dr. Demian Fabiano, pelo incentivo à realização dos meus ideais profissionais.

Aos membros da banca examinadora, tanto do exame qualificação quanto da defesa, pela disposição em contribuírem para a melhoria deste trabalho.

Aos professores do PPGEQ-UFSCar pelos ensinamentos compartilhados.

Aos técnicos do DEQ-UFSCar e IQSC-USP, Alexandra, Rômulo, Oscar, Eudoro e Alessandra, pelo suporte e disposição em ajudar-me todas as vezes que precisei.

À secretária do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Raquel Ferreira, pela eficiência e excelência na prestação de serviços.

Aos colegas de trabalho do LABCat-UFSCar, CPqMAE-UFSCar, Laboratório de Catálise Heterogênea-IQSC/USP, CASC-Univesiteit Leiden, por toda ajuda, parcerias, colaboração, companheirismo, momentos de descontração e pelos gestos de apreço e amizade os quais fizeram com que toda a trajetória pudesse ser trilhada de maneira menos árdua.

Aos anjos na forma de amigos “acadêmicos” e “não acadêmicos”, agradeço pelas palavras de encorajamento, carinho e motivação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento desta pesquisa, através dos processos nº 2017/05241-7 (Doutorado – Fluxo Contínuo, vinculado ao Projeto Temático 2015/06246-7), 2018/24339-0 (Bolsa Estágio de Pesquisa no Exterior – BEPE), 2017/08420-0 (projeto de Jovem Pesquisador – JP).

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos à equipe da Linha de Luz XPD pela assistência durante os experimentos. E, finalmente, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

“A gratidão é a memória do coração!”

Muito obrigada!

RESUMO

Considerando-se as abordagens de aproveitamento do CO₂, neste trabalho objetivou-se estudar as reações de hidrogenação em fase gasosa e de redução de CO₂ (RRCO₂) via eletrocatalise. Através dessas metodologias uma ampla variedade de produtos com valor agregado pode ser obtida, tais como metanol e compostos com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊). Em uma primeira etapa, investigaram-se materiais à base de Cu e Fe na reação de hidrogenação de CO₂. A produção de metanol sobre materiais de Cu/Zn foi influenciada pela presença de promotores (Al, Cr, Ga, Nb e Zr). O teor, o método de incorporação ao Cu/Zn e a natureza química dos promotores investigados impactaram diretamente na seletividade à obtenção de CH₃OH ou CO. O Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅, preparado por co-precipitação, foi o que apresentou melhor atividade e seletividade a metanol, como resultado das características físico-químicas deste catalisador. Por investigações espectroscópicas, identificaram-se intermediários da síntese de metanol e verificou-se que o CO se adsorve estavelmente sobre Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅, contribuindo para a formação de metanol em detrimento de CO. Aplicando-se o Fe-Cu-Al-K à reação de hidrogenação de CO₂, obtiveram-se CO, CH₄ e hidrocarbonetos C₂₊ como produtos. A propagação da cadeia carbônica foi favorecida quando o material foi reduzido a 300 °C e exposto a temperaturas reacionais mais altas na faixa investigada. Em uma segunda etapa deste trabalho, avaliou-se a combinação de Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e Fe-Cu-Al-K por mistura física ou sobreposição de leitos e verificou-se a formação de álcoois C₂₊ (C₂₊OH), atestando a complementação das funções de formação do grupamento hidroxila (Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅) e de propagação da cadeia carbônica (Fe-Cu-Al-K). Empregou-se um procedimento estatístico de otimização quimiométrica para determinar, dentre as variáveis investigadas, as condições mais favoráveis à obtenção dos C₂₊OH. O modelo, validado experimentalmente, mostrou-se adequado. Por DRIFTS, foram identificados intermediários da formação de C₂₊OH sobre a mistura física contendo 50% m Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e 50% m Fe-Cu-Al-K. Finalmente, na terceira e última etapa deste trabalho, investigou-se a RRCO₂ sobre catalisadores de cobre. As nanopartículas de Cu foram mais seletivas à produção de compostos C₂₊, tais como etanol e etileno, se comparadas à superfície lisa de cobre. Para os materiais à base de Cu/Zn, não se observou a formação de compostos C₂₊. Confrontando-se os resultados da hidrogenação de CO₂ e da RRCO₂ nos materiais à base de Cu e Cu/Zn, ficou evidente que o ambiente reacional influencia significativamente a distribuição de produtos da reação.

ABSTRACT

Considering the approaches to use of the CO₂, this work aimed to study CO₂ hydrogenation at gas phase and CO₂ reduction (CO₂RR) via electrocatalysis. Through these methodologies a wide variety of value-added products can be obtained, such as methanol and compounds with two or more carbon atoms (C₂₊). In a first stage of this work, Cu and Fe-based materials were investigated in the CO₂ hydrogenation reaction. The production of methanol on Cu/Zn materials was influenced by the presence of promoters (Al, Cr, Ga, Nb, and Zr). The content, incorporation method to Cu/Zn, and chemical nature of the investigated promoters had a direct influence on the selectivity to CH₃OH or CO. Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅, prepared by co-precipitation, was the catalyst that showed the best activity and selectivity to methanol, because of its physical-chemical characteristics. Through spectroscopic investigations, intermediates of methanol synthesis were identified, and it was verified that CO adsorbs stably on Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅, which contributes to the formation of methanol at the expense of CO. By applying Fe-Cu-Al-K to the CO₂ hydrogenation reaction, CO, CH₄ and C₂₊ hydrocarbons were obtained as products. The C-C coupling was favored when the material was reduced at 300 °C and exposed to higher reaction temperatures in range investigated here. In a second stage of this work, the combination of Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ and Fe-Cu-Al-K was evaluated by physical mixing and by overlapping beds of these materials. The formation of C₂₊ alcohols (C₂₊OH) was verified, attesting the complementation of the hydroxyl group formation (Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅) and the carbon chain propagation (Fe-Cu-Al-K) functions. A statistical chemometrics optimization procedure was used to determine, among the investigated variables, the most favorable conditions for the C₂₊OH production. The model was experimentally validated and proved to be adequate. By DRIFTS, intermediates of the C₂₊OH formation on the 50% m Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ and 50% m Fe-Cu-Al-K physical mixture were identified. Finally, in the third and last stage of this work, the CO₂RR was investigated on copper catalysts. Cu nanoparticles were more selective to the production of C₂₊ compounds, such as ethanol and ethylene, when compared to the smooth copper surface. Contrasting results of the CO₂ hydrogenation and CO₂RR on Cu and Cu/Zn-based materials, it was clear that the reaction environment has a significant influence on the products distribution.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. Introdução ao objeto de estudo	1
CAPÍTULO 2. Estudo da reação de hidrogenação de CO ₂ aplicando-se catalisadores à base de Cu e Fe	7
2.1. Estado da arte	7
2.2. Objetivos	16
2.3. Experimental	17
2.3.1. Síntese dos catalisadores	17
2.3.2. Caracterização dos catalisadores	21
2.3.3. Ensaio catalítico	29
2.4. Resultados	31
2.4.1. Materiais de Cu/Zn promovidos com diferentes teores mássicos de Nb	31
2.4.2. Materiais de Cu/Zn/Nb preparados por diferentes metodologias de síntese	41
2.4.3. Materiais de Cu/Zn promovidos por Al, Cr, Ga, Nb ou Zr	55
2.4.4. Desempenho catalítico do Fe-Cu-Al-K aplicado à reação de hidrogenação de CO ₂	81
2.5. Conclusões parciais	92
CAPÍTULO 3. Síntese de álcoois C ₂₊ OH a partir da reação de hidrogenação de CO ₂ aplicando-se misturas físicas ou sobreposição de leitos dos catalisadores de Cu/ZnO/Nb ₂ O ₅ e Fe-Cu-Al-K	95
3.1. Estado da arte	95
3.2. Objetivos	100
3.3. Experimental	101
3.3.1. Otimização quimiométrica	101
3.3.2. Ensaio catalítico	103
3.3.3. Investigação da reação de hidrogenação de CO ₂ por espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)	104
3.4. Resultados	105
3.5. Conclusões parciais	124
CAPÍTULO 4. Avaliação do desempenho de catalisadores à base de Cu e Zn aplicados à reação de redução de CO ₂	126
4.1. Estado da arte	126
4.2. Objetivos	135

4.3. Experimental	136
4.3.1. Síntese dos catalisadores de Cu/Zn, preparo e caracterização dos eletrodos de trabalho.....	136
4.3.2. Ensaios de reação de redução eletroquímica de CO ₂ (RRCO ₂)	139
4.4. Resultados	140
4.4.1. Caracterização dos materiais	140
4.4.2. Aplicação dos materiais à reação de redução do CO ₂ (RRCO ₂)	150
4.4.3. Similaridades e discrepâncias entre as reações de hidrogenação do CO ₂ e redução eletroquímica do CO ₂	159
4.5. Conclusões parciais.....	161
CAPÍTULO 5. Conclusões	163
CAPÍTULO 6. Perspectivas para trabalhos futuros.....	166
CAPÍTULO 7. Referências bibliográficas.....	168

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Concentração de CO ₂ na atmosfera entre os anos de 1958 e 2021.....	2
Figura 2: Alguns produtos que podem ser obtidos a partir da reação de hidrogenação do CO ₂	3
Figura 3: Esquema ilustrativo de diferentes vias do processo de redução eletroquímica de CO ₂ para sintetizar produtos líquidos: (1) Combustível diesel a partir da produção eletroquímica de CO seguida da síntese de Fischer-Tropsch (FT) (CO ₂ → CO → (FT) diesel); (2) Etanol em uma única etapa eletroquímica (CO ₂ → C ₂ H ₅ OH); (3) Etanol em etapas eletroquímicas sequenciais (CO ₂ → CO → C ₂ H ₅ OH); (4) Ácido fórmico em uma única etapa eletroquímica (CO ₂ → HCOOH).	4
Figura 4: Valores da conversão de equilíbrio (curvas em preto) e de seletividade a metanol (curvas em vermelho) ou a CO (curvas em azul), em diferentes pressões e temperaturas, para a reação de hidrogenação do CO ₂	8
Figura 5: Células unitárias do espinélio de Fe ₂ O ₃ : a) antes e b) após a substituição parcial de íons Fe ³⁺ por Al ³⁺ e de íons Fe ²⁺ por íons Cu ²⁺	15
Figura 6: Linha reacional de alta pressão, PID Eng & Tech.	29
Figura 7: Difrátogramas de raios X dos materiais: (A) Cu ₅₀ Zn ₅₀ , (B) Cu ₅₀ Zn _{47,5} Nb _{2,5} , (C) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ , (D) Cu ₅₀ Zn _{42,5} Nb _{7,5} , (E) Cu ₅₀ Zn ₄₀ Nb ₁₀ e (F) Cu ₅₀ Zn ₃₅ Nb ₁₅	33
Figura 8 – Termogramas de redução do Cu ₅₀ Zn _{50-X} Nb _X , sendo X: (A) 0, (B) 2,5, (C) 5, (D) 7,5, (E) 10 e (F) 15.	36
Figura 9: Conversão de CO ₂ nos materiais de Cu ₅₀ Zn _{50-X} Nb _X (X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10 e 15). Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹	39
Figura 10: Seletividade aos produtos (metanol e CO) do: (A) Cu ₅₀ Zn ₅₀ , (B) Cu ₅₀ Zn _{47,5} Nb _{2,5} , (C) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ , (D) Cu ₅₀ Zn _{42,5} Nb _{7,5} , (E) Cu ₅₀ Zn ₄₀ Nb ₁₀ e (F) Cu ₅₀ Zn ₃₅ Nb ₁₅	40
Figura 11: Difrátogramas de raios X dos materiais sintetizados por (A) co-precipitação (CP), (B) deposição-precipitação (DP), (C) impregnação via úmida (IU) e (D) impregnação via seca (IS).....	43
Figura 12: Imagens de MEV dos materiais: (a) Cu ₅₀ Zn ₅₀ preparado por co-precipitação na ausência do Nb como promotor; (b) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparado por co-precipitação (CP); (c) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparado por deposição-precipitação (DP); (d) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparado por impregnação via úmida (IU); (e) Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparado por impregnação via seca (IS) e (f) teores mássicos dos metais nos materiais obtidos por MEV-EDS.	46
Figura 13: Imagens de MET dos materiais de Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).....	47

- Figura 14: Mapeamento químico por EDS com distribuição elementar dos metais componentes dos materiais $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS). 48
- Figura 15: Termogramas de redução dos materiais $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por (A) co-precipitação (CP); (B) deposição-precipitação (DP); (C) impregnação via úmida (IU) e (D) impregnação via seca (IS). 50
- Figura 16: Conversão de CO_2 nos materiais de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida e impregnação via seca (IS). Os ensaios foram realizados entre 200-240 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO_2 (5 mL min^{-1}) e H_2 (15 mL min^{-1}) e uma velocidade espacial de 6 L $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$ 52
- Figura 17: Seletividade aos produtos (metanol e CO) do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por: (A) co-precipitação (CP); (B) deposição-precipitação (DP); (C) impregnação via úmida (IU); (D) impregnação via seca (IS). 53
- Figura 18: Produtividade mássica de metanol na reação de hidrogenação de CO_2 , $T = 200$ °C, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, velocidade espacial de 6 L $\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$, 3 MPa, como função da área metálica de cobre dos catalisadores $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ (NP) e $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS). 54
- Figura 19: Difratomogramas de raios X dos materiais de (a) CuO, (b) ZnO. Os difratogramas dos óxidos de cobre e zinco foram comparados aos dos padrões de CuO (PDF 48-1548) e ZnO (PDF 36-1451), respectivamente. 56
- Figura 20: Difratomogramas de raios X dos materiais de (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$, (b) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Al}_5$, (c) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Cr}_5$, (d) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Ga}_5$, (e) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ e (f) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Zr}_5$. Para comparação são apresentados os difratogramas de compostos padrão de CuO (PDF 48-1548) e ZnO (PDF 36-1451). 57
- Figura 21: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 correspondentes aos materiais de (a) CuO, (b) ZnO, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr. 60
- Figura 22: Imagens de MEV dos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr e teores mássicos dos metais obtidos por MEV-EDS. 62
- Figura 23: Imagens de MET dos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr. 63
- Figura 24: Mapeamento de EDS com distribuição elementar dos metais componentes dos materiais: Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr. 64
- Figura 25: Termogramas de redução dos materiais de (a) CuO, (b) ZnO, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr. 66
- Figura 26: Difratomogramas de raios X *in situ* das amostras de (A) CuZn, (B) CuZnAl, (C) CuZnCr, (D) CuZnGa, (E) CuZnNb, (F) CuZnZr. Os picos de difração destacados são

relativos às fases de (♦) CuO, (●) ZnO e (*) Cu ⁰ . Os difratogramas em preto, vermelho, azul e verde foram registrados a 30 °C, 150 °C, 300 °C e após 1 h de redução a 300 °C, respectivamente.	68
Figura 27: Curvas de dessorção de CO ₂ dos materiais de (a) Cu, (b) Zn, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb, (h) Cu/Zn/Zr até 300 °C.	72
Figura 28: Desempenho catalítico dos materiais de (a) Cu, (b) Zn, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr em termos de conversão de CO ₂ e seletividade a CH ₃ OH e CO. Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹	74
Figura 29: Espectros de DRIFTS referentes à adsorção de CO, seguida por purga com N ₂ , sobre (a) α-Al ₂ O ₃ , (b) Cu, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Nb à 10 °C e pressão atmosférica.	78
Figura 30: Espectros de DRIFTS obtidos <i>in situ</i> na reação de hidrogenação de CO ₂ , a 0,5 MPa, sobre Cu/Zn/Nb, nas temperaturas de 200 °C, 240 °C e 280 °C.	79
Figura 31: Produtividade mássica de metanol na reação de hidrogenação de CO ₂ , T = 200 °C, H ₂ /CO ₂ = 3, velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹ , 3 MPa, como função da área metálica de cobre dos catalisadores Cu, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr.	81
Figura 32: Difratograma de raios X do material Fe-Cu-Al-K e do padrão de Fe ₂ O ₃ (PDF 19-629).	82
Figura 33: Isotermas de adsorção e de dessorção de N ₂ , área específica determinada pelo método BET e distribuição do diâmetro de poros para o material Fe-Cu-Al-K.	83
Figura 34: Imagens de MEV do Fe-Cu-Al-K e teores mássicos dos metais no material, obtidos por MEV-EDS.	84
Figura 35: Imagens de MET do material Fe-Cu-Al-K.	84
Figura 36: Mapeamento de EDS com distribuição elementar dos metais componentes do Fe-Cu-Al-K.	85
Figura 37: Termograma de redução do material Fe-Cu-Al-K.	85
Figura 38: Curva de dessorção de CO ₂ do material Fe-Cu-Al-K.	87
Figura 39: Desempenho catalítico do material de Fe-Cu-Al-K em termos de conversão de CO ₂ e seletividade a C ₂₊ (hidrocarbonetos com dois ou mais átomos de carbono), CO e CH ₄ . Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹ , com o pré-tratamento de redução realizado a: (a) 300 °C e (b) 520 °C.	88
Figura 40: Difratogramas de raios X do Fe-Cu-Al-K após a calcinação e após o pré-tratamento de redução a 300 °C e a 520 °C.	90

- Figura 41: Isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 , áreas específicas determinadas pelo método BET do Fe-Cu-Al-K após: (a) o pré-tratamento de redução a $300\text{ }^\circ\text{C}$ ou (b) $520\text{ }^\circ\text{C}$ e (c) após a calcinação..... 91
- Figura 42: Possível rota de síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO_2 96
- Figura 43: Matriz de experimentos obtida utilizando-se o software Chemoface versão 1.6.1 e definida pela metodologia de planejamento experimental do tipo Compósito Central a partir de combinações entre os pontos mínimos, máximos, médios e axiais de cada parâmetro..... 103
- Figura 44: Esquema ilustrativo do preparo do reator quando se realizou (a) a mistura física ou (b) a sobreposição dos leitos dos materiais $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ e Fe-Cu-Al-K..... 104
- Figura 45: Termogramas de redução dos materiais: $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ (100Cu); 80% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe)..... 106
- Figura 46: Difractogramas de raios X: (a) do Fe-Cu-Al-K e do $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ após a calcinação (FeCuAlK e CuZnNb) e após o pré-tratamento de redução a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (FeCuAlK - PR e CuZnNb - PR); (b) das misturas físicas 80% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe - PR), 50% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe - PR); 20% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe - PR) após o pré-tratamento de redução a $300\text{ }^\circ\text{C}$ 109
- Figura 47: Curvas de dessorção de CO_2 dos materiais: $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ (100Cu); 80% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe), até a temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ 110
- Figura 48: Gráfico de Pareto com os efeitos principais e de interação para os parâmetros temperatura (X1), pressão (X2) e teor mássico (X3)..... 113
- Figura 49: Superfícies de respostas construídas variando-se a temperatura e o teor mássico, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para as pressões 2,0 MPa, 2,75 MPa e 3,5 MPa. 116
- Figura 50: Superfícies de respostas construídas variando-se a pressão e o teor mássico, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para as temperaturas de 200, 240 e $280\text{ }^\circ\text{C}$ 116
- Figura 51: Superfícies de respostas construídas variando-se a temperatura e a pressão, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para os teores mássicos 20% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K, 50% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K e 80% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K. 117
- Figura 52: Difractogramas de raios X dos materiais pós reação: (a) $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ (100Cu), (b) Fe-Cu-Al-K (100 Fe), (c) 80% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe), (d) 50% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe) e (e) 20% m $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe). 119

- Figura 53: Espectros de DRIFTS *in situ* referentes à reação de hidrogenação de CO₂, a 0,5 MPa, sobre a mistura física 50%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50%*m* Fe-Cu-Al-K, nas temperaturas de 200 °C, 240 °C e 280 °C. 122
- Figura 54: (a) Esquema de possíveis intermediários à formação do etanol, a partir do CO₂ e H₂, aplicando-se a mistura física 50%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50%*m* Fe-Cu-Al-K como catalisador; (b) possíveis caminhos reacionais à obtenção do etanol (em vermelho são destacadas as espécies evidenciadas neste trabalho). 124
- Figura 55: Alguns produtos que podem ser obtidos a partir da reação de redução do CO₂ (RRCO₂), com os respectivos valores e demandas de mercado. Os valores acima ou abaixo das setas representam o número de elétrons necessários à redução do CO₂ para a formação de cada produto. Os valores nos retângulos: (i) em preto são referentes ao preço, em dólar, por quilograma de cada produto; (ii) em vermelho a demanda de mercado em bilhões de dólares. 126
- Figura 56: Eficiências faradaicas a diferentes produtos (H₂, HCOOH, CO, CH₄), apresentadas pelas nanopartículas (5,2 nm) de Cu, Co e Cu_xCo_{100-x}, após 1 h de RRCO₂, em E = -1,1 V, *vs* ERH, em função do teor de Cu. 129
- Figura 57: (a) Mecanismo proposto de formação do C₂H₄ nos nanodímeros de Ag/Cu, em que o CO₂ é reduzido a CO nos sítios de Ag e, por *spillover* ou adsorção sequencial, é transferido para os sítios de Cu para a redução a C₂H₄, e do efeito eletrônico causado pela transferência de carga na interface metálica que os conecta intimamente. (b) Desempenho dos diferentes materiais, em termos da eficiência faradaica para a produção de C₂H₄, em -1,1 V *vs* ERH. 130
- Figura 58: (a) Mecanismo proposto para a formação de álcoois em material bimetálico de Au/Cu. (b) Eficiência de corrente e densidade de corrente parcial para a formação de álcoois no Cu, Au e no material bimetálico de Au/Cu. 131
- Figura 59: (a) Eficiência faradaica (FE) para a síntese de C₂H₄ em Cu, no material bimetálico de Cu/Zn e na liga Cu₄Zn₁. (b) Proposta de mecanismo da redução catalítica do CO₂ na superfície metálica da liga CuZn. 132
- Figura 60: Mecanismo proposto para a redução de CO₂ a etanol no material bimetálico Cu_xZn em 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃. 133
- Figura 61: Efeito do teor de Zn na eficiência faradaica para a formação de etanol e na razão entre as eficiências faradaicas para produção de etanol e etileno, aplicando-se os materiais Cu_xZn à RRCO₂, em -1,05 V *vs* ERH. 133
- Figura 62: Possíveis vias de reação para a redução eletrocatalítica do CO₂ a diferentes produtos em catalisadores metálicos e moleculares: (a) rotas de CO₂ para CO, CH₄ (setas azuis), CH₃OH (setas pretas) e HCOO⁻ (setas laranjas); (b) rotas de CO₂ para etileno (setas cinzas) e etanol (setas verdes). As espécies em preto são adsorbatos, enquanto aquelas em vermelho são reagentes ou produtos em solução. 134
- Figura 63: Etapas de preparo do eletrodo de trabalho. 138

- Figura 64: Difractogramas de raios X dos materiais: (a) Cu₇₅/Zn₂₅, (b) Cu₅₀/Zn₅₀, (c) Cu₂₅/Zn₇₅. Os picos correspondentes aos óxidos de cobre e zinco foram comparados aos dos padrões de CuO (PDF 48-1548) e de ZnO (PDF 36-1451), respectivamente. 141
- Figura 65: Imagens de MEV de (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação do papel de carbono e de (c) baixa ampliação e (d) alta ampliação de nanopartículas de Cu₅₀/Zn₅₀ suportadas em papel carbono..... 142
- Figura 66: Voltamogramas cíclicos do (a) eletrodo de cobre policristalino (as setas em azul e vermelho indicam os picos relacionados à adsorção e dessorção da hidroxila, respectivamente) e do (b) eletrodo de zinco, em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 143
- Figura 67: Voltamogramas cíclicos do (a) Cu; (b) Zn; (c) Cu₇₅/Zn₂₅; (d) Cu₅₀/Zn₅₀; (e) Cu₂₅/Zn₇₅ em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 144
- Figura 68: Voltamogramas cíclicos do (a) Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, (b) Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, (c) Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, (d) Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e (e) Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅ em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. 145
- Figura 69: Corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura e corrente capacitiva versus velocidade de varredura para: (a) Cu, (b) Cu₇₅/Zn₂₅, (c) Cu₅₀/Zn₅₀, (d) Cu₂₅/Zn₇₅ e (e) Zn em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 147
- Figura 70: Corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura e corrente capacitiva versus velocidade de varredura para: (a) Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, (b) Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, (c) Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, (d) Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e (e) Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅ em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. 148
- Figura 71: Voltamogramas lineares dos materiais: (a) Cu, (b) Cu₇₅/Zn₂₅, (c) Cu₅₀/Zn₅₀, (d) Cu₂₅/Zn₇₅, (e) Zn, (f) papel de carbono (branco), em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (RRCO₂, pH = 6,8) ou saturada com argônio (Ar, pH = 6,8 ajustado com HCl), obtidos empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. 151
- Figura 72: Voltamogramas lineares dos materiais: (a) Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, (b) Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, (c) Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, (d) Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e (e) Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅, em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (RRCO₂, pH = 6,8) ou saturada com argônio (Ar, pH = 6,8 ajustado com HCl), obtidos empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹. 152
- Figura 73: Cronoamperogramas referentes à RRCO₂ sobre (a) Cu, (b) Cu₇₅/Zn₂₅, (c) Cu₅₀/Zn₅₀, (d) Cu₂₅/Zn₇₅, (e) Zn em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (pH = 6,8) a -0,9 V, -1,0 V, -1,05 V e -1,1 V vs ERH. 153
- Figura 74: Cronoamperogramas referentes à RRCO₂ sobre (a) Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, (b) Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, (c) Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, (d) Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e (e) Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅ em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (pH = 6,8) a -0,9 V, -1,0 V, -1,05 V e -1,1 V vs ERH..... 154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Alguns trabalhos que reportam o uso de catalisadores à base de Cu para a síntese de metanol a partir de CO ₂ e H ₂	9
Tabela 2 – Trabalhos que reportam o uso de catalisadores FT modificados para a hidrogenação do CO ₂	16
Tabela 3 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais Cu, Zn, Cu ₅₀ Zn ₅₀ e Cu ₅₀ Zn _{50-x} Nb _x (X (%m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15).....	18
Tabela 4 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga e Cu/Zn/Zr.....	20
Tabela 5 – Massas dos sais precursores empregados na síntese do material Fe-Cu-Al-K.....	21
Tabela 6 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb nos catalisadores com diferentes teores de promotor.....	32
Tabela 7 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L _{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β, nos materiais com diferentes teores de Nb.....	34
Tabela 8 – Áreas específicas dos materiais com diferentes teores de Nb determinadas pelo método de BET.....	34
Tabela 9 – Grau de redução estimado para os materiais com diferentes teores de Nb. .	35
Tabela 10 – Quantidade de CO ₂ desorvido (mmol g ⁻¹ _{cat}) dos materiais Cu ₅₀ Zn _{50-x} Nb _x (X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15) até a temperatura de 300 °C.....	37
Tabela 11 – Resultados obtidos para a reação hidrogenação de CO ₂ na ausência de catalisador em termos de conversão de CO ₂ e seletividade a CO (S _{CO}). Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹).....	38
Tabela 12 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb, respectivamente, nos materiais sintetizados por diferentes métodos.	42
Tabela 13 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L _{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β, nos materiais contendo 5% de Nb sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).....	44
Tabela 14 – Áreas específicas dos materiais sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS), determinadas pelo método de BET.....	44

Tabela 15 – Grau de redução estimado para os materiais Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).....	49
Tabela 16 – Quantidade de CO ₂ desorvido (mmol g ⁻¹ _{cat}) até a temperatura de 300 °C, dispersão (D _{Cu}) e área metálica de cobre (A _{Cu} ⁰) investigados pelo método de passivação com N ₂ O, dos materiais de Cu ₅₀ Zn ₄₅ Nb ₅ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS) e para o material não promovido Cu ₅₀ Zn ₅₀ (NP).	51
Tabela 17 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais nos materiais.	55
Tabela 18 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L _{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β, nos materiais à base de Cu.	58
Tabela 19 – Áreas específicas dos materiais sintetizados, determinadas pelo método de BET, a partir dos resultados de fisissorção de N ₂	61
Tabela 20 – Grau de redução estimado para os materiais de Cu, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr.....	67
Tabela 21 – Tamanho médio de cristalito de Cu ⁰ (L _{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β, nos materiais de Cu investigados por DRX <i>in situ</i>	69
Tabela 22 – Dispersão (D _{Cu}) e área metálica (A _{Cu} ⁰) correspondentes aos catalisadores à base de cobre, investigados pelo método de passivação com N ₂ O.	70
Tabela 23 – Quantidade de CO ₂ desorvido (mmol g ⁻¹ _{cat}) dos materiais até a temperatura de 300 °C.	73
Tabela 24 – Atribuições dos sinais evidenciados nos espectros obtidos para o Cu/Zn/Nb aplicado à reação de hidrogenação de CO ₂	79
Tabela 25 – Produtividade mássica de metanol obtida para os diferentes materiais à base de cobre na temperatura de 200 °C, a 3 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹), massa de catalisador de 200 mg e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹	80
Tabela 26 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais (Fe:Cu:Al:K) no material de Fe-Cu-Al-K.....	82
Tabela 27 – Distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO ₂ sobre Fe-Cu-Al-K, reduzido à temperatura de 300 °C.	88
Tabela 28 – Distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO ₂ sobre Fe-Cu-Al-K, reduzido à temperatura de 520 °C.	88
Tabela 29 – Alguns trabalhos que reportam o uso de diferentes catalisadores para a síntese de C ₂₊ OH a partir de CO ₂ e H ₂	98

Tabela 30 – Valores dos pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e máximos dos parâmetros: teor mássico dos materiais na mistura física, pressão e temperatura. 101	101
Tabela 31 – Consumo de H ₂ na redução dos materiais: CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ (100Cu); 80% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe).....	107
Tabela 32 – Quantidade de CO ₂ desorvido (mmol g ⁻¹ cat) dos materiais: CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ (100Cu); 80% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe), até a temperatura de 300 °C.	111
Tabela 33 – Resultados de conversão de CO ₂ (X _{CO2}) e seletividade a álcoois C ₂ +OH (S _{C2+OH}) para cada ponto da matriz gerada, seguindo a metodologia de planejamento experimental do tipo Compósito Central.....	112
Tabela 34 – Distribuição dos produtos formados, em termos de seletividade, nos experimentos realizados.	112
Tabela 35 – Efeitos principais e de interação calculados para os parâmetros temperatura (X1), pressão (X2) e teor mássico (X3).....	113
Tabela 36 – Resultados obtidos nas condições otimizadas, preditas pelo modelo de regressão utilizado: 300 °C, 3,5 MPa, mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K. A reação foi realizada com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹	117
Tabela 37 – Resultados de conversão de CO ₂ e seletividade aos produtos formados, empregando-se: (i) o leito do CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ (100 mg) sobreposto ao leito do Fe-Cu-Al-K (100 mg) (sistema: Cu █ Fe); (ii) o leito do Fe-Cu-Al-K (100 mg) sobreposto ao leito do CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ (100 mg) (sistema: Fe █ Cu). As reações foram realizadas a 300 °C, 3,5 MPa, com alimentação de gases CO ₂ (5 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g ⁻¹ h ⁻¹	120
Tabela 38 – Resultados da reação de hidrogenação de (i) CO ou (ii) CO ₂ , empregando-se a mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K. A reação foi realizada a 300 °C, 1,0 MPa, com alimentação de gases (i) 10% CO/N ₂ (50 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹), ou (ii) CO ₂ (5 mL min ⁻¹), N ₂ (45 mL min ⁻¹) e H ₂ (15 mL min ⁻¹). Manteve-se, para (i) e (ii), a velocidade espacial em 9,75 L g ⁻¹ h ⁻¹	121
Tabela 39 – Atribuições dos sinais evidenciados nos espectros obtidos para a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb ₂ O ₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K aplicada à reação de hidrogenação de CO ₂	123
Tabela 40 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais de Cu/Zn (Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75).....	137
Tabela 41 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais nos materiais de Cu/Zn.....	140

Tabela 42 – Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) dos materiais em estudo.....	150
Tabela 43 – Eficiências faradaicas (%) à geração de produtos líquidos da $RRCO_2$ sobre o eletrodo de Cu ($Cu_{folha,policristalino}$) e sobre nanopartículas de Cu, Cu_{75}/Zn_{25} , Cu_{50}/Zn_{50} , Cu_{25}/Zn_{75} , Zn, $Cu_{50}/Zn_{45}/Al_5$, $Cu_{50}/Zn_{45}/Cr_5$, $Cu_{50}/Zn_{45}/Ga_5$, $Cu_{50}/Zn_{45}/Nb_5$ ou $Cu_{50}/Zn_{45}/Zr_5$, ancoradas em papel de carbono, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $KHCO_3$ saturada com CO_2 (pH = 6,8) a diferentes potenciais.	155
Tabela 44 – Eficiências faradaicas (%) dos produtos gasosos gerados na $RRCO_2$ sobre o eletrodo de Cu ($Cu_{folha,policristalino}$) e sobre nanopartículas de Cu, Cu_{75}/Zn_{25} , Cu_{50}/Zn_{50} ancoradas em papel de carbono, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $KHCO_3$ saturada com CO_2 (pH = 6,8) a diferentes potenciais.....	159

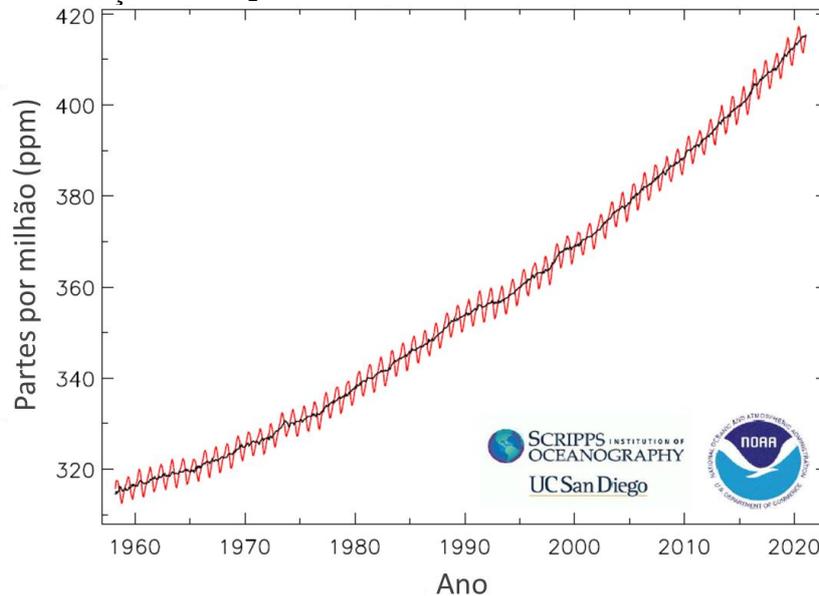
CAPÍTULO 1. *Introdução ao objeto de estudo*

Dois temas inter-relacionados que vêm sendo discutidos e consolidados nos últimos anos, tanto no meio acadêmico como no setor industrial, são a Sustentabilidade e a Química Verde. O documento "Química Verde no Brasil 2010-2030", disponível no sítio do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), é parte de uma ação do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI), que envolve a produção limpa de bens, reciclagem e química sustentável (MOTA; MONTEIRO, 2013). O cerne deste documento compreende: (i) as ações que deveriam envolver rotas termoquímicas e bioquímicas, que poderiam ser exploradas em biorrefinarias para o desenvolvimento de bioprocessos e bioprodutos, (ii) o uso de biocombustíveis e energias alternativas, (iii) a exploração de novas rotas para a álcoolquímica, oleoquímica e sucroquímica, que aproveita recursos naturais da flora e o dióxido de carbono (CO₂) como matérias-primas (MOTA; MONTEIRO, 2013; SOUSA-AGUIARA et al., 2014). A reciclagem de CO₂ como matéria-prima para a indústria química se insere no contexto não só de uma Química Verde, mas sobretudo de uma Química Sustentável, que visa prover o bem estar e as necessidades da população atual, sem afetar o bem estar e as necessidades das gerações futuras (MOTA et al., 2014).

O CO₂ é largamente produzido a partir da queima indiscriminada de combustíveis, principalmente os de origem fóssil, e de atividades industriais, como a produção de etanol por meio da fermentação da glicose. Neste processo, o consumo de uma molécula de glicose leva à formação de duas moléculas de etanol e duas moléculas de CO₂. No Brasil, por exemplo, onde o etanol é tradicionalmente produzido a partir de cana de açúcar em indústrias sucroalcooleiras, a quantidade de CO₂ gerada por ano neste processo é da mesma ordem de magnitude que aquela emitida anualmente por uma frota de ônibus urbanos a diesel em uma metrópole, como a cidade de São Paulo, que é de aproximadamente um milhão de toneladas por ano (VASCONCELOS, 2010). Embora as plantas absorvam parte deste CO₂ no processo de fotossíntese, em que na presença de luz solar e água elas utilizam este gás à produção de glicose e oxigênio, ele vem se acumulando na atmosfera. Segundo a Agência Oceânica e Atmosférica Americana (*National Oceanic and Atmospheric Administration – NOAA*), anteriormente à Revolução Industrial, a concentração atmosférica de CO₂ estava em torno de 280 ppm. Quando medidas contínuas se iniciaram no observatório Mauna Loa, em 1958, foi detectada uma concentração de aproximadamente 315 ppm e, desde então, os valores médios anuais

recrudesceram, atingindo o valor de 415 ppm em janeiro de 2021, conforme o gráfico ilustrado na Figura 1 (NOAA, 2021).

Figura 1: Concentração de CO₂ na atmosfera entre os anos de 1958 e 2021.



Fonte: Adaptação de (NOAA, 2021).

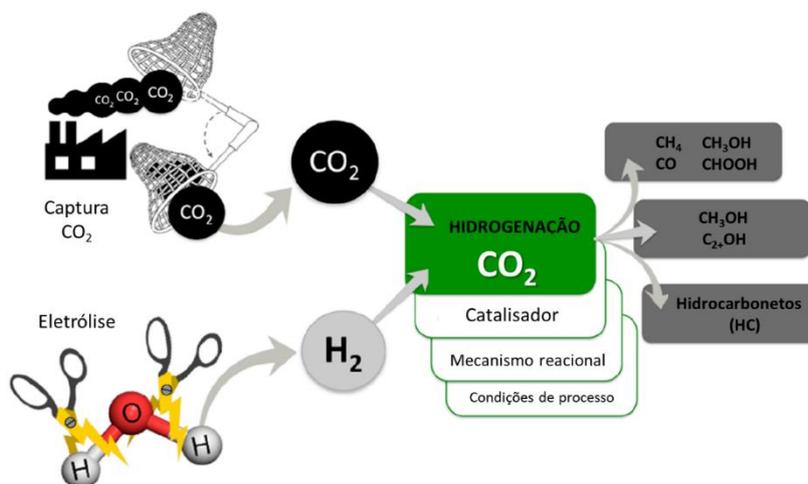
Com o excesso de CO₂ na atmosfera há maior retenção de calor do sol, conseqüentemente o efeito estufa é intensificado e a temperatura média da Terra tende a subir. Segundo especialistas da Organização das Nações Unidas (ONU), em relação às condições atuais, a temperatura mundial se elevará 1,5 °C até 2040, o primeiro dos tetos fixados pelo Acordo de Paris, salvo mudanças urgentes. Dentre as medidas que permitiriam uma elevação da temperatura abaixo de 1,5 °C dentro do período considerado, a *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* destaca a extração do CO₂ em excesso na atmosfera. Inúmeros impactos climáticos são ocasionados pelo aquecimento global, tais como a elevação do nível do mar, a ocorrência de tempestades anômalas e o surgimento descontrolado de pragas (BUSHUYEV et al., 2018). Além desses, os cientistas da *NOAA* destacam uma notória redução nos valores de pH do oceano devido à ocorrência frequente de chuva ácida, o que tem prejudicado de maneira significativa as espécies marinhas (NOAA, 2021).

Considerando o CO₂ como uma fonte abundante de carbono, uma possibilidade para contribuir com a redução dos seus níveis na atmosfera e mitigar os efeitos negativos do seu acúmulo é empregar este gás abundante e de baixo custo como matéria-prima para a síntese de produtos de interesse industrial, tais como álcoois e outros combustíveis que

possam substituir parte dos insumos de origem fóssil (LI et al., 2018; SEMPUGA; YAO, 2017; ZHAO et al., 2021). Atualmente, o uso do CO₂ como insumo é limitado a poucos processos, como, por exemplo, a síntese de ureia e seus derivados, ácido salicílico e carbonatos (WANG et al., 2011; ZHONG et al., 2020). Esta limitação está relacionada, principalmente, à estabilidade termodinâmica do CO₂. Desse modo, substâncias altamente energéticas ou processos eletro-redutivos, por exemplo, são necessários para transformá-lo em outros produtos químicos (NIE et al., 2019; TAKHT RAVANCHI; SAHEBDELFAR, 2021; XU et al., 2020a).

O hidrogênio é altamente energético e pode ser empregado em reações com o CO₂. Nesse caso, tem-se as reações de hidrogenação do dióxido de carbono, que podem resultar na formação de monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), metanol (CH₃OH), hidrocarbonetos (HC), álcoois com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊OH), dimetil éter (CH₃OCH₃), ácido fórmico (CH₂OOH), etc. (ÁLVAREZ et al., 2017; WANG et al., 2011), como exemplificado na Figura 2. A distribuição destes produtos é fortemente dependente (i) da natureza (CENTI; PERATHONER, 2009; DEWULF; JIN; BARD, 1989) e estrutura superficial (YANO et al., 2002) dos catalisadores aplicados, (ii) do suporte catalítico (INOUE; IIZUKA; TANABE, 1989) e de promotores (CENTI; PERATHONER, 2009), (iii) do ambiente químico (DUBÉ; BRISARD, 2005; KORTLEVER et al., 2013), (iv) das condições de reação, tais como: temperatura (HORI et al., 1986), pressão (HARA; KUDO; SAKATA, 1995) e composição da corrente de alimentação (STUDT et al., 2015), entre outros fatores.

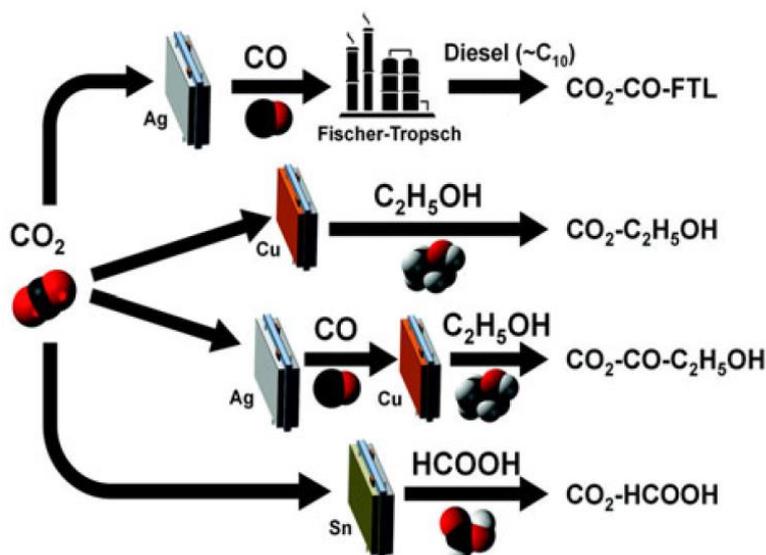
Figura 2: Alguns produtos que podem ser obtidos a partir da reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: Adaptação de (ÁLVAREZ et al., 2017).

A conversão eletroquímica do CO_2 , via reação de redução (RRCO_2), é outra metodologia de aproveitamento do dióxido de carbono que merece destaque (RESASCO; BELL, 2020), visto que uma ampla variedade de produtos químicos com valor agregado também pode ser obtida, tais como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), etileno (C_2H_4), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), etc. (LEE et al., 2020; SONG et al., 2019), sendo alguns destes exemplificados na Figura 3. A energia necessária à redução do CO_2 pode ser obtida por fontes renováveis, como solar ou eólica, o que oferece um meio sustentável de armazenamento energético (NGUYEN et al., 2020). Na RRCO_2 a formação de diferentes produtos é fortemente influenciada por fatores tais como o pH do meio, a natureza química e física do catalisador, a composição do eletrólito e a concentração das espécies que o compõem, a geometria e a hidrodinâmica da célula eletroquímica, a composição da membrana, o fluxo de CO_2 , a temperatura e a pressão (BIRDJA et al., 2019; NITOPI et al., 2019; YAN et al., 2021).

Figura 3: Esquema ilustrativo de diferentes vias do processo de redução eletroquímica de CO_2 para sintetizar produtos líquidos: (1) Combustível diesel a partir da produção eletroquímica de CO seguida da síntese de Fischer-Tropsch (FT) ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{FT}$ diesel); (2) Etanol em uma única etapa eletroquímica ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); (3) Etanol em etapas eletroquímicas sequenciais ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$); (4) Ácido fórmico em uma única etapa eletroquímica ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$).



Fonte: Adaptação de (LEE et al., 2020).

Tendo em vista as vias de utilização do dióxido de carbono brevemente elucidadas nos dois parágrafos anteriores, o presente projeto de doutorado, de forma geral, objetiva abordar o aproveitamento desse gás para a produção de metanol e compostos C_{2+} , aplicando catalisadores à base de cobre e/ou ferro, através da catálise em fase gasosa e eletrocatalise. Desse modo, esta tese foi seccionada nos capítulos seguintes em que serão apresentados os seguintes conteúdos:

- **CAPÍTULO 2. *Estudo da reação de hidrogenação de CO_2 aplicando-se catalisadores à base de Cu e Fe:*** Aborda o estudo da reação de hidrogenação de CO_2 , via catálise heterogênea em fase gasosa, para a síntese de metanol, aplicando-se materiais à base de Cu, ou de hidrocarbonetos, aplicando-se o material à base de Fe. Objetivando-se determinar o material com melhor desempenho, em termos de atividade e seletividade à síntese de metanol, para os materiais à base de Cu, realizaram-se os estudos: (i) da influência do teor mássico de nióbio como promotor do material de Cu/Zn ($Cu_{50}Zn_{50-x}Nb_x$, $X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10$ ou 15); (ii) da metodologia de síntese do material de Cu/Zn/Nb com o teor mássico de Nb que apresentou o melhor desempenho na etapa (i) (metodologias de síntese exploradas: co-precipitação, deposição-precipitação, impregnação por via úmida, impregnação por via seca); (iii) da natureza química do promotor, avaliando-se o desempenho do catalisador de Cu/Zn promovido por Al, Cr, Ga, Nb ou Zr, sintetizados por co-precipitação (metodologia que levou à síntese do Cu/Zn/Nb com melhor performance para a produção de metanol a partir da reação de hidrogenação do CO_2). Estudou-se também o desempenho catalítico do Fe-Cu-Al-K na reação de hidrogenação do CO_2 , avaliando-se o efeito da condição de pré-tratamento de redução e da temperatura na distribuição dos produtos. Após esses estudos, selecionou-se o material à base de Cu que apresentou a melhor performance à síntese de metanol para ser combinado com o material à base de Fe.

- **CAPÍTULO 3. *Síntese de álcoois $C_{2+}OH$ a partir da reação de hidrogenação de CO_2 aplicando-se misturas físicas ou sobreposição de leitos dos catalisadores de Cu/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K:*** Após o estudo de cada um dos materiais, verificou-se que o Fe-Cu-Al-K e o Cu/Zn/Nb são materiais que apresentam bons desempenhos para a propagação da cadeia carbônica e formação do grupamento hidroxila, levando à síntese de hidrocarbonetos C_{2+} e metanol, respectivamente, a partir da hidrogenação de CO_2 . Nesta segunda etapa do trabalho, objetivou-se estudar a mistura física destes materiais, tendo-se em vista a possível complementação de suas funções para a obtenção de álcoois $C_{2+}OH$. Realizou-se o planejamento experimental por um procedimento estatístico de

otimização quimiométrica das condições reacionais referentes à síntese de $C_{2+}OH$, sendo definidas como variáveis independentes: proporção mássica dos materiais na mistura física, temperatura reacional e pressão, e como variável dependente a seletividade a $C_{2+}OH$. Para esse estudo, utilizou-se o software livre Chemoface versão 1.6.1. Avaliou-se também o impacto da configuração do sistema: mistura física vs. sobreposição dos leitos dos materiais com funções complementares, em termos de atividade e seletividade a $C_{2+}OH$. Diferentes técnicas de caracterização foram exploradas para correlacionar as propriedades dos catalisadores com seus respectivos desempenhos na reação de hidrogenação do CO_2 para a síntese de $C_{2+}OH$.

- CAPÍTULO 4. *Avaliação do desempenho de catalisadores à base de Cu e Zn aplicados à reação de redução de CO_2* : Com vistas a estudar o aproveitamento de CO_2 via eletrocatalise, foram inclusas neste trabalho investigações em fase líquida, além das que foram desenvolvidas em fase gasosa. Dessa forma, estudou-se a reação de redução de CO_2 ($RRCO_2$) sobre materiais à base de Cu e Cu/Zn. Estudos em fase gasosa e em fase líquida são complementares e podem esclarecer o impacto de ambientes químicos distintos na formação de produtos da reação de hidrogenação/redução de CO_2 . Essa parte do trabalho foi desenvolvida em colaboração com o grupo de pesquisa do Prof. Dr. Marc Koper, na Universidade de Leiden, na Holanda (processo BEPE FAPESP 2018/24339-0). Além disso, essa parte contempla alguns dos objetivos do projeto de Jovem Pesquisador intitulado: “*Múltiplas estratégias para converter o CO_2 a moléculas plataforma e produtos químicos de valor agregado: investigações via catálise e eletrocatalise*” (processo FAPESP 2017/08420-0), coordenado pela Profa. Dr.^a Janaina Fernandes Gomes, em que a aluna é participante da equipe científica responsável pelo desenvolvimento do trabalho.

- CAPÍTULO 5. *Conclusões*: Neste capítulo são apresentadas as conclusões finais dos estudos com uma reflexão acerca dos objetivos iniciais do trabalho.

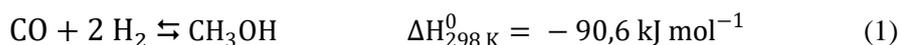
- CAPÍTULO 6. *Perspectivas para trabalhos futuros*: São pontuadas as questões que permanecem em aberto e as possíveis estratégias para investigá-las em futuros estudos.

- CAPÍTULO 7. *Referências bibliográficas*: São listadas as referências bibliográficas citadas ao longo deste trabalho, de modo que o leitor possa localizar e consultar a mesma fonte.

CAPÍTULO 2. *Estudo da reação de hidrogenação de CO₂ aplicando-se catalisadores à base de Cu e Fe*

2.1. Estado da arte

Considerando os produtos que podem ser obtidos a partir da reação de hidrogenação do CO₂, a síntese de metanol desperta grande interesse, visto que este composto é largamente empregado como matéria-prima em indústrias químicas e petroquímicas, além de ser usado como combustível (WANG et al., 2019a; ZHONG et al., 2020). Embora haja uma rota bem estabelecida para a fabricação de metanol a partir do gás de síntese (CO + H₂) (Equação 1), o uso de CO₂ como matéria-prima para a geração de metanol (Equação 2) ainda é pouco explorado e isso se deve, em parte, à necessidade de processar esta reação sob alta pressão (0,3-3 MPa), empregando-se materiais mais complexos, para atingir conversões apreciáveis (WANG et al., 2017b).

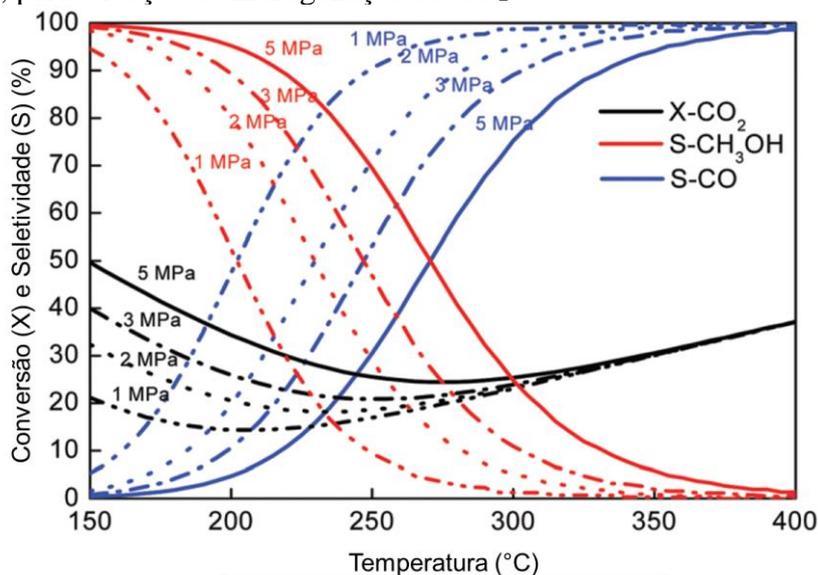


Atualmente, o metanol é produzido em plantas industriais utilizando-se catalisadores à base de Cu-Zn e gás de síntese como matéria prima, em reatores operando em pressões em torno de 5-10 MPa e temperaturas entre 220 e 300 °C (MOTA et al., 2013; ZHONG et al., 2020). De acordo com a literatura (GRABOW; MAVRIKAKIS, 2011; MOTA et al., 2014), o CO₂ é um importante intermediário desta reação, sendo o responsável por 2/3 de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese (Equação 1). A formação de CO₂ no ambiente reacional se explica por uma série de processos catalíticos consecutivos. Em um possível caminho de reação, o hidrogênio reage com o oxigênio adsorvido nos sítios metálicos ou presente na estrutura do catalisador formando água que, por sua vez, reage com CO via reação de deslocamento gás-água (do inglês, *water-gas shift reaction*), levando à formação de CO₂ e H₂ (Equação 3). Então, o CO₂ formado pode ser hidrogenado a metanol. Esses resultados indicam a possibilidade de síntese de metanol utilizando CO₂ como matéria-prima.



Comparada à produção comercial de metanol via gás de síntese (Equação 1), a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ requer uma quantidade extra de hidrogênio, uma vez que o H₂ também é necessário para remover um átomo de oxigênio do CO₂ através da formação de água como subproduto (Equação 2) (ZHONG et al., 2020). Além disso, a termodinâmica para a produção de metanol a partir de CO₂ não é tão favorável como aquela a partir de CO, portanto, considerando-se o processo em uma única etapa, o rendimento a metanol é menor utilizando-se o CO₂ (ZHONG et al., 2020). A síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂ é uma reação exotérmica e com uma diminuição do número de moléculas (Equação 2), então, de acordo com o princípio de Le Chatelier, condições reacionais como baixas temperaturas e elevadas pressões favorecem o deslocamento do equilíbrio para a formação do metanol. Entretanto, considerando-se a natureza quimicamente inerte do CO₂ e a taxa de reação, uma temperatura de reação superior a 240 °C, que favorece a ativação de CO₂ e a formação de metanol, é usualmente adotada (WANG et al., 2011). A reação reversa a de deslocamento gás-água (do inglês, *reverse water-gas shift reaction, RWGS*) ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{298\text{K}}^0 = + 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$), compete com aquela de formação do metanol, reduzindo o rendimento à formação deste álcool (Figura 4).

Figura 4: Valores da conversão de equilíbrio (curvas em preto) e de seletividade a metanol (curvas em vermelho) ou a CO (curvas em azul), em diferentes pressões e temperaturas, para a reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: Adaptação de (ZHONG et al., 2020).

Para viabilizar a produção de metanol a partir da reação catalítica de hidrogenação de CO₂, é necessário o desenvolvimento de materiais mais eficientes em termos de rendimento e seletividade a este álcool. Sob condições reacionais, algumas limitações como a baixa estabilidade destes materiais e, conseqüentemente, a sinterização de partículas metálicas que compõem a fase ativa de catalisadores, representam obstáculos a serem superados. Algumas estratégias que vem sendo adotadas com o intuito de superar estas limitações envolvem modificações da composição química do catalisador por meio da variação da natureza química do suporte, do teor metálico da fase ativa e da adição de promotores (CAI et al., 2015; WITOON et al., 2016c). A Tabela 1 reúne alguns trabalhos reportados anteriormente na literatura, em que a modificação de materiais à base de cobre foi explorada com o intuito de viabilizar a síntese de metanol a partir da hidrogenação do CO₂. Nota-se que as condições de trabalho compreenderam temperaturas entre 200 °C e 240 °C e pressões de 1 MPa a 5 MPa. Os materiais de cobre apresentaram conversão de CO₂ de 2,0% a 23% e a seletividade a CH₃OH de 34,0% a 85,0%.

Tabela 1 – Alguns trabalhos que reportam o uso de catalisadores à base de Cu para a síntese de metanol a partir de CO₂ e H₂.

<i>Catalisador</i>	<i>Condições de operação</i>	<i>Conversão de CO₂</i>	<i>Seletividade a CH₃OH</i>	<i>Referência</i>
Cu-ZnO-ZrO₂	T = 250 °C P = 3 MPa	23,0%	34,0%	(MARCOS et al., 2020)
Cu/AlCeO	T = 200 °C P = 3 MPa	2,9%	85,0%	(LI; GUO; ISHIHARA, 2020)
Cu₁La_{0,2}/SBA-15	T = 240 °C P = 3 MPa	6,0%	80,0%	(CHEN et al., 2019)
CuO-ZnO-ZrO₂- óxido de grafeno	T = 200 °C P = 2 MPa	4,0%	75,9%	(WITOON et al., 2018)
Ag/CuO-ZrO₂	T = 230 °C P = 1 MPa	2,0%	55,0%	(TADA et al., 2017)
Cu/Zn/Al/Zr	T = 230 °C P = 5 MPa	17,3%	62,1%	(DONG et al., 2017)
CuO-ZnO-ZrO₂- SiO₂	T = 200 °C P = 2 MPa	3,0%	70,0%	(PHONGAMWONG et al., 2017)
Cu-ZrO₂	T = 240 °C P = 2 MPa	2,7%	78,8%	(WITOON et al., 2016c)
Cu/ZnO/Al₂O₃	T = 240 °C P = 3 MPa	16,2%	63,8%	(LEI; HOU; XIE, 2016)

Os suportes têm a função primária de sustentar mecanicamente a fase ativa de catalisadores. Mas, dependendo de sua natureza química, eles também podem contribuir para o aumento da área específica, porosidade, acidez ou basicidade dos sistemas

catalíticos. Como visto na Tabela 1, os óxidos de Zn, Zr e Al destacam-se como suportes de materiais aplicados em estudos sobre reações de hidrogenação de CO₂. Em geral, o ZnO promove o aumento da dispersão e da estabilidade da fase contendo cobre, impedindo, assim, a aglomeração e a sinterização de partículas da fase ativa (BAHRUJI et al., 2016; WITTOON et al., 2016a). A zircônia apresenta baixa concentração de sítios ácidos e elevada estabilidade térmica. Materiais de cobre suportados em zircônia exibem uma forte interação entre o metal e o suporte. Witoon et al. (2016) avaliaram o efeito da fase cristalina da zircônia em catalisadores de Cu/ZrO₂ empregados na produção de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ (WITTOON et al., 2016a). Os autores observaram que a produtividade de metanol aumentou com o aumento da área metálica de cobre que, por sua vez, é influenciada pelo tipo de fase de zircônia. Neste estudo, o aumento da área metálica de cobre seguiu a ordem: Cu/ZrO_{2(MONOCLÍNICA)} < Cu/ZrO_{2(TETRAGONAL)} < Cu/ZrO_{2(AMORFA)}.

Promotores são compostos químicos que podem estar presentes na formulação de catalisadores em teores mássicos que variam de 1% a 20% (KANGVANSURA et al., 2016; MEDINA et al., 2017; RODEMERCK et al., 2013; VISCONTI et al., 2017; ZHANG; ZHANG; CHEN, 2012). A finalidade destes compostos químicos é melhorar o desempenho catalítico dos materiais, aumentar o rendimento aos produtos desejados e muitas vezes atuar como promotores eletrônicos ou estruturais (NIE et al., 2019; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). Os promotores estruturais afetam a formação e a estabilização da fase ativa do catalisador, ocasionando uma melhor dispersão desta fase sobre o suporte, o que pode levar a maiores taxas de conversão (NIE et al., 2019; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). Por outro lado, os promotores eletrônicos podem doar ou retirar elétrons, modificando a densidade eletrônica próximo à banda de valência do catalisador, resultando, conseqüentemente, em uma alteração do sítio ativo. Geralmente, os promotores eletrônicos não apenas aumentam os níveis de conversão, mas também alteram a seletividade aos produtos (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014).

Dentre os elementos químicos que podem ser aplicados como promotores de catalisadores, no trabalho de revisão de Lopes et al. (2015) os autores mostraram que os óxidos de nióbio podem aumentar acentuadamente a atividade catalítica e prolongam a vida do catalisador quando adicionado em pequenas quantidades ao material (LOPES et al., 2015). A exemplo, no trabalho de Zabidi, Tasfy e Shaharun (2016) estudou-se o efeito do Nb como promotor em um catalisador de Cu/ZnO/SBA-15 aplicado à hidrogenação de CO₂ a metanol (ZABIDI; TASFY; SHAHARUN, 2016). A análise morfológica

sugeriu que o Nb (1% em massa) atua como um promotor estrutural. O Nb aumentou a dispersão, a área metálica de Cu e favoreceu a redutibilidade do material, o que, conseqüentemente, melhorou a atividade catalítica em termos de conversão de CO₂ e produção de metanol. Nesse sentido, parece ser uma estratégia interessante avaliar a influência do teor de Nb₂O₅ como promotor de catalisadores à base de Cu/Zn, em termos de atividade e seletividade a metanol, na reação de hidrogenação de CO₂.

Características físico-químicas, como propriedades estruturais, texturais e superficiais, dos catalisadores podem ser modificadas com o método de síntese adotado, de tal forma que o desempenho catalítico também se altera (ASHOK; ANG; KAWI, 2017; CAI et al., 2015; CRUZ et al., 2019). Os catalisadores à base de Cu aplicados à reação de hidrogenação de CO₂ são majoritariamente sintetizados por co-precipitação (DE JONG, 2009; ZHONG et al., 2020). Esse processo pode ser descrito como a precipitação de hidroxicarbonatos ou hidróxidos metálicos ao misturar uma solução do precursor metálico com uma solução contendo um agente precipitante (DE JONG, 2009). As propriedades estruturais e catalíticas do material final são altamente influenciadas pelas condições de precipitação, como pH e temperatura (ÁLVAREZ et al., 2017).

No trabalho de Liu et al. (2001), catalisadores de Cu/ZrO₂ foram sintetizados com diferentes composições e por diferentes métodos (deposição-precipitação, co-precipitação e impregnação) e aplicados na reação de hidrogenação de CO₂ a metanol (LIU et al., 2001). O material sintetizado por deposição-precipitação apresentou maior área específica, distribuição mais uniforme de tamanho de partícula e partículas menores, além de uma maior atividade catalítica, em comparação aos materiais preparados por co-precipitação e impregnação. Bonura et al. (2014) sintetizou catalisadores de Cu-Zn-Zr para hidrogenação de CO₂ a metanol a partir de três métodos: co-precipitação com bicarbonato de sódio, complexação com ácido cítrico e co-precipitação via gel oxalato (BONURA et al., 2014). Sugeriu-se que o comportamento catalítico não depende exclusivamente da disponibilidade de óxidos superficiais ou sítios metálicos, mas também de uma interação adequada entre o metal e o óxido. Dentre os materiais investigados, o catalisador sintetizado por co-precipitação via gel oxalato apresentou atividade superior como resultado da maior área específica, maior área metálica de Cu e menores diâmetros de partícula. Desse modo, destaca-se a relevância em também avaliar o impacto de diferentes métodos de síntese na atividade catalítica e na seletividade a metanol de materiais aplicados à reação de hidrogenação de CO₂.

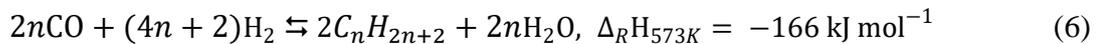
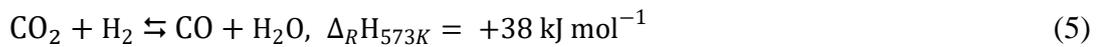
Outros estudos reportados na literatura estão focados na inclusão de óxidos de Al, Zr, Ga e Cr como promotores em catalisadores de Cu/ZnO (CAI et al., 2015; JINGFA et al., 1996; LIU et al., 2003; WITOON et al., 2016a; YANG et al., 2006). O Al₂O₃ apresenta características de espaçador ou promotor textural. Em catalisadores formados por óxidos mistos de cobre e zinco, o Al₂O₃ estabiliza e facilita a dispersão da estrutura de Cu/ZnO. Além disso, sob condições reacionais favoráveis à síntese do metanol, a formação de aluminato de zinco em altas temperaturas ajuda a minimizar a aglomeração de partículas que compõem a fase ativa (SAITO et al., 1996; SCHUMANN et al., 2015). Complementarmente, em estudos sobre a influência de íons metálicos trivalentes (Al³⁺, Sc³⁺ e Cr³⁺) na estrutura superficial de catalisadores à base de cobre para a síntese de metanol, Chen et al. (CHEN et al., 1999) verificaram que eles são responsáveis por aumentar a área específica do material, o rendimento a metanol e a prolongar a vida útil do catalisador. No mesmo sentido, outros trabalhos mostram que a adição de ZrO₂ ou Ga₂O₃ também aumentam a área específica do material (JINGFA et al., 1996; MEDINA et al., 2017; WITOON et al., 2016a). Além disso, uma vez que o ZrO₂ possui uma superfície predominantemente básica, ele favorece a adsorção do CO₂ (GANESH, 2014; JADHAV et al., 2014; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014; WANG et al., 2011).

Portanto, de acordo com o que foi apresentado, a adição de promotores a catalisadores à base de cobre resulta em ajustes das propriedades dos materiais, que podem levar a melhores desempenhos para a produção de metanol a partir de CO₂ e H₂, o que justifica a continuidade destes estudos. Desse modo, a investigação da influência (i) do teor de Nb nos materiais de Cu/Zn, (ii) da metodologia de síntese dos materiais de Cu/Zn/Nb e (iii) da natureza química do promotor, comparando-se o desempenho catalítico dos materiais: Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr, na reação de hidrogenação do CO₂ é de suma importância para compreender melhor as propriedades dos materiais promovidos e, conseqüentemente, seus respectivos desempenhos catalíticos.

Além da aplicação dos materiais à base de cobre para a síntese de metanol nas reações de hidrogenação de CO₂, outra abordagem de aproveitamento deste gás, utilizando-se catalisadores à base de ferro, vem sendo comumente relatada na literatura (LI et al., 2018). Neste caso, a conversão de CO₂ pela reação de hidrogenação pode levar à formação de CH₄ e hidrocarbonetos de cadeia longa (C₂₊), como parafinas e olefinas (YANG et al., 2021). A síntese de hidrocarbonetos C₂₊ é de grande importância, visto que esses compostos possuem densidade energética elevada, podendo ser diretamente usados

como combustíveis ou como insumos químicos para uma ampla gama de aplicações (NIE et al., 2019). A utilização de CO como fonte de carbono para a síntese de hidrocarbonetos pela síntese de Fischer-Tropsch (FT) é amplamente difundida, entretanto diversos trabalhos prosseguem com estudos para otimizar a atividade e a estabilidade de catalisadores aplicados nessa reação e para compreender melhor a relação desempenho catalítico/propriedades físico-químicas dos materiais (CHAE et al., 2020).

A substituição do CO pelo CO₂ na síntese de hidrocarbonetos C₂₊ surge como um grande desafio, dada a natureza inerte dessa molécula química e a tendência à reação de metanação do CO₂. De acordo com a literatura, a quantidade relativamente pequena de espécies adsorvidas de CO₂ em comparação com o H* dissociado na superfície dos catalisadores de FT leva a uma baixa razão C/H, favorecendo a rápida hidrogenação de intermediários adsorvidos na superfície, com consequente formação de CH₄, evitando-se, assim, o crescimento da cadeia carbônica (LI et al., 2018; YANG et al., 2021). A hidrogenação do CO₂ a hidrocarbonetos pode ocorrer por via direta ou indireta: (i) a via direta compreende a conversão do CO₂ em hidrocarbonetos, conforme a Equação 4; (ii) a via indireta passa, primeiramente, pela reação reversa a de deslocamento gás água (Equação 5), seguida da síntese de Fischer-Tropsch (Equação 6) (LI et al., 2018). Outra via indireta que também pode ser considerada compreende o mecanismo intermediado pela formação do metanol, em que um catalisador à base de Cu/Zn é empregado para hidrogenar diretamente o CO₂ a metanol que será posteriormente convertido a hidrocarbonetos C₂₊ usando zeólitas (FUJIWARA et al., 2015).



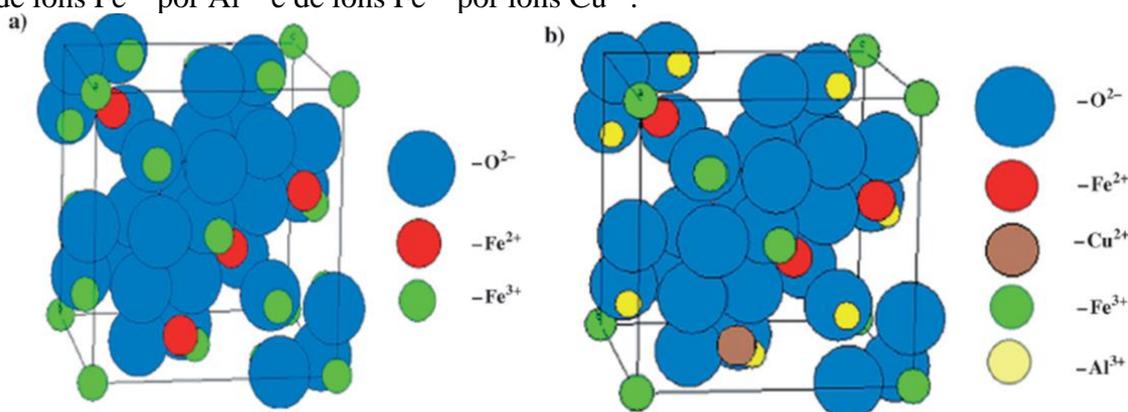
De acordo com o que vem sendo reportado na literatura, os catalisadores multicomponentes à base de ferro apresentam bom desempenho para converter o CO₂ a hidrocarbonetos nas reações de hidrogenação (NIE et al., 2019; YANG et al., 2021). No trabalho de Nie et al. (2017) realizou-se um estudo teórico, por meio de cálculos envolvendo a teoria do funcional da densidade, sobre o mecanismo de acoplamento C-C em catalisadores bimetálicos de Fe-Cu aplicados à hidrogenação de CO₂ (NIE et al., 2017). Verificou-se que a combinação desses metais aumenta a conversão de CO₂ pela

redução da barreira energética da reação e leva preferencialmente à formação de C_2H_4 , ao passo que sobre o Fe monometálico tem-se a formação energeticamente favorável e majoritária de metano (NIE et al., 2017; WANG et al., 2018b).

Estudos experimentais reportaram que a adição de cobre a óxidos de ferro facilita a dispersão de espécies ativas e a redução de Fe_2O_3 a Fe^0 (LI et al., 2002; PRASAD et al., 2008). A inclusão de outros componentes, tais como K e Al, nos catalisadores à base de Fe também tem sido estudada. O potássio aumenta a dispersão da fase ativa e a basicidade superficial do material, facilitando a adsorção do CO_2 (GUO et al., 2015). Além disso, ele doa elétrons ao orbital d livre do ferro (LI et al., 2002; PRASAD et al., 2008) e desfavorece a adsorção de H_2 , minimizando assim a metanação (YAN et al., 2000). O Al, por sua vez, aumenta a conversão do CO_2 e a seletividade a hidrocarbonetos C_{2+} , afeta a formação e a estabilização da fase ativa e também leva a um aumento da área específica (PRASAD et al., 2008; YAN et al., 2000).

No trabalho de Landau, Vidruk e Herskowitz (2014) estudou-se a hidrogenação de CO_2 a hidrocarbonetos de cadeia carbônica longa (C_{5+}) sobre materiais à base de Fe (LANDAU; VIDRUK; HERSKOWITZ, 2014). Verificou-se que o material K/Fe-Cu-Al-O, caracterizado pela formação de espinélios, apresentou um desempenho catalítico, em termos de atividade e seletividade aos produtos desejados (C_{5+}), muito superior aos de outros materiais à base de Fe, em que não houve a formação de espinélio. Nos espinélios de Fe-Al-Cu-O ocorre a substituição parcial de íons Fe^{3+} por íons Al^{3+} e de íons Fe^{2+} por íons Cu^{2+} , conforme o esquema ilustrado na Figura 5 (LANDAU; VIDRUK; HERSKOWITZ, 2014). Sabe-se que a formação de espinélios leva a um aumento da área específica dos óxidos precursores precipitados e à inibição da sinterização de partículas da fase ativa durante os processos de tratamento térmico e ativação do material (LI et al., 2001). Isso pode explicar o desempenho destes materiais na hidrogenação de CO_2 (LANDAU; VIDRUK; HERSKOWITZ, 2014). A formação dessa estrutura no material K/Fe-Cu-Al-O, sintetizado via co-precipitação, foi evidenciada por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. As imagens revelaram a formação de nanopartículas de hematita (Fe_2O_3) relativamente grandes embebidas em uma matriz do espinélio de Fe-Cu-Al. Esse material também foi caracterizado por difratometria de raios X. Na análise destes resultados, não foram identificadas fases cristalinas de óxidos de Cu e Al (LANDAU; VIDRUK; HERSKOWITZ, 2014).

Figura 5: Células unitárias do espinélio de Fe_2O_3 : a) antes e b) após a substituição parcial de íons Fe^{3+} por Al^{3+} e de íons Fe^{2+} por íons Cu^{2+} .



Fonte: Adaptação de (LANDAU; VIDRUK; HERSKOWITZ, 2014).

Em um outro trabalho, Amoyal et al. (2107) estabeleceram o papel das diferentes fases de Fe, incluindo uma de espinélio, em um catalisador à base de óxidos de Fe e Al aplicado à hidrogenação de CO_2 , bem como o efeito do K como promotor dessas fases (AMOYAL et al., 2017). A principal função da fase espinélio Fe-Al-O é catalisar a reação reversa à de deslocamento gás-água para produzir CO, que reage posteriormente na síntese de FT, que, por sua vez, é catalisada por uma fase de carbeto de ferro (AMOYAL et al., 2017). Uma quantidade ótima de potássio aumentou significativamente a atividade catalítica do espinélio de Fe-Al-O na reação reversa à de deslocamento gás-água, fato que pode estar associado à ação redutora do K, que levou à maior formação de vacâncias de oxigênio na superfície do material. Como promotor da fase de carbeto de ferro, o K principalmente inibiu a metanação e aumentou a atividade catalítica na síntese de FT (AMOYAL et al., 2017). De acordo com a discussão acima, a formação de espinélios de Fe-Al-O promovidos com potássio parece ser interessante para a síntese de hidrocarbonetos C_{2+} .

Outros trabalhos que exploraram a modificação de catalisadores FT em reações de hidrogenação do CO_2 estão resumidamente descritos na Tabela 2. Verifica-se que as condições de trabalho envolveram temperaturas de 265 °C até 400 °C e pressões entre 1,1 MPa e 3 MPa. Nestes trabalhos, a conversão de CO_2 variou de 15,6% a 69,6% e a seletividade a compostos C_{2+} oscilou de 54% a 79,4%. Destaca-se que o material de Fe-K/ Al_2O_3 apresentou 69,6% de conversão de CO_2 e 79,4% de seletividade a hidrocarbonetos com dois ou mais átomos de carbono. Entretanto, esse desempenho se deu em condições de temperatura e pressão relativamente severas (400 °C e 2 MPa).

Tabela 2 – Trabalhos que reportam o uso de catalisadores FT modificados para a hidrogenação do CO₂.

<i>Catalisador</i>	<i>Condições de operação</i>	<i>Conversão de CO₂</i>	<i>Seletividade</i>	<i>Referência</i>
Fe-Cu-K/γ-Al₂O₃	T = 300 °C P = 1,1 MPa	29,3%	C ₂₊ = 76% CO = 17% CH ₄ = 7%	(WANG et al., 2018b)
FeCu/K	T = 300 °C P = 2 MPa	41,0%	C ₂ -C ₅ = 86% CO = 9% CH ₄ = 4,8%	(BRADLEY et al., 2017)
FeK/Al₂O₃	T = 400 °C P = 3 MPa	46,5%	C ₂ -C ₇ = 54% CO = 18,9% CH ₄ = 27,2%	(XIE et al., 2017)
Fe-Cu-Al-K	T = 265 °C P = 1,27 MPa	15,6%	C ₂ -C ₅₊ = 67,3% CO = 22,8% CH ₄ = 9,9%	(YAN et al., 2000)
Fe-K/Al₂O₃	T = 400 °C P = 2 MPa	69,6%	C ₂ -C ₆₊ = 79,4% CO = 3,9% CH ₄ = 16,7%	(CHOI et al., 1996)

C₂-C_x: Hidrocarbonetos com dois ou mais átomos de carbono, incluindo pequenas quantidades de álcoois.

Considerando-se o que foi apresentado, os catalisadores multicomponentes à base de ferro apresentam um bom desempenho para a síntese de hidrocarbonetos C₂₊ a partir da hidrogenação de CO₂. Em particular, considerando-se a distribuição dos hidrocarbonetos C₂₊, o Fe-Cu-Al-K, explorado no trabalho de Yan et al. (2000) (Tabela 2), apresentou maior tendência à formação de parafinas frente a olefinas nas condições reacionais estudadas (YAN et al., 2000). Desse modo, deu-se continuidade à investigação deste material no presente trabalho, estudando-se os impactos de diferentes condições de pré-tratamento de redução no seu desempenho catalítico e a influência da temperatura na distribuição dos produtos.

2.2. Objetivos

Nesta primeira etapa do presente projeto de doutorado objetiva-se estudar a reação de hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores à base de cobre ou ferro visando à obtenção de metanol ou hidrocarbonetos C₂₊, respectivamente. Os materiais contendo Cu e Fe serão sintetizados, caracterizados por diferentes técnicas e aplicados individualmente à reação de hidrogenação de CO₂. Com base nestes estudos prospectivos, na segunda etapa do trabalho os catalisadores mais promissores serão combinados por mistura física ou

sobrepostos em leitos consecutivos e aplicados à reação de hidrogenação de CO₂, visando a produção de álcoois C₂₊.

Os objetivos específicos incluem:

- Avaliar a influência do Nb₂O₅ como promotor de catalisadores à base de Cu/Zn em termos de atividade e seletividade a metanol na reação de hidrogenação de CO₂. Em primeira instância, o catalisador será sintetizado através do método de co-precipitação, variando-se os teores mássicos do promotor. Em seguida, um catalisador com teor fixo de Nb, escolhido a partir dos resultados da primeira etapa, será sintetizado por três métodos adicionais: deposição-precipitação, impregnação por via úmida e impregnação por via seca. Após identificar a metodologia de síntese que resulta no material mais promissor à hidrogenação de CO₂ a metanol, esta técnica será empregada em um estudo sobre o impacto da natureza dos promotores nesta reação. Aqui, além do Nb₂O₅, Al₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃ e ZrO₂ também serão explorados.
- Aplicar o Fe-Cu-Al-K na reação de hidrogenação de CO₂, avaliando-se o efeito de diferentes condições de pré-tratamento de redução no seu desempenho catalítico e a influência da temperatura reacional na distribuição dos produtos.

2.3. Experimental

2.3.1. Síntese dos catalisadores

2.3.1.1. Síntese dos catalisadores à base de Cu com diferentes teores mássicos de Nb

Os catalisadores de Cu, Zn, Cu₅₀Zn₅₀ e Cu₅₀Zn_{50-x}Nb_x (X (%m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15) foram sintetizados pelo método de precipitação ou co-precipitação (WITTON et al., 2016c). Os sais utilizados como precursores dos metais Cu, Zn e Nb foram Cu(NO₃)₂.3H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O e NH₄[NbO(C₂O₄)₂(H₂O)₂].(H₂O)_n, respectivamente. Em um experimento típico, quantidades apropriadas dos sais precursores (os valores exatos são informados na Tabela 3) foram dissolvidas em 25 mL de água deionizada. A solução resultante foi gotejada vagarosamente em 500 mL de uma solução de NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹), mantida sob agitação constante e à temperatura fixa de 60 °C em um banho de glicerina. Manteve-se a mistura contendo os precursores metálicos em pH entre 7,0 e 8,0, gotejando-se uma solução de NaHCO₃ (1 mol L⁻¹). Após a adição completa da solução contendo os sais precursores, aguardou-se 4 h sob as

mesmas condições de pH = 7,0-8,0, temperatura de 60 °C e agitação constante para o envelhecimento do precipitado formado. Em seguida, o sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação (8000 rpm por 5 min) e, na sequência, foi submetido a cinco ciclos de lavagem com etanol e separação por centrifugação (também a 8000 rpm por 5 min), para purificação do material. Então, o sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 24 h, macerado, peneirado em peneira de abertura de 100 mesh (150 µm) e calcinado por 4 h sob vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético a 450 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Obtiveram-se assim os materiais de Cu, Zn, Cu₅₀Zn₅₀ e Cu₅₀Zn_{50-X}Nb_X (X (%m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15).

Tabela 3 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais Cu, Zn, Cu₅₀Zn₅₀ e Cu₅₀Zn_{50-X}Nb_X (X (%m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15).

<i>Material</i>	<i>Massas dos sais precursores (g)</i>		
	Nitrato de Cu	Nitrato de Zn	Oxalato amoniacal de Nb
Cu	3,8793	0	0
Zn	0	4,6420	0
Cu₅₀Zn₅₀	1,9397	2,3212	0
Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5}	1,9397	2,2051	0,0945
Cu₅₀Zn₄₅Nb₅	1,9397	2,0890	0,1889
Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5}	1,9397	1,9730	0,2834
Cu₅₀Zn₄₀Nb₁₀	1,9397	1,8569	0,3778
Cu₅₀Zn₃₅Nb₁₅	1,9397	1,6248	0,5668

Fonte: (Arquivo pessoal)

2.3.1.2. Síntese dos catalisadores com teor fixo de Nb por diferentes metodologias

Com as massas de sais precursores calculadas previamente, correspondentes ao teor de Nb escolhido (5% em massa), o catalisador de Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ foi sintetizado por deposição-precipitação, impregnação por via úmida e impregnação por via seca, partindo-se do Cu/Zn previamente sintetizado por co-precipitação, ou seja, variou-se apenas a forma de incorporação do Nb aos materiais. Os detalhes dos três métodos são descritos a seguir.

○ Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por deposição-precipitação (DP)

O catalisador de Cu/Zn foi disperso em 500 mL de solução de NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹) e o sal precursor de Nb foi dissolvido em 25 mL de água deionizada. A solução de Nb foi gotejada vagarosamente na suspensão com o catalisador de Cu/Zn, que se encontrava sob agitação constante, à 60 °C em banho de glicerina e pH controlado entre

7,0 e 8,0 com uma solução de NaHCO_3 (1 mol L^{-1}). Após 4 h de envelhecimento, o precipitado foi separado do sobrenadante por centrifugação (8000 rpm por 5 min) e submetido a dois ciclos de lavagem com etanol e centrifugação. Em seguida, foi seco em estufa, macerado, peneirado e calcinado, seguindo o procedimento descrito anteriormente.

○ Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por impregnação via úmida (IU)

O catalisador de Cu/Zn foi disperso em 25 mL de água deionizada e a massa de sal de Nb foi dissolvida em 5 mL de água. A solução de Nb foi gotejada na suspensão do material de Cu/Zn sob constante agitação em banho de glicerina a 60 °C. Após completa evaporação da água, o material foi seco em estufa, macerado, peneirado e calcinado sob as mesmas condições descritas anteriormente.

○ Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por impregnação via seca (IS)

Antes da impregnação, determinou-se o volume de água que o Cu/Zn é capaz de absorver por massa de catalisador, denominado capacidade de absorção do material (DE JONG, 2009). Então, a massa de sal de Nb foi dissolvida em um volume de água calculado a partir da massa de catalisador empregada na síntese. Gotejou-se a solução de Nb sobre o material de Cu/Zn, homogeneizando-o com uma espátula entre gotas consecutivas, e o sólido resultante foi seco em estufa a 80 °C por 24 h. Em seguida, foi macerado, peneirado e calcinado sob as condições já descritas para a metodologia de preparo via co-precipitação.

2.3.1.3. Síntese dos catalisadores de Cu/Zn promovidos por Al, Cr, Ga ou Zr

Os catalisadores de Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga e Cu/Zn/Zr foram sintetizados pelo método de co-precipitação (WITOON et al., 2016c). Os sais utilizados como precursores dos metais Cu, Zn, Al, Cr, Ga e Zr foram $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cl}_2\text{OZr} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, respectivamente. O teor mássico nominal de Al, Cr, Ga ou Zr nos catalisadores foi mantido fixo em 5% para que eventuais diferenças entre os desempenhos catalíticos dos materiais contendo esses promotores não sejam associadas a fatores quantitativos, mas sim à natureza química de cada um deles. Dessa forma, as massas dos reagentes empregados nas sínteses dos materiais foram calculadas considerando-se os teores mássicos nominais (%) de

Cu:Zn:X= 50:45:5 e encontram-se na Tabela 4. Os procedimentos de síntese destes materiais são os mesmos daqueles adotados para os materiais de Cu/Zn/Nb preparados por co-precipitação e descritos no item 2.3.1.1.

Tabela 4 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga e Cu/Zn/Zr.

<i>Material</i>	<i>Massas dos sais precursores (g)</i>					
	Nitrato de Cu	Nitrato de Zn	Nitrato de Al	Nitrato de Cr	Nitrato de Ga	Oxicloreto de zirconila
Cu/Zn/Al	1,9397	2,0890	0,7094	0	0	0
Cu/Zn/Cr	1,9397	2,0890	0	0,3887	0	0
Cu/Zn/Ga	1,9397	2,0890	0	0	0,2635	0
Cu/Zn/Zr	1,9397	2,0890	0	0	0	0,1775

Fonte: (Arquivo pessoal)

2.3.1.4. Síntese do catalisador de Fe-Cu-Al-K

A síntese do catalisador de Fe-Cu-Al-K envolveu duas etapas: a preparação do precursor de Fe-Cu-Al pelo método de co-precipitação e a posterior impregnação do potássio, como descrito no trabalho de Yan et al. (2000). Quantidades apropriadas dos sais $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (os valores exatos são informados na Tabela 5) foram dissolvidas em 500 mL de água deionizada. Manteve-se a solução contendo os sais precursores sob agitação, à temperatura ambiente. A precipitação ocorreu em pH = 7,0 gotejando-se, vagarosamente, uma solução 10% v/v de NH_4OH à solução contendo os sais precursores. Em seguida, aguardou-se 4 h sob as mesmas condições de pH = 7,0, temperatura ambiente e agitação constante para o envelhecimento do precipitado formado. Então, o sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação (8000 rpm por 5 min) e, na sequência, foi submetido a três ciclos de lavagem com água deionizada e centrifugação (também a 8000 rpm por 5 min) para purificação do material co-precipitado. O sólido resultante foi seco em estufa a 110 °C por 24 h. Posteriormente foi macerado, peneirado e realizou-se a impregnação incipiente com carbonato de potássio, seguida da secagem em estufa a 110 °C por 48 h. Na sequência, a amostra foi calcinada a 450 °C durante 5 h, com uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e sob vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético. As massas dos reagentes, empregadas nas sínteses dos materiais, foram calculadas considerando-se uma proporção mássica nominal de Fe:Cu:Al:K = 79,2:5,2:12,4:3,2 (YAN et al., 2000).

Tabela 5 – Massas dos sais precursores empregados na síntese do material Fe-Cu-Al-K.

<i>Material</i>	<i>Massas dos sais precursores (g)</i>			
	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	K ₂ CO ₃
Fe-Cu-Al-K	5,8445	0,2029	1,7635	0,0566

Fonte: (Arquivo pessoal)

A síntese de todos os materiais foi realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar (DEQ/UFSCar).

2.3.2. Caracterização dos catalisadores

2.3.2.1. Espectrometria por fluorescência de raios X (FRX)

O princípio físico da fluorescência de raios X (FRX) consiste na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada, como os raios X e os raios gama. Essas transições podem resultar na emissão de radiações X de energia característica, que permite a identificação da espécie atômica envolvida na transição e a medida da sua abundância. Em particular, nesse processo, a energia da radiação de fluorescência associa-se a um elemento químico, enquanto a sua intensidade relaciona-se à concentração deste elemento na amostra analisada, comparando-se o dado experimental com os de uma curva analítica (FERRETTI; TIRELLO, 2009).

A técnica de espectrometria por FRX foi empregada na determinação da composição química dos catalisadores em estudo, utilizando-se o equipamento *Energy Dispersive X-Ray Spectrometer*, modelo Ray Ny EDX-720, da Shimadzu, disposto no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar). Nas análises de FRX, utilizou-se cerca de 20 mg de cada amostra.

2.3.2.2. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X permite determinar as características cristalográficas de um material através dos efeitos de interferência causados pelo espalhamento de radiações eletromagnéticas de pequeno comprimento de onda, os chamados raios X. A amostra, sob a forma de pó, é submetida a um feixe monocromático

de raios X, que interage com os elétrons da rede cristalina do material, provocando várias difrações e interferências construtivas e destrutivas. Por meio desta análise, obtém-se um difratograma característico da amostra investigada. Comparando-se este difratograma com os de amostras padrão, disponíveis em bancos de dados, é possível avaliar as propriedades químicas e estruturais do material em questão (SMART; MOORE, 2012).

A fim de identificar a formação de fases cristalinas nos catalisadores sintetizados, os materiais foram investigados por difração de raios X (DRX), utilizando-se um difratômetro Rigaku Multiflex, disponível no DEQ/UFSCar. Nestas análises, empregou-se cerca de 200 mg de cada amostra, na forma de pó, e radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; 40 kV; 20 mA). O intervalo de ângulo 2θ investigado foi de 10° a 80° . A velocidade do goniômetro foi de 5° min^{-1} . Os resultados obtidos foram comparados com padrões do banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF) e com dados reportados previamente na literatura. O tamanho médio de cristalito (L_{hkl}) foi determinado usando a equação de Scherrer (Equação 7).

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (7)$$

onde:

K = Constante de Scherrer, assumindo 0,9 independentemente da morfologia ou índice de reflexão (HARGREAVES, 2016);

λ = Comprimento de onda da radiação de $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 \AA);

β = Largura à meia altura do pico de difração;

θ = Ângulo de Bragg do plano dividido por 2.

2.3.2.3. Fisissorção de N_2 : área específica (S_{BET})

A técnica de fisissorção de gases sobre sólidos é empregada em estudos das propriedades texturais de catalisadores, tais como área específica e distribuição de tamanho de poros (SCHMAL, 2011). A área específica (S_{BET}) dos catalisadores foi determinada por adsorção física (fisissorção) de N_2 sobre os materiais, a -196°C , aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938), que leva em consideração a adsorção em multicamadas. Obtiveram-se também as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 variando-se as pressões

relativas (P_0/P) no intervalo de 0 a 1. O volume e a distribuição do tamanho dos poros foram determinados pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951) a partir da isoterma completa de adsorção e dessorção. Os experimentos foram realizados no DEQ/UFSCar, utilizando-se um aparelho Micrometrics ASAP 2020. Analisaram-se amostras de aproximadamente 100 mg, que foram submetidas a um aquecimento prévio em 200 °C por 2 h para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos.

2.3.2.4. Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica é uma ferramenta importante na catálise heterogênea. As imagens por ela fornecidas permitem que o usuário avalie a forma do catalisador, o tamanho médio e a distribuição de tamanhos de partículas. Para obtenção das imagens, emprega-se um feixe de elétrons que interage com a amostra, alcançando assim elevado limite de resolução, além disso são gerados raios X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra (SCHMAL, 2011).

As análises de MEV foram realizadas no microscópio Philips modelo XL30 FEG, equipado com o detector de espectroscopia de raios x por dispersão em energia (do inglês, *energy dispersive x-ray detector – EDS*) da marca Bruker, modelo Xflash 6/60. As imagens de MET foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico por transmissão da marca FEI, modelo Tecnai G2F20, operado a 200 kV, o qual possui sistema de aquisição e detectores de imagens no modo varredura-transmissão, e é também equipado com o EDS. Para a obtenção das imagens de MEV e MET e a análise química por EDS foram exploradas pelo menos três regiões de cada amostra. Os equipamentos utilizados são pertencentes ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar. Nestas análises, empregou-se cerca de 50 mg de cada amostra.

2.3.2.5. Redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂)

A redução com hidrogênio a temperatura programada é uma técnica usada para quantificar o consumo de H₂ proveniente de uma vazão de gás, associado à redução de espécies presentes na amostra sob análise, à medida em que a amostra é submetida a um aumento de temperatura a uma taxa constante. Este processo pode ser aplicado a catalisadores contendo um ou mais óxidos redutíveis e os perfis de RTP-H₂ mostram o

consumo de H₂ em função da temperatura. Uma vez que os precursores da fase ativa dos catalisadores encontram-se, em sua grande maioria, sob a forma de óxidos, é possível identificar por esta análise a temperatura necessária à obtenção de partículas metálicas e avaliar as espécies redutíveis presentes na amostra bem como as interações entre o metal e o suporte.

Os experimentos de RTP-H₂ foram realizados no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE), na UFSCar, empregando-se um aparelho Micromeritics Autochem II 2920 Chemisorption Analyzer, ou no Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232 do Laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Engenharia Química (DEQ), na UFSCar, ambos equipados com detector de condutividade térmica. Em uma análise típica, cerca de 75 mg de amostra foram inicialmente pré-tratados até a temperatura de 450 °C sob vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂ durante 30 min. Posteriormente, a amostra foi resfriada sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente. A seguir, ela foi exposta a uma vazão de 10% H₂/N₂ de 30 mL min⁻¹, a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 800 °C para a obtenção dos termogramas.

A análise quantitativa dos resultados obtidos nas análises de RTP-H₂ permite calcular o grau de redução do material (α), que é definido como a razão entre o número de mols de metal que foram reduzidos e o número de mols de metal presentes na amostra (SCHMAL, 2011). de acordo com a Equação 8:

$$\alpha = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2(\text{teórico})}} * 100\% \quad (8)$$

n_{H_2} = Quantidade de H₂ consumido ao longo do ensaio de redução;

$n_{H_2(\text{teórico})}$ = Quantidade de H₂ estimada para a redução da fase metálica com base em sua proporção experimental no material.

A relação entre o número de mols de hidrogênio e o número de mols de metal que foram reduzidos foi determinada da seguinte forma:

- Para os catalisadores à base de cobre, considerou-se que todo o cobre se encontra como Cu²⁺, portanto, 1 mol de H₂ é necessário para a redução de 1 mol do CuO (CuO + H₂ → Cu⁰ + H₂O);

- Para o material à base de ferro, considerou-se que todo o ferro se encontra como Fe^{3+} , portanto, 3 mols de H_2 são necessários para a redução de 1 mol do Fe_2O_3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}^0 + 3 \text{H}_2\text{O}$).

2.3.2.6. Difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*)

A difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*) foi utilizada para investigar a formação de fases cristalinas metálicas de cobre nos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr, em função do aumento da temperatura sob atmosfera redutora. As condições destes experimentos assemelharam-se àquelas dos pré-tratamentos dos catalisadores, que antecederam os ensaios catalíticos. As análises foram realizadas utilizando-se o difratômetro Huber na linha de luz D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) no Centro Nacional de Pesquisa em Materiais e Energia (CNPEM) em Campinas-SP. A linha de luz XPD é uma estação experimental dedicada a técnicas de difração de raios X em policristais, cobrindo a faixa de energia de 6 a 12 keV. Essa linha de luz é focada em estudos estruturais de materiais cristalinos e nanocristalinos e é capaz de executar experimentos *in situ*, inclusive com alta resolução, sob condições particulares, como as empregadas em pré-tratamentos de catalisadores. Considerando a borda de absorção do cobre, no presente trabalho a energia do feixe foi fixada em 7,5 keV, que corresponde ao comprimento de onda de 1,6531 Å. Os valores adquiridos foram corrigidos para energia de radiação do Cu K α ($\lambda = 1,5406$ Å) através da lei de Bragg (Equação 9).

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \text{sen}(\theta) \quad (9)$$

Em que n é um número natural, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos atômicos e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg) em relação ao plano considerado.

Os materiais foram alocados em um porta amostra, que foi posicionado no interior de um forno com controle de temperatura. Nas análises *in situ*, sob atmosfera redutora, as amostras foram expostas a uma vazão de 100 mL min⁻¹ de 5% H_2/He , a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até 300 °C. Sob essas condições, o intervalo de ângulo 2θ investigado foi de 25° a 55°.

2.3.2.7. Passivação com N₂O

O método de passivação com N₂O pode ser empregado para investigar o número de sítios ativos (área ativa), a dispersão metálica (razão entre a quantidade de metal exposto na superfície do catalisador e a quantidade total de metal presente na amostra) e o tamanho médio de partículas metálicas de cobre em catalisadores à base de Cu-ZnO, como descrito por diferentes autores (GERVASINI; BENNICI, 2005; HINRICHSEN; GENGER; MUHLER, 2000; WANG et al., 2019b).

As análises de passivação com N₂O foram realizadas no DEQ/UFSCar. O equipamento utilizado foi um Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232 equipado com detector de condutividade térmica. Foram utilizadas cerca de 50 mg de massa de amostra, alocadas em um reator de quartzo em forma de U. O reator foi introduzido em um forno e a amostra foi aquecida, sob vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂, de temperatura ambiente até 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. A temperatura de 300 °C foi mantida por 15 min para limpeza da superfície da amostra. Posteriormente, a amostra foi resfriada até 50 °C. Em seguida, ela foi exposta a uma vazão de 30 mL min⁻¹ de 10% de H₂/N₂, aquecida até 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, e mantida nessa temperatura por 1 h (RTP-H₂ 1). Após essa etapa, a amostra foi resfriada até 50 °C sob vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂. Depois desse procedimento, foi passado pela amostra, a 50 °C, uma vazão de 3 mL min⁻¹ de N₂O por 30 min. A seguir, para remover o excesso de N₂O, a amostra foi exposta a uma vazão de 30 mL min⁻¹ de N₂ por 30 min, ainda a 50 °C. Por fim, foi realizado um segundo ciclo de redução utilizando-se novamente uma vazão de 30 mL min⁻¹ de 10% de H₂/N₂ e aquecendo-se a amostra até 300 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Manteve-se a amostra nessas condições por 1 h (RTP-H₂ 2).

Calculou-se a dispersão metálica de cobre (D_{Cu}) pela Equação 10, que relaciona a quantidade de H₂ consumida na redução do cobre superficial (RTP-H₂ 2), oxidado pela exposição do material ao N₂O, e a quantidade de H₂ consumida na redução total da amostra (RTP-H₂ 1)

$$D_{Cu}(\%) = \left(\frac{n_{RTP-H_2 2}}{n_{RTP-H_2 1}} \right) \times 100 \quad (10)$$

Sendo $n_{RTP-H_2 1}$ e $n_{RTP-H_2 2}$ o número de mols de H_2 consumidos na redução total do CuO (primeiro ciclo de redução) e na redução do Cu_2O superficial (segundo ciclo de redução), respectivamente.

Para o cálculo da área metálica de cobre (A_{Cu^0} em $m^2 g^{-1}_{cat}$) utilizou-se a Equação 11:

$$A_{Cu^0}(m^2 g_{cat}^{-1}) = \frac{n_{RTP-H_2 2} \times FE \times N_A}{D_{A_{Cu}} \times m_{cat}} \quad (11)$$

Sendo FE o fator estequiométrico que relaciona o número de mols de Cu^0 formados em relação ao número de mols de hidrogênio consumidos no segundo ciclo de redução (considerando-se a reação $Cu_2O + H_2 \rightarrow 2 Cu^0 + H_2O$, $FE = 2$); N_A o número de Avogrado ($N_A = 6,023 \times 10^{23}$ átomos mol^{-1}); densidade atômica superficial do cobre ($D_{A_{Cu}} = 1,47 \times 10^{19}$ átomos m^{-2}) (BESSELMANN et al., 2001; GERVASINI; BENNICI, 2005; HINRICHSEN; GENGER; MUHLER, 2000); m_{cat} a massa de catalisador utilizada na análise (g).

2.3.2.8. Dessorção de CO_2 a temperatura programada (DTP- CO_2)

A dessorção de CO_2 a temperatura programada é uma técnica utilizada para investigar a interação de catalisadores com a molécula de CO_2 , possibilitando desta maneira uma avaliação da basicidade dos materiais (SCHMAL, 2011). Os experimentos de DTP- CO_2 foram realizados no CPqMAE/UFSCar, empregando-se um equipamento Micromeritics Autochem II 2920 Chemisorption Analyzer. Em um experimento característico, uma amostra com cerca de 75 mg foi inicialmente submetida a uma etapa de aquecimento até 450 °C (temperatura utilizada na calcinação dos materiais), com rampa de 10 °C min^{-1} , sob vazão de 30 mL min^{-1} de He. Posteriormente, a amostra foi resfriada até 45 °C sob uma vazão de 30 mL min^{-1} de He. Na sequência, prosseguiu-se à redução da amostra. Nesta etapa, ela foi aquecida de 45 °C até 300 °C com rampa de 10 °C min^{-1} , sob vazão de 30 mL min^{-1} de uma mistura de 10% de H_2/N_2 e foi mantida em 300 °C sob atmosfera redutora por 1 h. Em seguida, a amostra foi resfriada até 45 °C sob vazão de 30 mL min^{-1} de He, e, então, foi realizada a quimissorção de CO_2 sob vazão de 30 mL min^{-1} de CO_2 por 30 min. Após a quimissorção, realizou-se uma purga com He

por 1 h a fim de remover o CO₂ fisissorvido. Finalmente, sob vazão de 30 mL min⁻¹ de He, a temperatura foi elevada até 300 °C, com rampa de 10 °C min⁻¹.

O uso de He como gás de arraste, em lugar de N₂, justifica-se pela diferença entre a sua condutividade térmica e a do CO₂. O detector empregado nestas análises foi o de condutividade térmica. Visto que a condutividade térmica do N₂ é similar àquela do CO₂, se o N₂ fosse empregado como gás de arraste, não seria possível detectar o CO₂.

2.3.2.9. *Investigação da adsorção de CO sobre os materiais de Cu, Cu/Zn e Cu/Zn/Nb e da reação de hidrogenação de CO₂ sobre o Cu/Zn/Nb por espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)*

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio permite a determinação e a caracterização das propriedades químicas dos compostos por meio de seus espectros de absorção na região do infravermelho, através da identificação de movimentos vibracionais e rotacionais das ligações moleculares. A interação da radiação segue diferentes mecanismos e fornece diferentes tipos de informação. Na técnica espectroscópica por reflectância difusa mede-se a energia espalhada de forma difusa, após a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com uma matriz descontínua (amostras do tipo pó, sólida, placa ou filme), que reflete parte do feixe incidente, carregando informações espectrais que dependem da concentração da amostra (SCHMAL, 2011).

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) foi empregada para investigar a adsorção de CO sobre os materiais de Cu, Cu/Zn e Cu/Zn/Nb. Os espectros foram coletados usando um instrumento Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR, equipado com uma célula Praying Mantis™ da empresa Harrick, e janelas de ZnSe de 2 mm. Utilizou-se uma célula com uma câmara de reação com controle de temperatura. O material foi disposto no porta-amostra da célula, após diluição com α -Al₂O₃ (diluição na proporção mássica 1:1), e reduzido *in situ* com H₂ (30 mL min⁻¹) por 1 h a 300 °C. Após essa etapa, a amostra foi mantida em 300 °C sob vazão de 60 mL min⁻¹ de N₂ por 1 h. Em seguida, a célula foi resfriada até 10 °C e obteve-se o espectro de referência (*background*). Posteriormente, alimentou-se a célula com 30 mL min⁻¹ de CO/N₂ (10% v/v) por 15 min e então realizou-se a limpeza com 30 mL min⁻¹ de N₂, mantendo-se a temperatura em 10 °C. Os espectros foram adquiridos durante todo o processo de adsorção de CO e após a limpeza com N₂.

Para os ensaios de reação de hidrogenação de CO₂, o Cu/Zn/Nb foi disposto no porta-amostra da célula e realizou-se o pré-tratamento de redução e limpeza com N₂, como descrito no parágrafo anterior. Em seguida, a célula foi resfriada até 200 °C e o espectro de referência (*background*) foi obtido a 0,5 MPa, sob vazão de 60 mL min⁻¹ de N₂. Posteriormente, nesta mesma temperatura, alimentou-se a célula com 20 mL min⁻¹ de CO₂ e 60 mL min⁻¹ de H₂, mantendo-se a pressão em 0,5 MPa. A pressão foi ajustada manualmente por uma válvula agulha alocada na saída da célula e monitorada por um transdutor de pressão. Sob essas mesmas condições reacionais de pressão e alimentação dos gases reagentes, aumentou-se a temperatura até 280 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os espectros foram registrados nas diferentes temperaturas reacionais investigadas.

Os espectros foram coletados na região de números de onda entre 1000 e 4000 cm⁻¹ e foram calculados subtraindo-se o espectro de referência. Os sinais positivos estão associados à presença de espécies nas condições investigadas, ausentes nas condições de referência. Cada espectro corresponde a uma média de 64 *scans*. A resolução espectral é de 4 cm⁻¹.

2.3.3. Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados em uma linha reacional de alta pressão da *Microactivity*, marca *PID Eng & Tech*, situada no Laboratório de Catálise do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), da Universidade de São Paulo (USP). A estrutura empregada nestes experimentos está ilustrada na Figura 6.

Figura 6: Linha reacional de alta pressão, PID Eng & Tech.



Fonte: (Arquivo pessoal)

O reator de aço inox do tipo leito fixo foi alimentado com uma mistura de CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹). As reações de hidrogenação de CO₂ foram conduzidas em temperaturas entre 200 e 280 °C, à pressão de 3 MPa, utilizando 200 mg de catalisador misturados a 400 mg de carvão de silício (α -SiC, 2 Micron Powder) e uma velocidade espacial de alimentação da mistura gasosa de 6 L g⁻¹ h⁻¹. Em uma etapa anterior à de reação, os materiais foram reduzidos *in situ*, a 300 °C, sob vazão de H₂ de 30 mL min⁻¹ por 1 h. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹.

Os gases efluentes do reator foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890A, equipado com um detector de condutividade térmica e outro por ionização de chama, uma peneira molecular (HP-MOLESIEVE) e duas colunas (uma HP-PONA e uma HP-Plot/Q). A partir dos dados dos ensaios catalíticos foram calculados a conversão de CO₂ e a seletividade a determinado produto, de acordo com as Equações 12 e 13, respectivamente:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}(\text{CO}_2_{\text{entrada}}) - \dot{n}(\text{CO}_2_{\text{saída}})}{\dot{n}(\text{CO}_2_{\text{entrada}})} \times 100\% \quad (12)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}(i_{\text{saída}}) \times c}{\dot{n}(\text{CO}_2_{\text{entrada}}) - \dot{n}(\text{CO}_2_{\text{saída}})} \times 100\% \quad (13)$$

Onde X_{CO_2} é a conversão de CO₂; $\dot{n}(\text{CO}_2_{\text{entrada}})$ e $\dot{n}(\text{CO}_2_{\text{saída}})$ são as vazões molares de CO₂ na entrada e saída do reator, respectivamente; S_i é a seletividade ao produto i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{hidrocarbonetos } C_{2+}, \text{álcoois } C_{2+}\text{OH}$); $\dot{n}(i_{\text{saída}})$ é a vazão molar de saída do produto i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{hidrocarbonetos } C_{2+}, \text{álcoois } C_{2+}\text{OH}$); c é o número de carbonos do produto i .

A construção das curvas analíticas foi feita empregando-se compostos padrão de composições gasosas:

- Padrão 1: CO₂ (5% v/v), C₂H₄ (5% v/v), CO (5% v/v), CH₄ (20% v/v), H₂ (30% v/v), N₂ (35%)
- Padrão 2: Propano (15% v/v), propeno (15% v/v), butano (15% v/v), isobutano (15% v/v), N₂ (40% v/v)
- Padrão 3: H₂ (30% v/v), CH₄ (20% v/v), O₂ (5% v/v), CO (5% v/v), CO₂ (5% v/v), C₂H₆ (5% v/v), C₂H₄ (5% v/v), propano (5% v/v), butano (5% v/v), N₂ (15% v/v)

Para a obtenção das curvas analíticas dos produtos líquidos, foram analisadas concentrações individuais entre 0,05 e 0,5 mol L⁻¹, de metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol, n-pentano e n-hexano.

Para os catalisadores à base de Cu/Zn promovidos por Al, Cr, Ga, Nb ou Zr, calculou-se a produtividade mássica de metanol ($P_{\text{CH}_3\text{OH}}$) de acordo com a Equação 14:

$$P_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}(\text{CO}_2\text{entrada}) \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot S_{\text{CH}_3\text{OH}}}{m_{\text{cat}}} \cdot \text{MM}_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (14)$$

Sendo m_{cat} a massa de catalisador utilizada no ensaio catalítico e $\text{MM}_{\text{CH}_3\text{OH}}$ a massa molar do metanol (32,04 g mol⁻¹).

2.4. Resultados

Retomando os objetivos dessa primeira parte do projeto, que contempla o estudo da reação de hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores à base de cobre ou ferro visando à obtenção de metanol ou hidrocarbonetos C₂₊, respectivamente, os resultados do Capítulo 2 serão seccionados em quatro tópicos que abordarão o efeito do teor mássico de Nb₂O₅ como promotor de catalisadores à base de Cu/Zn (i), a influência da metodologia de síntese de catalisadores de Cu/Zn/Nb (ii), o impacto da natureza dos promotores Al₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃, ZrO₂ e Nb₂O₅ (iii) no desempenho de catalisadores aplicados à reação de hidrogenação de CO₂ e a avaliação do desempenho catalítico do Fe-Cu-Al-K na reação de hidrogenação de CO₂ (iv).

2.4.1. Materiais de Cu/Zn promovidos com diferentes teores mássicos de Nb

Inicialmente, de modo a avaliar a influência de diferentes teores mássicos do Nb como promotor no catalisador de Cu/Zn, foram sintetizados materiais de CuO/ZnO/Nb₂O₅ pelo método de co-precipitação (simplicadamente designados: Cu/Zn/Nb ou Cu₅₀Zn_{50-X}Nb_X, sendo X (% m nominal) = 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15). Em seguida eles foram caracterizados por diferentes técnicas e aplicados à reação de hidrogenação de CO₂. Pela análise de FRX foram obtidos os valores dos teores mássicos dos metais nos materiais, os quais são apresentados na Tabela 6. Analisando-se os teores determinados por FRX, verifica-se que eles concordam satisfatoriamente com os nominais.

Tabela 6 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb nos catalisadores com diferentes teores de promotor.

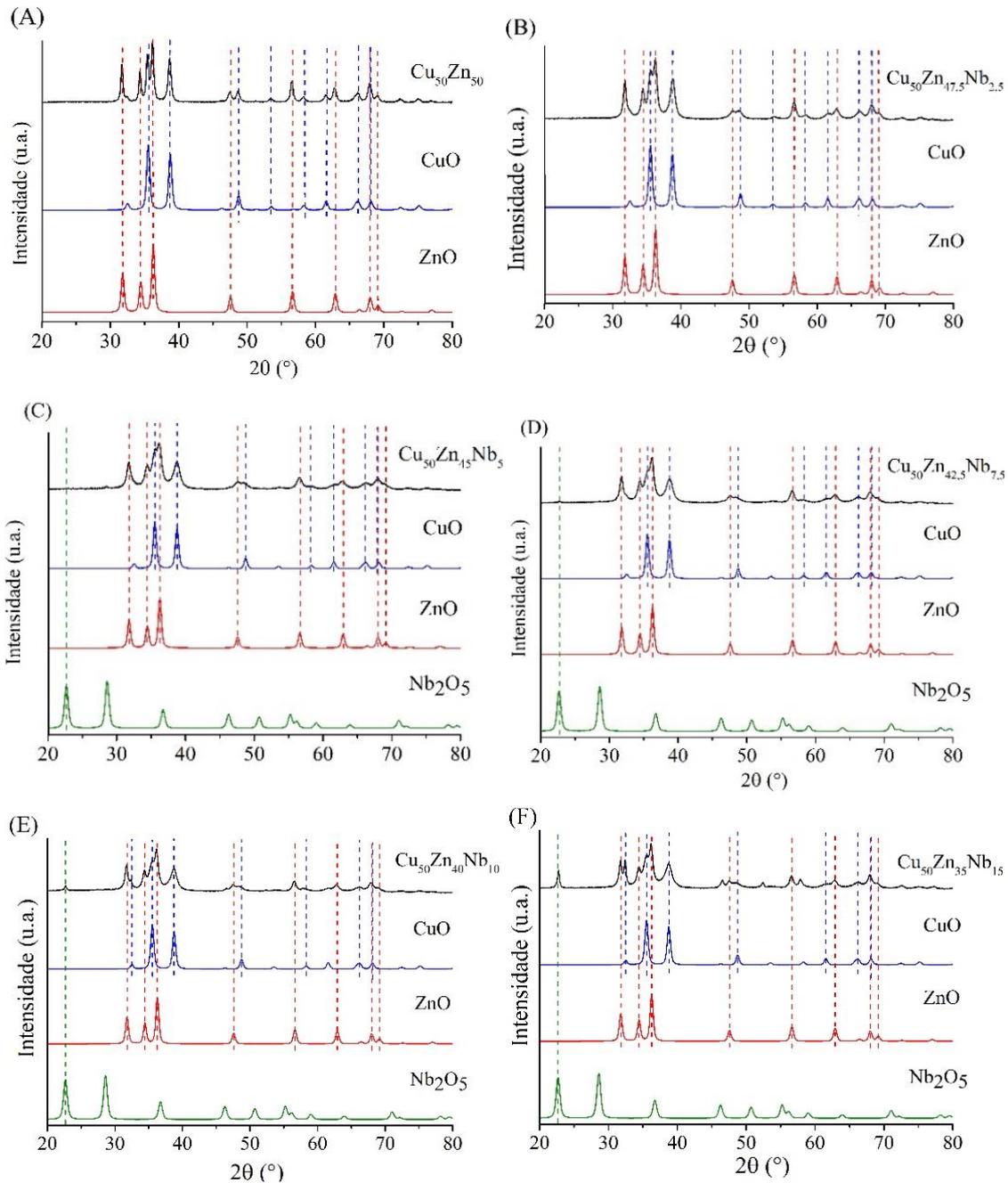
<i>Catalisador</i>	<i>Teor nominal (% m)</i>	<i>Teor obtido por FRX (% m)</i>
<i>Cu:Zn:Nb</i>	50 : 50 : 0	48 : 52 : 0
	50 : 47,5 : 2,5	50 : 48 : 2
	50 : 45 : 5	48 : 47 : 5
	50 : 42,5 : 7,5	49 : 44 : 7
	50 : 40 : 10	48 : 43 : 9
	50 : 35 : 15	49 : 37 : 14

Fonte: (Arquivo pessoal)

A cristalinidade destes materiais foi investigada pela técnica de DRX. Os resultados destes estudos são mostrados nos difratogramas da Figura 7. Os padrões utilizados para a determinação das fases cristalinas foram: CuO (PDF 48-1548), ZnO (PDF 36-1451) e Nb₂O₅ (PDF 7-61).

Nos difratogramas das amostras investigadas, observa-se uma série de picos entre $2\theta = 20^\circ$ e 80° , indicando a formação de materiais cristalinos. O difratograma do material Cu₅₀Zn₅₀ (Fig. 7A) apresenta picos de difração em $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,6^\circ, 53,4^\circ, 58,3^\circ, 61,4^\circ, 66,4^\circ$ e 68° correspondentes, respectivamente, aos planos cristalinos (-111), (111), (202), (020), (202), (113), (022) e (220) do CuO. Já os picos de difração em $2\theta = 31,7^\circ, 34,3^\circ, 36,2^\circ, 47,5^\circ, 56,5^\circ, 62,8^\circ$ e 69° são referentes, respectivamente, aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112) do ZnO. Os materiais com teores mássicos de Nb de 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 15% apresentam, de maneira geral, picos nas mesmas posições, sugerindo a formação dos mesmos planos cristalinos do CuO e ZnO. Para os materiais Cu₅₀Zn_{50-x}Nb_x (X = 7,5, 10 e 15) o pico em $2\theta = 23^\circ$ é referente ao plano cristalino (001) do Nb₂O₅. Este pico não aparece no difratograma do Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5} e do Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ (Figuras 7B e 7C, respectivamente), o que pode ser explicado pelo baixo teor de Nb nestes materiais. Ademais, as posições dos picos nos difratogramas não estão deslocadas em relação às dos padrões de CuO, ZnO e Nb₂O₅, revelando que houve a formação de uma mistura destes óxidos.

Figura 7: Difratogramas de raios X dos materiais: (A) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$, (B) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$, (C) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$, (D) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{42,5}\text{Nb}_{7,5}$, (E) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$ e (F) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Os tamanhos médios dos cristallitos do óxido de cobre foram calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 7) aplicada ao pico em $2\theta = 38,7^\circ$, referente ao plano cristalográfico (111) do CuO. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L_{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β , nos materiais com diferentes teores de Nb.

<i>Material</i>	<i>(hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>β(°)</i>	<i>L_{hkl} (nm)</i>
Cu₅₀Zn₅₀	(111)	38,7	0,62	14
Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5}	(111)	38,7	1,02	9
Cu₅₀Zn₄₅Nb₅	(111)	38,7	1,58	6
Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5}	(111)	38,7	1,80	5
Cu₅₀Zn₄₀Nb₁₀	(111)	38,7	1,77	5
Cu₅₀Zn₃₅Nb₁₅	(111)	38,7	2,00	4

Fonte: (Arquivo pessoal)

O material não promovido apresentou tamanho médio de cristalito de CuO de 14 nm, enquanto os demais variaram de 4 a 9 nm. De forma geral, o aumento do teor do promotor levou a uma diminuição no tamanho médio de cristalito de cobre. Isso indica que o Nb facilitou a dispersão do precursor da fase ativa de cobre sobre a fase de zinco, sugerindo seu papel como espaçador ou promotor estrutural (SAITO et al., 1996; STUDDT et al., 2015). Estes resultados estão de acordo com outros previamente reportados na literatura, como os do trabalho de Witoon et al. (WITOON et al., 2016c). Eles avaliaram a influência da adição de diferentes quantidades de Zr na estrutura cristalina de catalisadores de Cu/ZnO e observaram uma redução significativa do tamanho médio de cristalito de CuO com o aumento do teor de Zr no material. Com base nos resultados deste trabalho, os autores concluíram que o ZrO₂ propicia uma melhor dispersão do Cu nos catalisadores, resultando no aumento do número de sítios ativos para a adsorção das moléculas reagentes de CO₂ e H₂ (WITOON et al., 2016c).

As propriedades texturais dos materiais foram investigadas por fisissorção de N₂. As áreas específicas obtidas pelo método de BET estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 – Áreas específicas dos materiais com diferentes teores de Nb determinadas pelo método de BET.

<i>Material</i>	<i>Área específica, S_{BET} (m² g⁻¹)</i>
Cu₅₀Zn₅₀	9
Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5}	36
Cu₅₀Zn₄₅Nb₅	48
Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5}	47
Cu₅₀Zn₄₀Nb₁₀	41
Cu₅₀Zn₃₅Nb₁₅	41

Fonte: (Arquivo pessoal)

O material não promovido apresentou área específica de $9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, enquanto as áreas dos materiais promovidos foram de 36, 48, 47, 41 e $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para os teores de Nb de 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 15%, respectivamente. A presença do promotor de Nb, mesmo em teores baixos, aumentou a área específica em até 4 vezes em comparação com a do catalisador de Cu/Zn, podendo estar associada à formação de partículas óxidas menores. Ademais, já foi reportado que promotores influenciam nas características dos materiais, atuando na definição estrutural das partículas óxidas, levando ao aumento da sua porosidade, o que resulta em materiais com áreas específicas maiores.

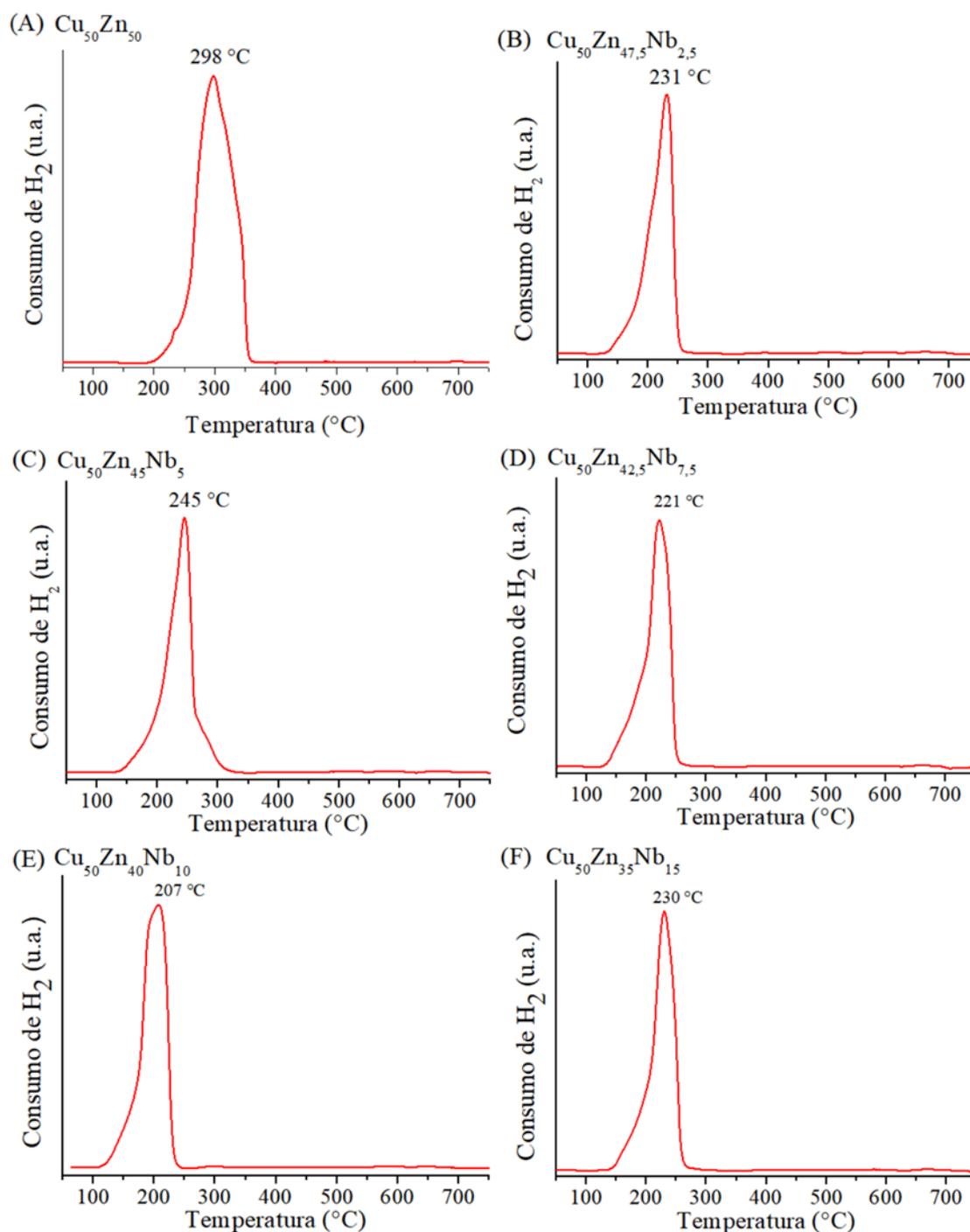
Para avaliar as características de redutibilidade dos materiais, em particular as faixas de temperatura em que ocorre redução dos óxidos componentes dos catalisadores, utilizou-se o método de redução a temperatura programada com hidrogênio. Os perfis de redução dos materiais estão apresentados na Figura 8. Estimou-se a redutibilidade dos materiais a partir do cálculo do grau de redução (Equação 8). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Grau de redução estimado para os materiais com diferentes teores de Nb.

<i>Material</i>	<i>Grau de redução, α (%)</i>
Cu₅₀Zn₅₀	94 ± 2
Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5}	97
Cu₅₀Zn₄₅Nb₅	101
Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5}	100
Cu₅₀Zn₄₀Nb₁₀	102
Cu₅₀Zn₃₅Nb₁₅	100

Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 8 – Termogramas de redução do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50-x}\text{Nb}_x$, sendo X: (A) 0, (B) 2,5, (C) 5, (D) 7,5, (E) 10 e (F) 15.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Os perfis de redução apresentam picos centrados em 298 $^{\circ}\text{C}$, 231 $^{\circ}\text{C}$, 245 $^{\circ}\text{C}$, 221 $^{\circ}\text{C}$, 207 $^{\circ}\text{C}$ e 230 $^{\circ}\text{C}$ para os materiais com teores mássicos de promotor de 0%, 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 15%, respectivamente. Esses picos correspondem à redução direta do Cu^{2+} a Cu^0 ($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$). As diferentes temperaturas de redução do óxido de cobre podem ser explicadas por interações distintas entre os componentes do material,

dependentes de características, como o tamanho do cristalito de cobre e sua dispersão. A presença do promotor, mesmo que em quantidades pequenas, ocasionou uma diminuição na temperatura correspondente ao centro do pico. Isso pode ser explicado pelo seu efeito sobre o tamanho médio do cristalito, facilitando a dispersão e, por conseguinte, a redução do cobre. Entretanto, apesar do tamanho médio do cristalito de óxido de cobre diminuir com o aumento do teor de nióbio, como evidenciado pelos resultados de DRX (Tabela 7), a redução não segue o mesmo comportamento, apresentando a menor temperatura para o material com o teor de 10% em massa do promotor. Isso sugere que além do tamanho médio do cristalito de óxido de cobre, outros fatores como o tamanho de partícula, a dispersão do CuO, por exemplo, também podem interferir nas propriedades de redução dos materiais investigados. Com base na faixa de temperatura de redução do óxido de cobre (Figura 8), definiu-se a temperatura de 300 °C como aquela a ser utilizada na etapa de redução dos materiais, que precede os ensaios catalíticos.

O grau de redução determinado para os materiais variou entre 94 e 102% (Tabela 9), indicando que praticamente todo o CuO presente nas amostras foi reduzido. Na ausência do Nb (Cu₅₀Zn₅₀) verificou-se o menor grau de redução (94%), o que pode estar associado ao fato de que o promotor facilita a dispersão do CuO, favorecendo a redução dessas espécies.

A quantidade de sítios básicos dos materiais foi investigada por meio de ensaios de dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂). É importante destacar que a molécula sonda utilizada na quantificação dos sítios básicos coincide com uma das moléculas reagentes (CO₂) no presente estudo. Desse modo, os resultados obtidos por essa caracterização poderão fornecer informações valiosas a serem correlacionadas com os resultados catalíticos. A Tabela 10 apresenta os dados de quantidade de CO₂ dessorvido dos materiais até a temperatura de 300 °C.

Tabela 10 – Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat}) dos materiais Cu₅₀Zn_{50-X}Nb_X (X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10, 15) até a temperatura de 300 °C.

<i>Material</i>	<i>Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat})</i>
Cu₅₀Zn₅₀	0,092
Cu₅₀Zn_{47,5}Nb_{2,5}	0,127
Cu₅₀Zn₄₅Nb₅	0,135
Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5}	0,148
Cu₅₀Zn₄₀Nb₁₀	0,163
Cu₅₀Zn₃₅Nb₁₅	0,153

Fonte: (Arquivo pessoal)

A quantidade de CO₂ desorvido foi de 0,092 mmol g⁻¹_{cat} para o material não promovido e variou entre 0,127 e 0,163 mmol g⁻¹_{cat} na presença do promotor. O Nb aumentou a quantidade de sítios básicos nos catalisadores, quando comparado ao material de Cu/Zn. A basicidade é dependente de uma série de fatores, que envolvem tanto propriedades de natureza química quanto estrutural, por exemplo os elementos que constituem a amostra, os efeitos sinérgicos de interação entre eles, a área específica, o grau de cristalinidade e a morfologia do material, dentre outros (TILLEY; TILLEY, 2013). Considerando-se o papel do Nb como espaçador estrutural, a interação entre as diferentes fases do material pode ter sido favorecida e, em decorrência disso, novos sítios básicos de adsorção de CO₂ podem ter sido formados (HUANG et al., 2015; ZECCHINA; LAMBERTI; BORDIGA, 1998).

Para avaliar a possibilidade de ocorrer a reação de hidrogenação de CO₂ apenas por ativação térmica, na faixa de temperatura entre 200-280 °C e à 3 MPa, iniciaram-se os estudos com testes na ausência de catalisador. Os resultados obtidos encontram-se resumidamente descritos na Tabela 11. Posteriormente, investigou-se o desempenho dos materiais de Cu₅₀Zn_{50-x}Nb_x (X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10 e 15) na reação de hidrogenação de CO₂, conforme resultados apresentados nas Figuras 9 e 10.

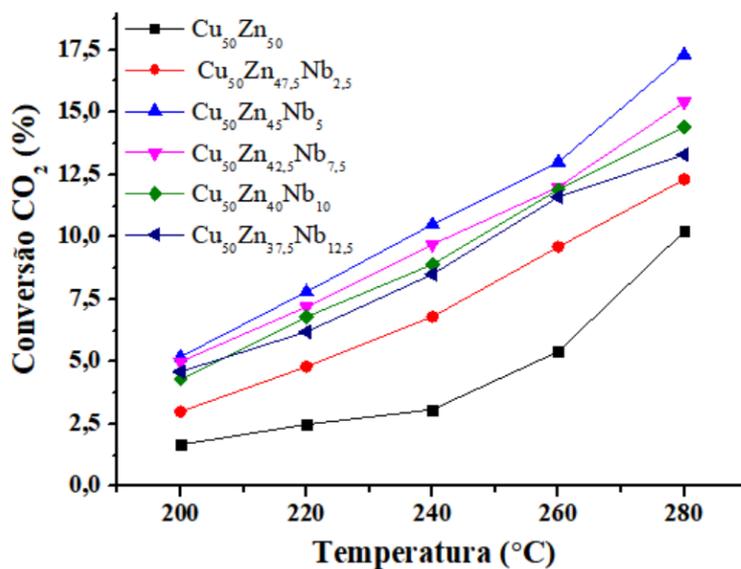
Tabela 11 – Resultados obtidos para a reação hidrogenação de CO₂ na ausência de catalisador em termos de conversão de CO₂ e seletividade a CO (S_{CO}). Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹).

<i>Temperatura</i>	<i>X_{CO2} (%)</i>	<i>S_{CO} (%)</i>
200 °C	-	-
220 °C	-	-
240 °C	-	-
260 °C	1	100
280 °C	2	100

Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os dados apresentados na Tabela 11, na faixa de temperatura investigada (200-280 °C), não houve conversão apreciável de CO₂. Nas temperaturas de 260 e 280 °C obtiveram-se conversões de CO₂ de 1 e 2%, respectivamente, sendo CO o único produto detectado (S_{CO} = 100%). A formação de CO acontece via RWGS (CO₂ + H₂ → CO + H₂O, ΔH^o_{298K} = +41,2 kJ mol⁻¹) que, por ser uma reação endotérmica, é favorecida em temperaturas mais altas.

Figura 9: Conversão de CO₂ nos materiais de Cu₅₀Zn_{50-x}Nb_x (X = 0, 2,5, 5, 7,5, 10 e 15). Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹.

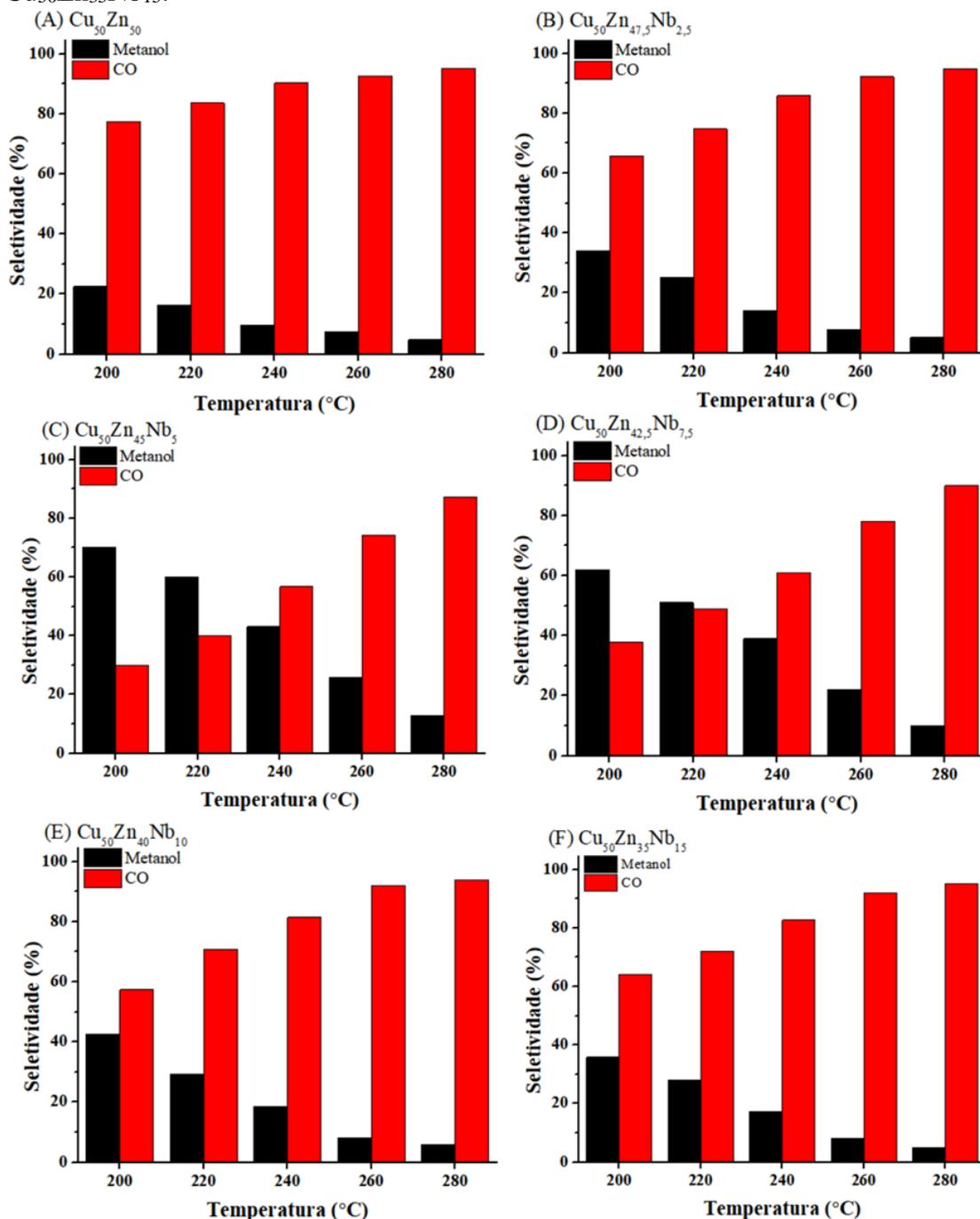


Fonte: (Arquivo pessoal)

Na Figura 9, observa-se que na presença de catalisador alcançou-se conversões de CO₂ relativamente mais altas. Os materiais promovidos, de forma geral, foram os que atingiram as maiores conversões de CO₂ no intervalo de temperatura investigado. Aumentando-se o teor mássico de Nb até 5% observou-se uma melhoria na atividade catalítica dos materiais. Já o desempenho, em termos de conversão de CO₂, dos materiais contendo 7,5%, 10% e 12,5% de Nb foi ligeiramente pior do que o observado para o Cu₅₀Zn₄₅Nb₅. De acordo com estudos termodinâmicos prévios, a conversão de equilíbrio do CO₂, para temperaturas entre 200 °C e 280 °C, à 3 MPa, e razão molar de alimentação de H₂ e CO₂ de 3:1, se mantém entre 20% e 25% (ÁLVAREZ et al., 2017). O material com 5% em massa de Nb atingiu conversões de 5% e 17% a 200 °C e 280 °C, respectivamente, o que representa um aumento considerável em comparação ao material não promovido, cujas conversões se mantiveram entre 2% e 10% no mesmo intervalo de temperatura. Segundo os resultados de fisissorção de N₂, os catalisadores com Nb possuem área específica até 5 vezes maior que a do catalisador não promovido, cuja influência na atividade catalítica para formação de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ já foi reportada (WANG et al., 2019b). Uma maior área específica pode favorecer a dispersão dos sítios ativos, aumentando a atividade dos catalisadores. Ademais, a

presença de Nb levou à formação de mais sítios básicos, de acordo com a análise de DTP- CO_2 , o que pode ter favorecido uma maior quantidade de CO_2 adsorvido e sua consequente hidrogenação na superfície de Cu, levando a maiores valores de conversão.

Figura 10: Seletividade aos produtos (metanol e CO) do: (A) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$, (B) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$, (C) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$, (D) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{42,5}\text{Nb}_{7,5}$, (E) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$ e (F) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Nas condições reacionais estudadas, a hidrogenação de CO₂ com os catalisadores resultou na formação de metanol, CO e apenas traços de metano como produtos (Figura 10). De forma geral, a seletividade a CO aumenta com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade a metanol diminui. O monóxido de carbono é produzido pela reação reversa à de deslocamento gás-água que é termodinamicamente favorecida em temperaturas mais altas, contrário à reação de formação de metanol que é exotérmica. Os materiais promovidos resultaram em maiores seletividades ao produto de interesse, metanol, em comparação ao não promovido. À 200 °C, o Cu₅₀Zn₅₀ apresentou seletividade de 22% a metanol, enquanto os materiais promovidos atingiram 34%, 70%, 62%, 43% e 36% para os teores mássicos de 2,5%, 5%, 7,5%, 10% e 15% de Nb, respectivamente. A presença do promotor levou ao aumento da produção de metanol frente à produção de CO, porém em geral o CO foi o produto majoritário. Tanto em relação à seletividade a metanol quanto em relação à conversão de CO₂, o Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ apresentou os resultados mais promissores, atingindo conversões de 5% a 17% e seletividade de 70% a 13% no intervalo de temperatura estudado. Dessa forma, esse catalisador foi escolhido para a realização do estudo da próxima etapa do trabalho, apresentada a seguir.

2.4.2. Materiais de Cu/Zn/Nb preparados por diferentes metodologias de síntese

Uma vez determinado o catalisador com o teor mássico de Nb que apresentou o melhor desempenho para a síntese de metanol (Cu₅₀Zn₄₅Nb₅), nesta etapa do trabalho estudou-se a influência da metodologia de síntese deste material na reação de hidrogenação de CO₂. Materiais com teor nominal de 5% em massa de Nb foram sintetizados por: deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS). Serão retomados alguns resultados obtidos para o material preparado por co-precipitação (CP), apresentado na seção anterior (2.4.1) para fins de comparação.

A análise por FRX forneceu os teores mássicos experimentais dos materiais sintetizados, compilados na Tabela 12. Nota-se que as diferentes metodologias de síntese foram adequadas para incorporar o Nb ao Cu/Zn, uma vez que os teores experimentais concordam satisfatoriamente com os nominais.

Tabela 12 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb, respectivamente, nos materiais sintetizados por diferentes métodos.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor nominal (Cu:Zn:Nb % m)</i>	<i>Teor obtido por FRX (Cu:Zn:Nb % m)</i>
CP	50 : 45 : 5	48 : 47 : 5
DP		50 : 44 : 6
IU		52 : 42 : 6
IS		51 : 44 : 5

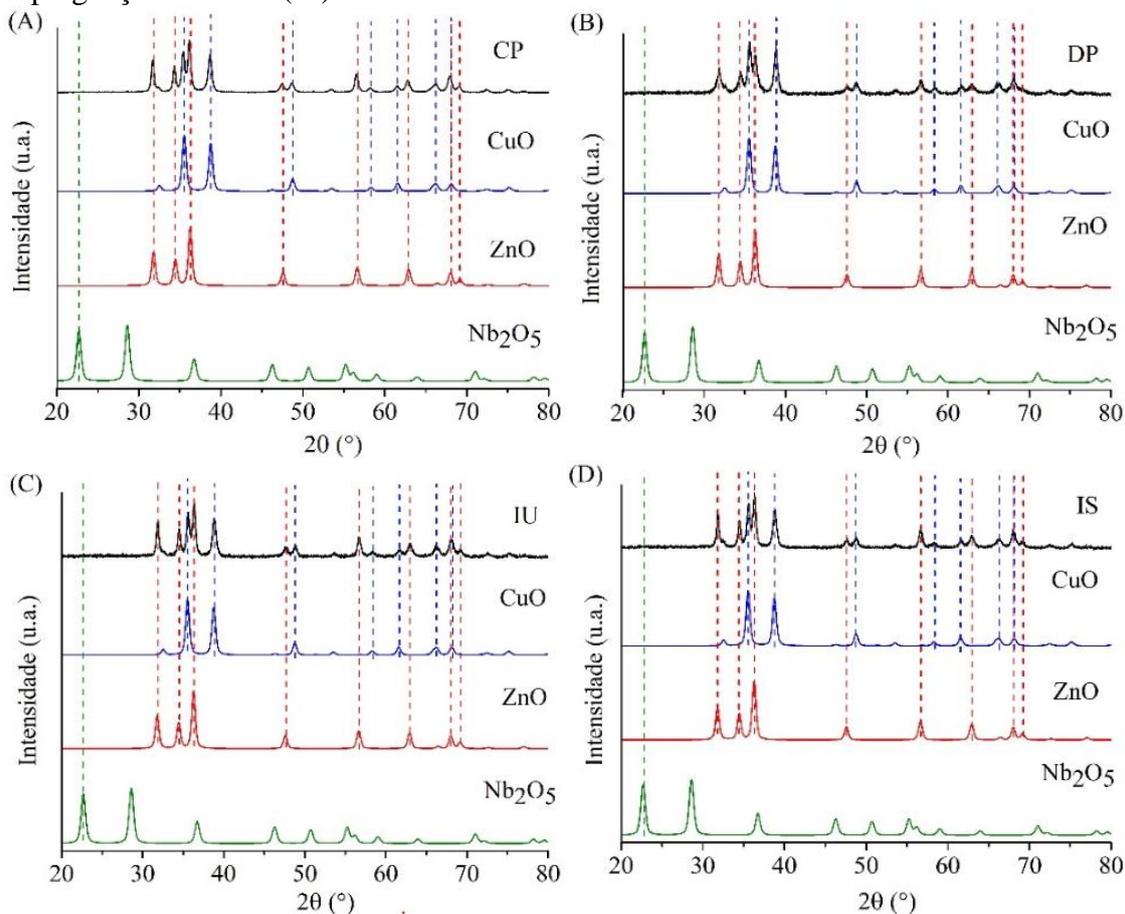
Fonte: (Arquivo pessoal)

As condições do método de co-precipitação, como já discutido, foram adequadas à síntese do material, já que influenciam na precipitação dos metais. As demais metodologias apresentaram resultados similares, mostrando-se igualmente adequadas para a síntese dos catalisadores com os teores mássicos desejados dos metais. Para todas elas variou-se apenas a forma de incorporação do Nb ao material, tendo sido o Cu/Zn preparado por co-precipitação.

A deposição-precipitação depende das condições nas quais o método é empregado, como a solução do agente precipitante (NaHCO_3) e a temperatura ($60\text{ }^\circ\text{C}$) para garantir a precipitação do Nb sobre o material de Cu/Zn. O teor mássico comprova que as condições foram apropriadas e possibilitaram a precipitação do promotor. A proximidade entre os teores mássicos experimentais e os nominais para a impregnação via úmida pode ser atribuída à simplicidade operacional da técnica e às condições adequadas para a síntese. Neste método, foi utilizada água deionizada em quantidade suficiente para garantir uma suspensão uniforme do Cu/Zn. Além disso, aplicou-se agitação constante e vigorosa e manteve-se a temperatura controlada em $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante o gotejamento da solução contendo o sal de Nb sobre a suspensão de Cu/Zn até a completa evaporação da água. A técnica de impregnação via seca dependia da determinação da capacidade de absorção do Cu/Zn para garantir que o Nb seria incorporado ao material. O resultado de FRX para o catalisador IS mostra que a metodologia foi empregada corretamente.

As características cristalográficas dos materiais preparados por diferentes metodologias foram investigadas por DRX. Os difratogramas obtidos são apresentados na Figura 11. Os padrões utilizados para determinação das fases cristalinas foram: CuO (PDF 48-1548), ZnO (PDF 36-1451) e Nb_2O_5 (PDF 7-61).

Figura 11: Difratomogramas de raios X dos materiais sintetizados por (A) co-precipitação (CP), (B) deposição-precipitação (DP), (C) impregnação via úmida (IU) e (D) impregnação via seca (IS).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Nos difratogramas apresentados nas Figuras 11 B, C e D são perceptíveis os mesmos picos de difração entre $2\theta = 20^\circ$ e 80° que foram observados na Figura 11 A. Independentemente do meio de incorporação do Nb ao Cu/Zn, os picos relativos aos planos cristalinos do CuO e do ZnO mantiveram-se os mesmos observados para o Cu/Zn/Nb preparado por co-precipitação e já apresentados na seção anterior (2.4.1). Picos referentes ao Nb₂O₅ não foram evidenciados, o que pode ser explicado pelo baixo teor do promotor nestes materiais ou, alternativamente, pela formação de partículas de óxidos de nióbio cristalinas e pequenas, altamente dispersas nesses materiais. A partir do pico em $2\theta = 38,7^\circ$, referente ao plano cristalino (111) do CuO, foram calculados os tamanhos médios de cristalito de óxido de cobre, utilizando a equação de Scherrer (Equação 7). Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L_{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β , nos materiais contendo 5% de Nb sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).

<i>Material</i>	<i>(hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>β (°)</i>	<i>L_{hkl} (nm)</i>
CP	(111)	38,7	1,58	6
DP	(111)	38,7	0,88	11
IU	(111)	38,7	0,70	14
IS	(111)	38,7	0,88	11

Fonte: (Arquivo pessoal)

Os tamanhos médios dos cristalitos de óxido de cobre dos materiais preparados pelos métodos investigados apresentaram diferenças. O CP possui cristalitos de óxido de cobre relativamente menores, de cerca de 6 nm, enquanto os demais materiais são compostos por cristalitos de aproximadamente mesmo tamanho, com média variando entre 11 e 14 nm. O tamanho médio do cristalito de óxido de cobre do catalisador não promovido, sintetizado por co-precipitação na primeira etapa deste trabalho (Cu₅₀Zn₅₀), foi de 14 nm. Isso indica que os materiais sintetizados por deposição-precipitação, impregnação via úmida e via seca possuem cristalitos de cobre de tamanho próximo aos do material não promovido. Na primeira etapa deste trabalho, observou-se que a presença do promotor de Nb facilitava a dispersão do precursor da fase ativa de cobre sobre a fase de zinco. Nos métodos de deposição-precipitação, impregnação via úmida e via seca, o precursor de Nb não foi precipitado juntamente com os precursores de Cu e de Zn e, portanto, apresentou pouca influência sobre o tamanho dos cristalitos de óxido de cobre nos materiais.

As áreas específicas, analisadas por fisissorção de N₂ e determinadas pelo método de BET, são apresentadas na Tabela 14.

Tabela 14 – Áreas específicas dos materiais sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS), determinadas pelo método de BET.

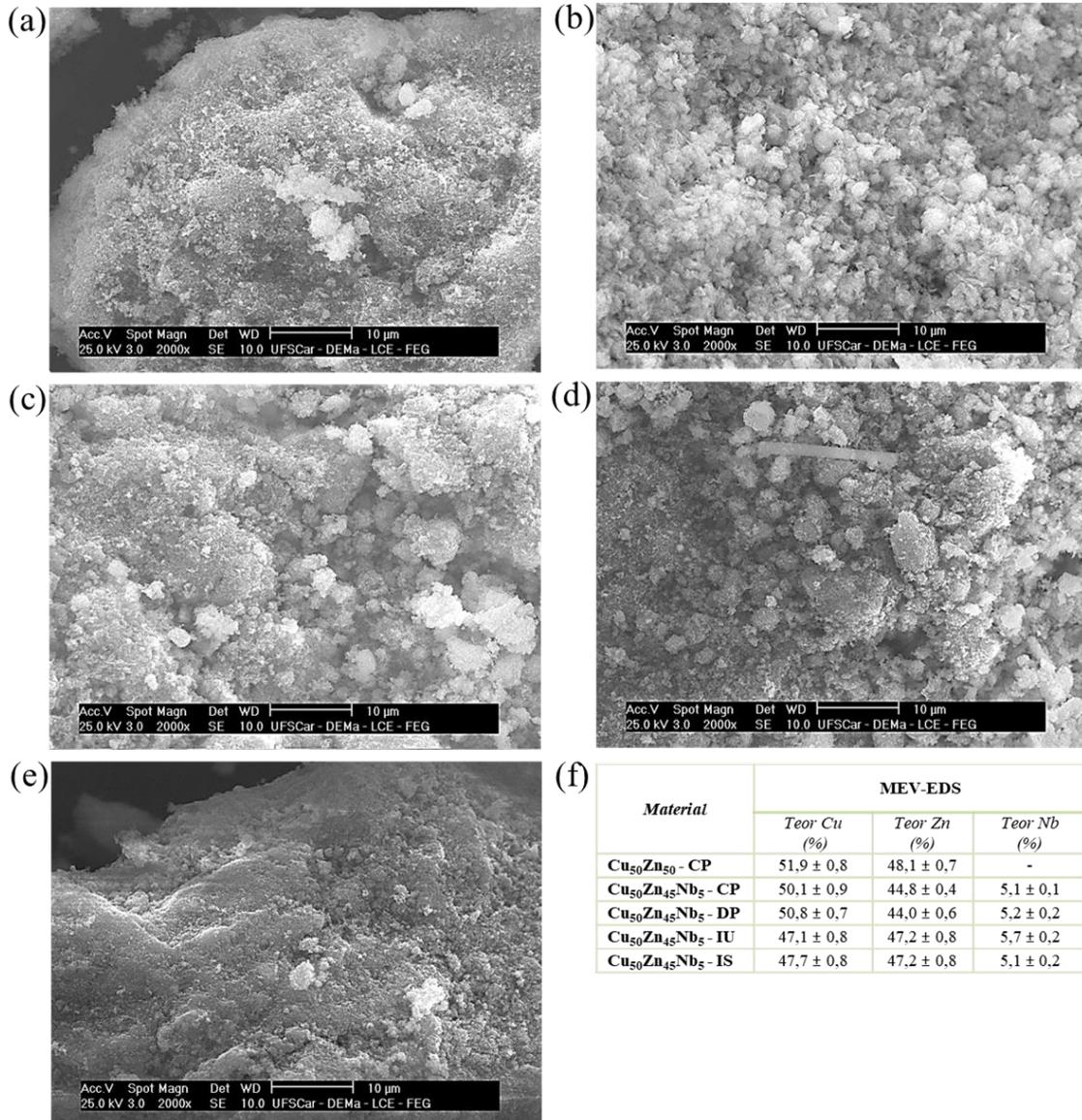
<i>Material</i>	<i>Área específica, S_{BET} (m² g⁻¹)</i>
CP	48
DP	31
IU	20
IS	21

Fonte: (Arquivo pessoal)

As áreas específicas dos materiais investigados variaram entre 20 e 48 m² g⁻¹. O catalisador sintetizado por co-precipitação apresentou a área específica mais elevada. Em comparação ao material não promovido (Cu₅₀Zn₅₀ = 9 m² g⁻¹), para DP, IU e IS, o Nb, apesar de incorporado posteriormente à co-precipitação do cobre e do zinco, também aumentou a área específica dos materiais. Para melhor compreensão das características texturais dos materiais preparados por diferentes técnicas, realizaram-se análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão. Dessa forma é possível avaliar o tamanho médio das partículas quando na presença do Nb como promotor e realizar o mapeamento dos elementos constituintes dos materiais.

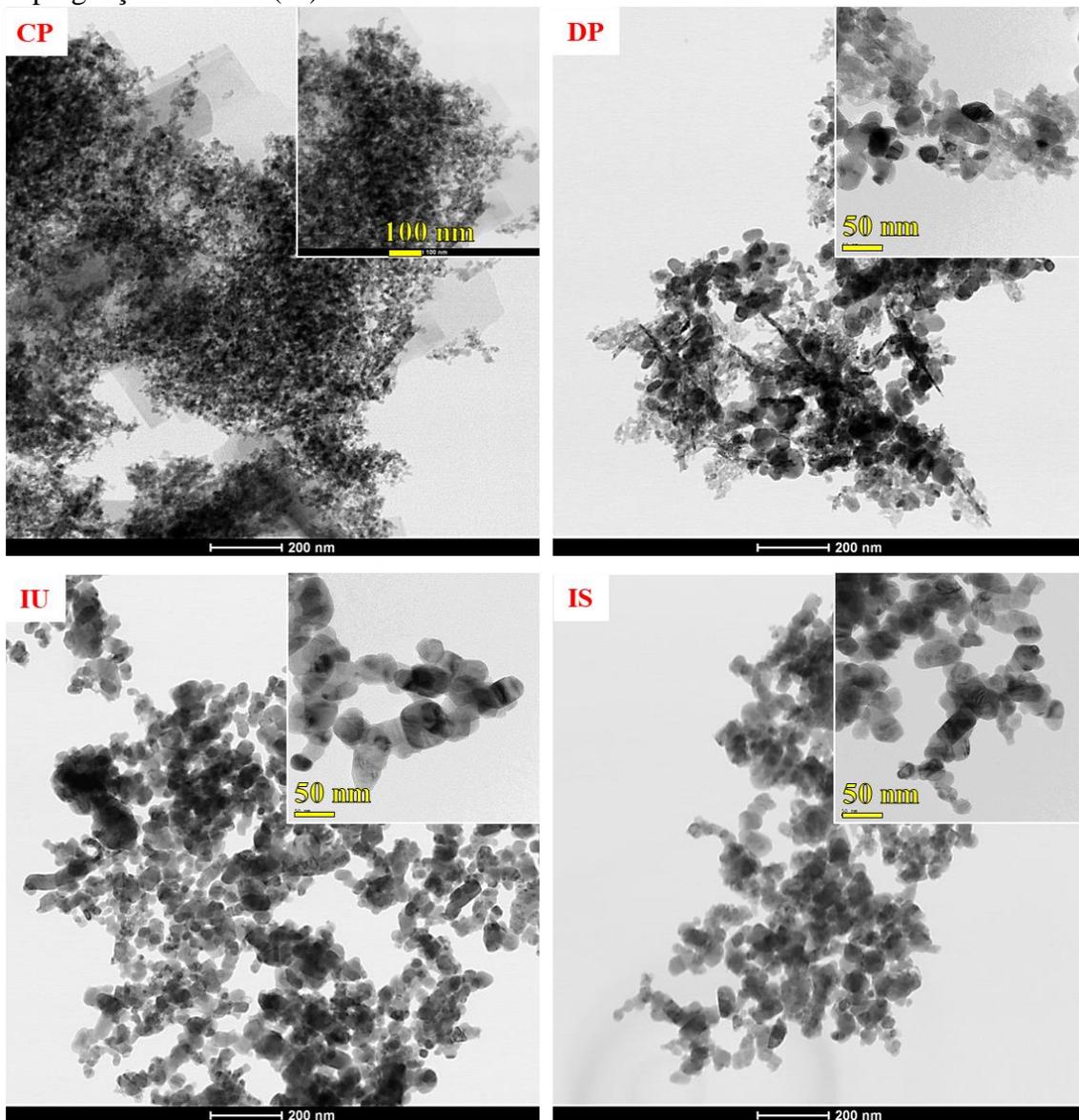
Pelas imagens da Figura 12 percebe-se que as distintas metodologias de síntese dos materiais promovidos levaram a morfologias diferentes, com agregados irregulares, o que pode ter resultado em diferenças nas áreas específicas, inclusive em relação àquela do material não-promovido (Tabela 14), embora os dados de DRX tenham revelado que estes catalisadores apresentam estrutura cristalina similar (Figura 11). A presença dos elementos Cu, Zn e Nb foi confirmada pelos resultados de MEV-EDS, com teores mássicos dos metais próximos aos nominais e comparáveis àqueles obtidos por FRX.

Figura 12: Imagens de MEV dos materiais: (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ preparado por co-precipitação na ausência do Nb como promotor; (b) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por co-precipitação (CP); (c) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por deposição-precipitação (DP); (d) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por impregnação via úmida (IU); (e) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por impregnação via seca (IS) e (f) teores mássicos dos metais nos materiais obtidos por MEV-EDS.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 13: Imagens de MET dos materiais de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).

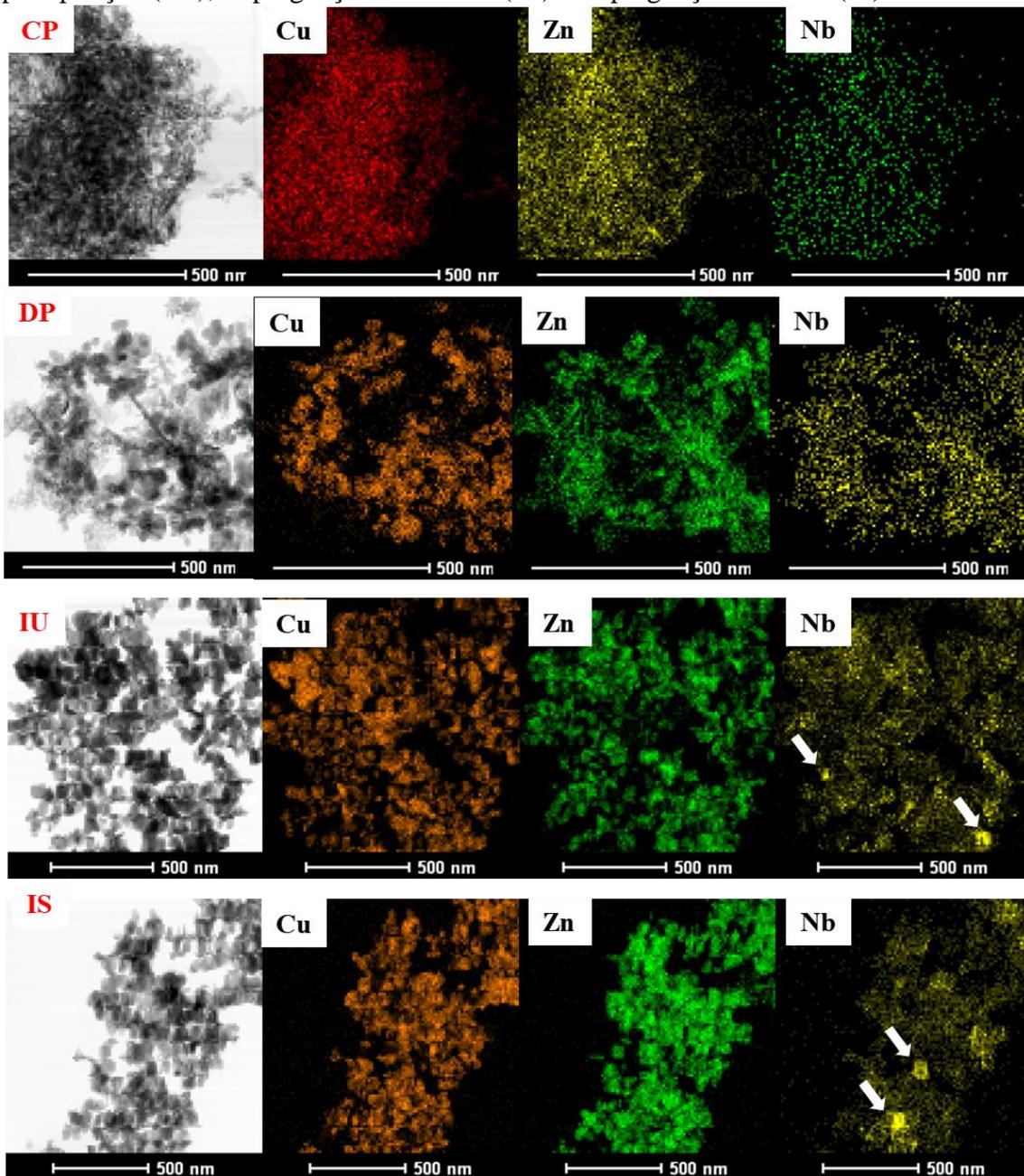


Fonte: (Arquivo pessoal)

Pelas imagens de MET da Figura 13 verifica-se que as amostras apresentam partículas heterogêneas, com morfologia pouco definida. Além disso, o impacto do método de preparação nas características dos materiais fica evidente. No material obtido por co-precipitação (CP) as partículas apresentam tamanhos menores que aqueles dos materiais sintetizados por deposição-precipitação (DP) e por impregnação via úmida (IU) ou via seca (IS), o que está de acordo com os resultados de DRX (Figura 11 e Tabela 13) e áreas específicas (Tabela 14).

A fim de averiguar a distribuição dos elementos componentes dos materiais realizou-se o mapeamento químico por EDS, conforme resultados apresentados na Figura 14.

Figura 14: Mapeamento químico por EDS com distribuição elemental dos metais componentes dos materiais $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).



Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 14, observou-se menor homogeneidade na distribuição do óxido de nióbio nos materiais preparados por

impregnação via seca (IS) ou via úmida (IU) em alguns pontos específicos, destacados pelas setas brancas. Além disso, é possível verificar, através dos mapeamentos realizados, que, para todos os catalisadores, os elementos Cu e Zn encontram-se preponderantemente bem distribuídos e dispersos entre si. De acordo com a literatura (POROSOFF; YAN; CHEN, 2016; RODRIGUEZ et al., 2015; WANG et al., 2011), a obtenção de catalisadores com boa distribuição entre os elementos que o constituem contribui, fundamentalmente, para a maximização das áreas interfaciais existentes entre os diferentes domínios estruturais presentes. Esse alto grau de distribuição é muito importante em processos bifuncionais que ocorrem em sítios ativos que sejam constituídos pela contribuição dos dois tipos de partículas, metálica e de óxido (TISSERAUD et al., 2015).

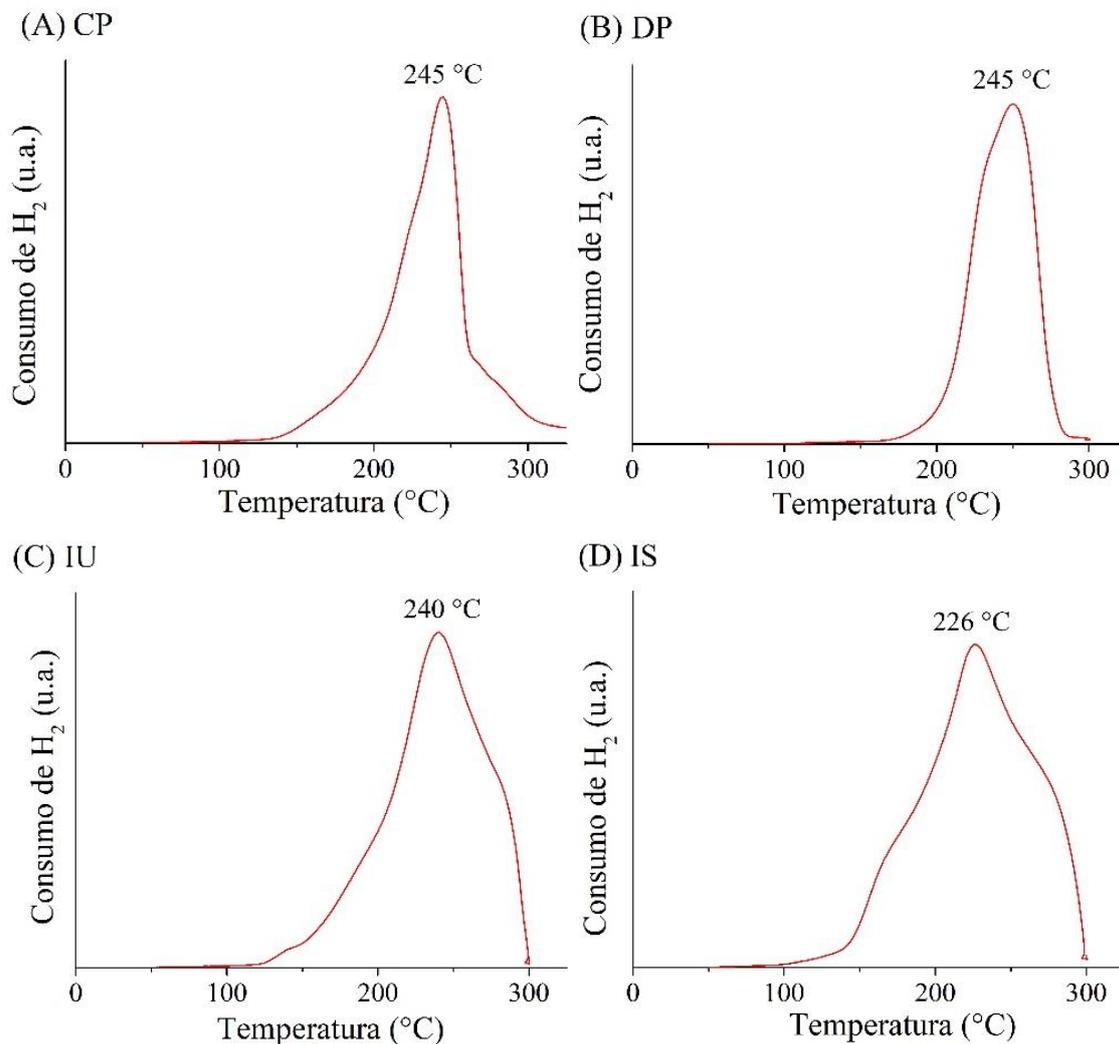
As características de redutibilidade dos materiais foram exploradas pelo método de redução à temperatura programa com hidrogênio. Os termogramas para os materiais sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS) são apresentados na Figura 15. Estimou-se a redutibilidade dos materiais a partir do cálculo do grau de redução (Equação 8). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Grau de redução estimado para os materiais $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).

<i>Material</i>	<i>Grau de redução, α (%)</i>
CP	101
DP	100
IU	100
IS	102

Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 15: Termogramas de redução dos materiais $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por (A) co-precipitação (CP); (B) deposição-precipitação (DP); (C) impregnação via úmida (IU) e (D) impregnação via seca (IS).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Nos perfis de redução, observam-se picos assimétricos centrados em 245 °C, 245 °C, 240 °C e 226 °C para os materiais sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS), respectivamente. Esses são referentes à redução do Cu^{2+} a Cu^0 . O grau de redução determinado para os materiais variou entre 100 e 102% (Tabela 15), indicando que todo o CuO presente nas amostras foi reduzido até a temperatura de 300 °C.

Avaliou-se a basicidade dos catalisadores através da análise de dessorção de CO_2 à temperatura programada e a dispersão e a área metálica de cobre por ensaios de passivação com N_2O . Os resultados destas investigações são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat}) até a temperatura de 300 °C, dispersão (D_{Cu}) e área metálica de cobre (A_{Cu}⁰) investigados pelo método de passivação com N₂O, dos materiais de Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS) e para o material não promovido Cu₅₀Zn₅₀ (NP).

<i>Material</i>	<i>Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat})</i>	<i>D_{Cu} (%)</i>	<i>A_{Cu}⁰ (m² g_{cat}⁻¹)</i>
NP	0,092	1,2	2,6
CP	0,135	9,0	15,6
DP	0,088	5,3	10,7
IU	0,083	2,5	7,2
IS	0,065	2,1	6,1

Fonte: (Arquivo pessoal)

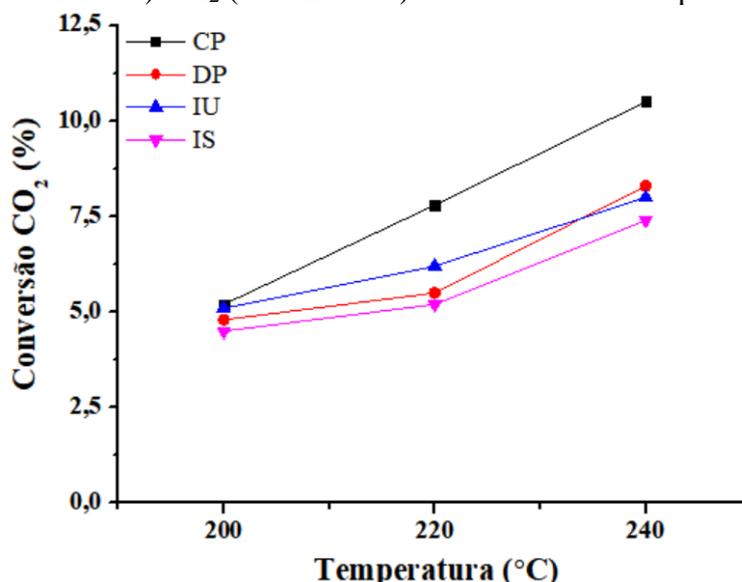
A quantidade de CO₂ dessorvido dos materiais estudados até a temperatura de 300 °C variou entre 0,065 e 0,135 mmol g⁻¹_{cat}. Para o material não promovido, sintetizado por co-precipitação (Cu₅₀Zn₅₀), o valor obtido foi de 0,092 mmol g⁻¹_{cat}. Esses valores se relacionam diretamente com a quantidade de sítios básicos presentes nos materiais, então, ordenando-os por sua basicidade, temos que: CP > NP > DP > IU > IS. Os métodos de síntese nos quais o promotor foi adicionado posteriormente (DP, IU e IS) levaram a uma redução na quantidade de sítios básicos dos catalisadores, o que resultou em quantidade de CO₂ dessorvido mais baixa que aquela observada para o catalisador não promovido. Estudos reportam que a formação de partículas menores de cobre influencia na quantidade de sítios básicos devido ao maior contato interfacial com os demais óxidos (PHONGAMWONG et al., 2017; WITOON et al., 2018). Os materiais DP, IU e IS apresentaram tamanhos médios de cristalito de cobre próximos ao do material não promovido (Tabelas 7 e 13), indicando que a incorporação posterior do promotor não teve efeito sobre a diminuição das partículas de cobre, o que pode estar relacionado com os valores próximos das quantidades de sítios básicos apresentados por eles.

A dispersão e área metálica de cobre variaram entre 1,2% – 9,0% e 2,6 m² g_{cat}⁻¹ – 15,6 m² g_{cat}⁻¹, respectivamente (Tabela 16). As tendências de dispersão e área metálica de cobre são similares às observadas para a área específica (Tabela 14) e tamanho de partícula evidenciadas pelas imagens de MET (Figura 13), indicando uma relação entre esses parâmetros. A maior área metálica de cobre foi obtida para o material CP, a qual foi 6 vezes maior do que aquela obtida para o material não promovido (NP). Esses resultados concordam com a literatura e reforçam que os promotores, co-precipitados junto ao cobre

e ao zinco, contribuem para a formação de partículas menores e mais uniformes (Figura 13), resultando em maiores áreas metálicas (CRUZ et al., 2019; WANG et al., 2019b).

O desempenho dos materiais de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS) foi investigado na reação de hidrogenação de CO_2 , aplicando-se temperaturas entre 200 e 240 °C, à pressão de 3 MPa. Os resultados obtidos nos ensaios catalíticos são apresentados nas Figuras 16 e 17.

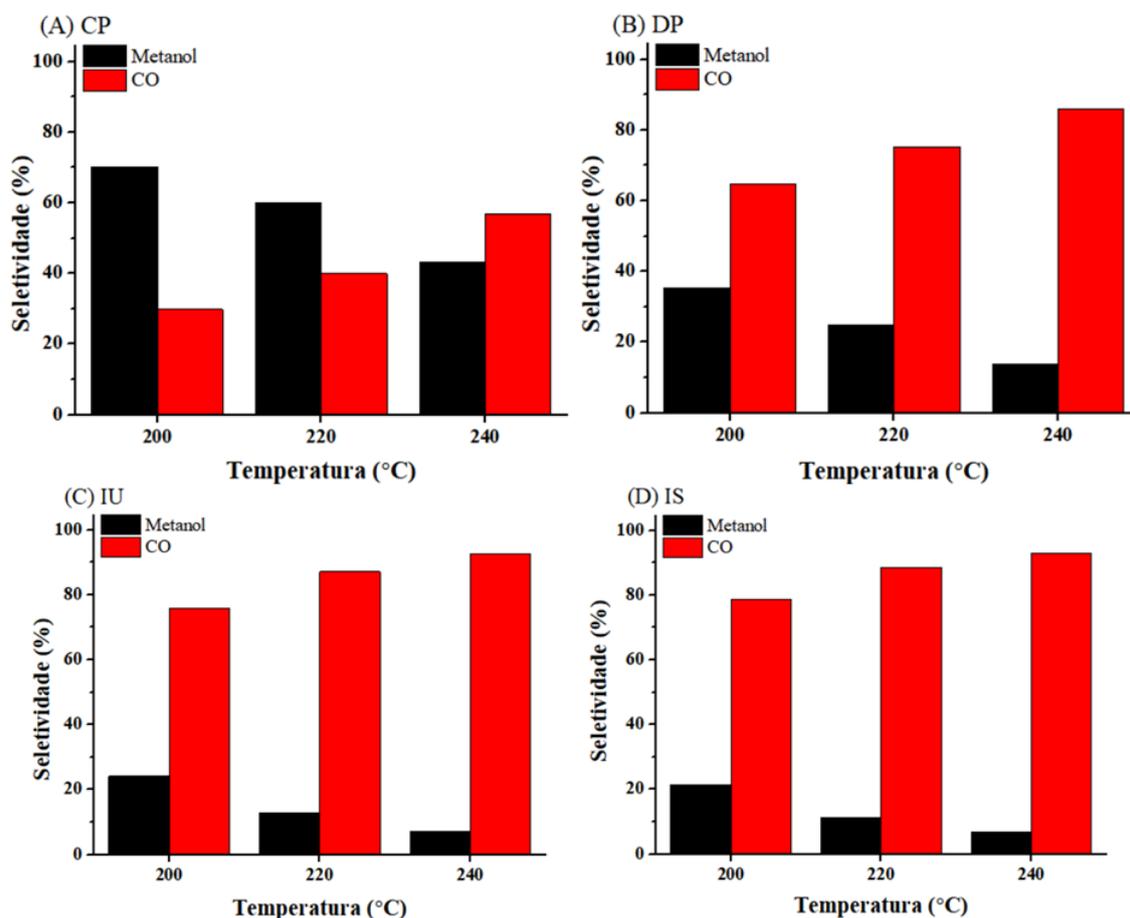
Figura 16: Conversão de CO_2 nos materiais de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida e impregnação via seca (IS). Os ensaios foram realizados entre 200-240 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO_2 (5 mL min^{-1}) e H_2 (15 mL min^{-1}) e uma velocidade espacial de $6 \text{ L g}^{-1} \text{ h}^{-1}$.



Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os resultados apresentados na Figura 16, na faixa de temperatura estudada, o material sintetizado por co-precipitação apresentou o melhor desempenho catalítico, atingindo conversões de CO_2 entre 5% e 10%, embora os demais materiais tenham apresentado conversões próximas, com valores entre 4,5% e 8%. Dentre os materiais preparados por diferentes metodologias de síntese, o CP apresentou a maior área específica. Maiores áreas específicas podem favorecer a dispersão dos sítios ativos e aumentar a atividade dos catalisadores (WANG et al., 2019b). Além disso, a síntese por co-precipitação favoreceu a formação de sítios básicos se comparada com as demais, como mostrado pela análise de DTP- CO_2 , o que contribuiu para a adsorção e ativação do CO_2 , levando a maiores valores de conversão.

Figura 17: Seletividade aos produtos (metanol e CO) do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ preparado por: (A) co-precipitação (CP); (B) deposição-precipitação (DP); (C) impregnação via úmida (IU); (D) impregnação via seca (IS).

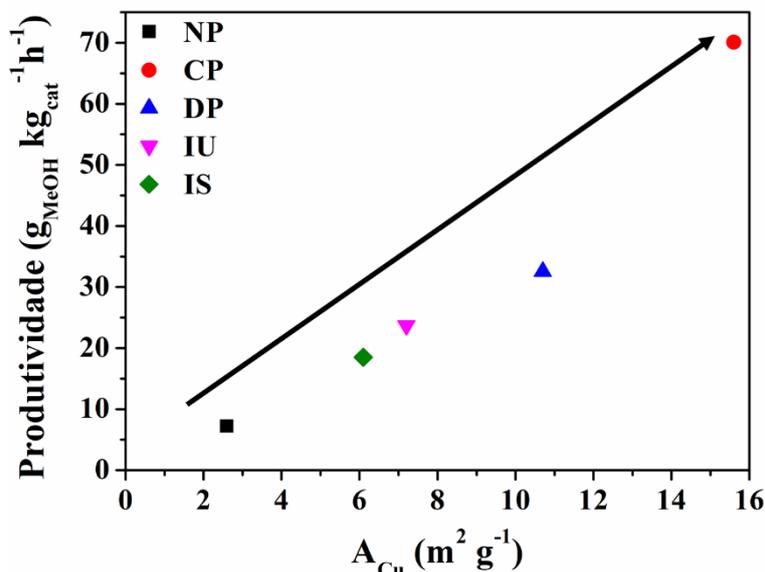


Fonte: (Arquivo pessoal)

Em termos de seletividade, sob as condições reacionais estudadas, observou-se a formação, principalmente, de CO e metanol (Figura 17). À exceção do material preparado por co-precipitação nas temperaturas de 200 °C e 220 °C, em que se atingiram seletividades a metanol de 70% e 60%, respectivamente, o CO se manteve como o produto majoritário (Figura 17). Devido à natureza da reação, o aumento da temperatura favorece a produção de CO e desfavorece a de metanol, já que a reação reversa à de deslocamento gás-água é endotérmica e a reação de formação de metanol é exotérmica.

A Figura 18 apresenta a produtividade mássica de metanol, na temperatura de 200 °C, como função da área metálica de cobre dos catalisadores.

Figura 18: Produtividade mássica de metanol na reação de hidrogenação de CO₂, T = 200 °C, H₂/CO₂ = 3, velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹, 3 MPa, como função da área metálica de cobre dos catalisadores Cu₅₀Zn₅₀ (NP) e Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e impregnação via seca (IS).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Conforme apresentado na Figura 18, a produtividade mássica de metanol, a 200 °C, variou entre 7,2 e 70,1 g_{MeOH} kg_{cat}⁻¹ h⁻¹. Como resultado das maiores conversão de CO₂ (5%) e seletividade a metanol (70,2%) a 200 °C, o CP foi o material que apresentou a maior produtividade mássica de metanol. É provável que o desempenho diferenciado do CP esteja relacionado ao fato de que, neste material, o Nb, ao atuar como um promotor estrutural, favoreceu a exposição de uma maior área de cobre (Tabela 14) e a formação de interfaces mais extensas entre o Cu e o ZnO. De acordo com Zander et al. (2013) esses são alguns dos requisitos considerados ideais para um bom desempenho catalítico de materiais aplicados à hidrogenação de CO₂ para a síntese de metanol (ZANDER et al., 2013). Observou-se um incremento significativo da produtividade mássica de metanol com o aumento da área metálica de cobre. Esta correlação positiva também foi relatada em trabalhos anteriores (DIN et al., 2018; PAN et al., 1988).

Comparando-se os resultados do Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por co-precipitação (CP), em termos de conversão e seletividade a metanol, com o de materiais que foram abordados na Tabela 1 da seção introdutória a este capítulo, nota-se que o desempenho do material investigado no presente trabalho foi similar àquele do CuO-ZnO-ZrO₂-SiO₂, reportado por Phongamwong et al. (2017). Naquele trabalho, aplicando-se o material de CuO-ZnO-ZrO₂-SiO₂, a 200 °C e 2 MPa, obtiveram-se 3% de conversão de CO₂ e 70%

de seletividade a metanol (PHONGAMWONG et al., 2017). Diferentemente da condição de pressão explorada por Phongamwong et al. (2017), as reações com o CP foram realizadas a 3 MPa, o que pode ter contribuído para a adsorção e ativação do CO₂, levando a um ligeiro aumento na conversão de CO₂ (5,2%) comparativamente ao trabalho citado.

2.4.3. Materiais de Cu/Zn promovidos por Al, Cr, Ga, Nb ou Zr

Nesta terceira etapa do trabalho, objetivou-se estudar o efeito da natureza química do promotor no desempenho catalítico na reação de hidrogenação de CO₂ a metanol. Foram investigados materiais de Cu/Zn promovidos com 5% em massa de Al, Cr, Ga, Nb ou Zr, sintetizados por co-precipitação (metodologia, dentre as exploradas aqui, que levou à síntese do Cu/Zn/Nb com a melhor performance para a produção de metanol a partir da reação de hidrogenação do CO₂). Avaliou-se também, individualmente, o desempenho do cobre e do zinco. Para fins comparativos, ressalta-se que serão retomados alguns resultados obtidos para o Cu/Zn não promovido e para o Cu/Zn/Nb.

A Tabela 17 apresenta os teores mássicos dos metais nos materiais sintetizados por co-precipitação, determinados por estudos de FRX. Para comparação, também são mostrados na Tabela 17 os teores nominais dos respectivos catalisadores.

Tabela 17 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais nos materiais.

<i>Material</i>	<i>Teor nominal (% m)</i>	<i>Teor obtido por FRX (%m)</i>
Cu	100	100
Zn	100	100
Cu/Zn	50 : 50	48 : 52
Cu/Zn/Al	50 : 45 : 5	50 : 44 : 6
Cu/Zn/Cr	50 : 45 : 5	49 : 46 : 5
Cu/Zn/Ga	50 : 45 : 5	51 : 44 : 5
Cu/Zn/Nb	50 : 45 : 5	50 : 46 : 4
Cu/Zn/Zr	50 : 45 : 5	52 : 43 : 5

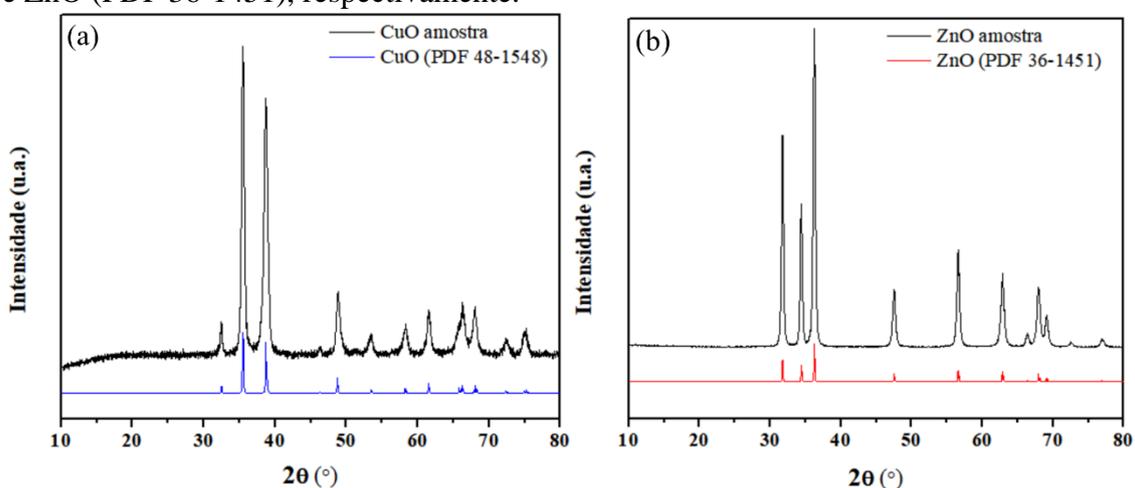
Fonte: (Arquivo pessoal)

De forma geral, observa-se que os teores mássicos dos metais nos materiais sintetizados foram próximos dos nominais, indicando a conformidade das condições de síntese adotadas, como a escolha do agente precipitante (NaHCO₃), a faixa de pH (7,0-8,0) e a temperatura (60 °C). Destaca-se que o teor mássico de Al, Cr, Ga, Nb ou Zr nos catalisadores de Cu/Zn manteve-se em torno de 5%, como era desejado, tendo variado entre 4 e 6%. O método de precipitação adotado consiste na mistura de duas soluções,

uma delas contendo os sais precursores dos metais (Cu ou Zn ou Cu e Zn ou Cu e Zn e Al, Cr, Ga, Nb ou Zr) e a outra contendo o agente precipitante (NaHCO_3). Desta maneira, a precipitação deve ocorrer instantaneamente durante a mistura. Nessas condições tem-se um grau de supersaturação crítico e espera-se então que a nucleação das partículas sólidas seja predominantemente homogênea e, conseqüentemente, o tamanho médio das partículas seja relativamente pequeno (ERTL; KNÄ; WEITKAMP, 2008; WALTON, 1967). A cristalinidade destes materiais foi investigada pela técnica de DRX. Os difratogramas obtidos são mostrados nas Figuras 19 e 20.

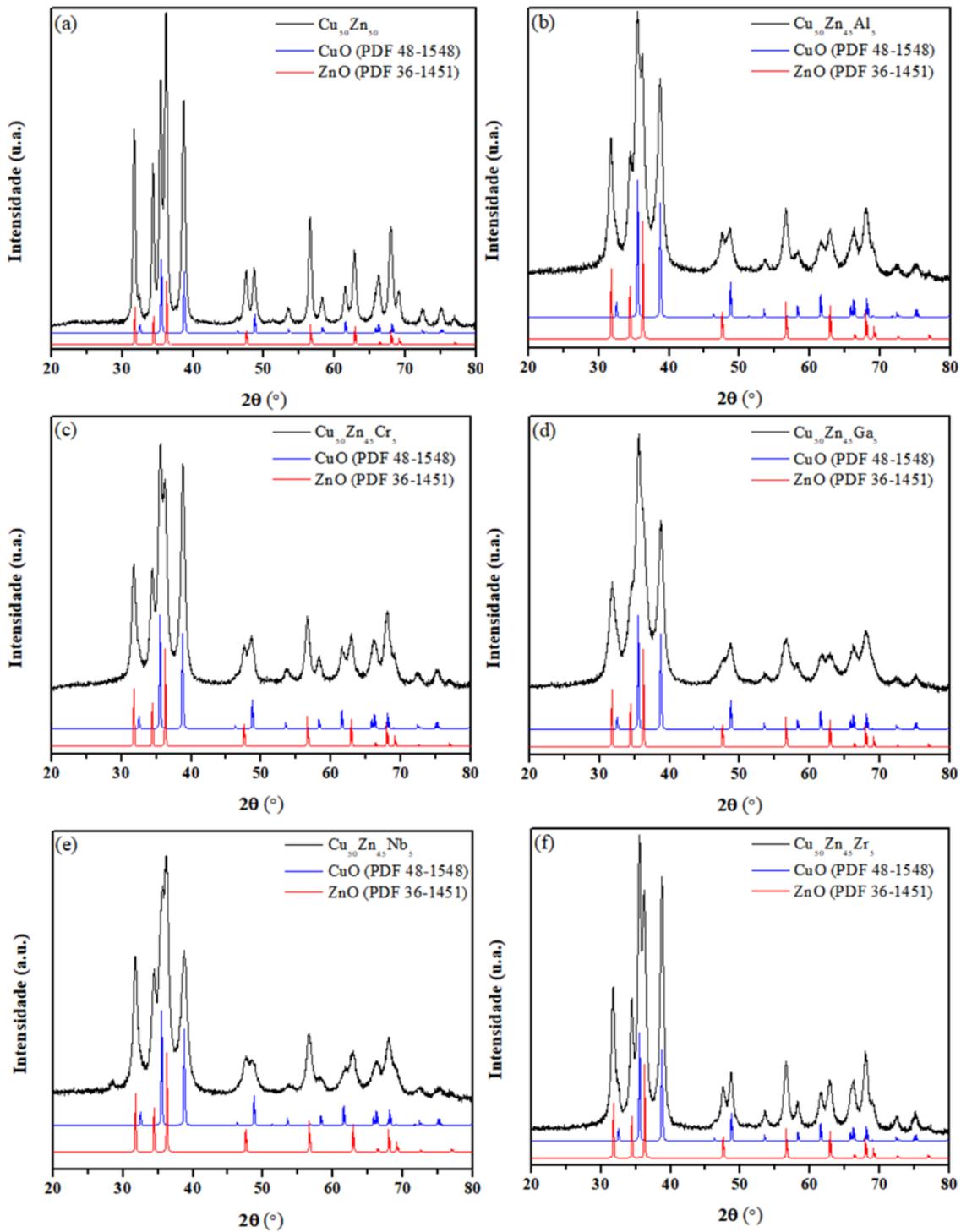
Os difratogramas da Figura 19 revelam a formação de materiais cristalinos. Na Figura 19 (a) o difratograma do CuO apresenta picos em $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 58,3^\circ, 61,5^\circ, 66,2^\circ, 69,0^\circ, 72,4^\circ, 75,0^\circ$ que correspondem respectivamente aos planos cristalinos (-111), (111), (202), (020), (202), (113), (022), (220), (311) e (222) do CuO (PDF 48-1548). Na Figura 19 (b) os picos de difração em $2\theta = 31,8^\circ; 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ, 56,6^\circ, 62,9^\circ, 68,0^\circ, 77,0^\circ$ são atribuídos aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (004) do ZnO (PDF 36-1451), respectivamente.

Figura 19: Difratogramas de raios X dos materiais de (a) CuO, (b) ZnO. Os difratogramas dos óxidos de cobre e zinco foram comparados aos dos padrões de CuO (PDF 48-1548) e ZnO (PDF 36-1451), respectivamente.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 20: Difratogramas de raios X dos materiais de (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$, (b) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Al}_5$, (c) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Cr}_5$, (d) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Ga}_5$, (e) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ e (f) $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Zr}_5$. Para comparação são apresentados os difratogramas de compostos padrão de CuO (PDF 48-1548) e ZnO (PDF 36-1451).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Nos difratogramas dos materiais de Cu/Zn promovidos com Al, Cr, Ga, Nb e Zr (mostrados nas Figuras 20b, 20c, 20d, 20e e 20f, respectivamente) são perceptíveis quase todos os picos referentes às fases cristalinas de CuO e ZnO, observados no difratograma do material de Cu/Zn (Figura 20a). Nos difratogramas referentes aos catalisadores de Cu/Zn/Al (Figura 20b), Cu/Zn/Cr (Figura 20c), Cu/Zn/Ga (Figura 20d), Cu/Zn/Nb (Figura 20e) e Cu/Zn/Zr (Figura 20f) não foram observados picos de difração associados com Al₂O₃, Cr₂O₃, Ga₂O₃, Nb₂O₅ ou ZrO₂. Este resultado pode ser explicado pela formação de partículas de óxidos de alumínio, cromo, gálio, nióbio ou zircônio amorfas ou, alternativamente, cristalinas e pequenas, altamente dispersas nesses materiais. Não se observou qualquer deslocamento dos picos de difração em relação aos dos padrões analisados, indicando assim a formação de uma mistura destes óxidos.

Para avaliar o tamanho médio de cristalito do CuO nos materiais à base de Cu, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 7) aplicada ao pico em $2\theta = 38,7^\circ$, referente ao plano cristalográfico (111) do CuO. Os valores calculados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 – Tamanho médio do cristalito de CuO (L_{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β , nos materiais à base de Cu.

<i>Material</i>	<i>(hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>β (°)</i>	<i>L_{hkl} (nm)</i>
Cu	(111)	38,7	0,56	16
Cu/Zn	(111)	38,7	0,62	14
Cu/Zn/Al	(111)	38,7	1,26	7
Cu/Zn/Cr	(111)	38,7	0,74	12
Cu/Zn/Ga	(111)	38,7	0,95	9
Cu/Zn/Nb	(111)	38,7	1,55	6
Cu/Zn/Zr	(111)	38,7	0,92	10

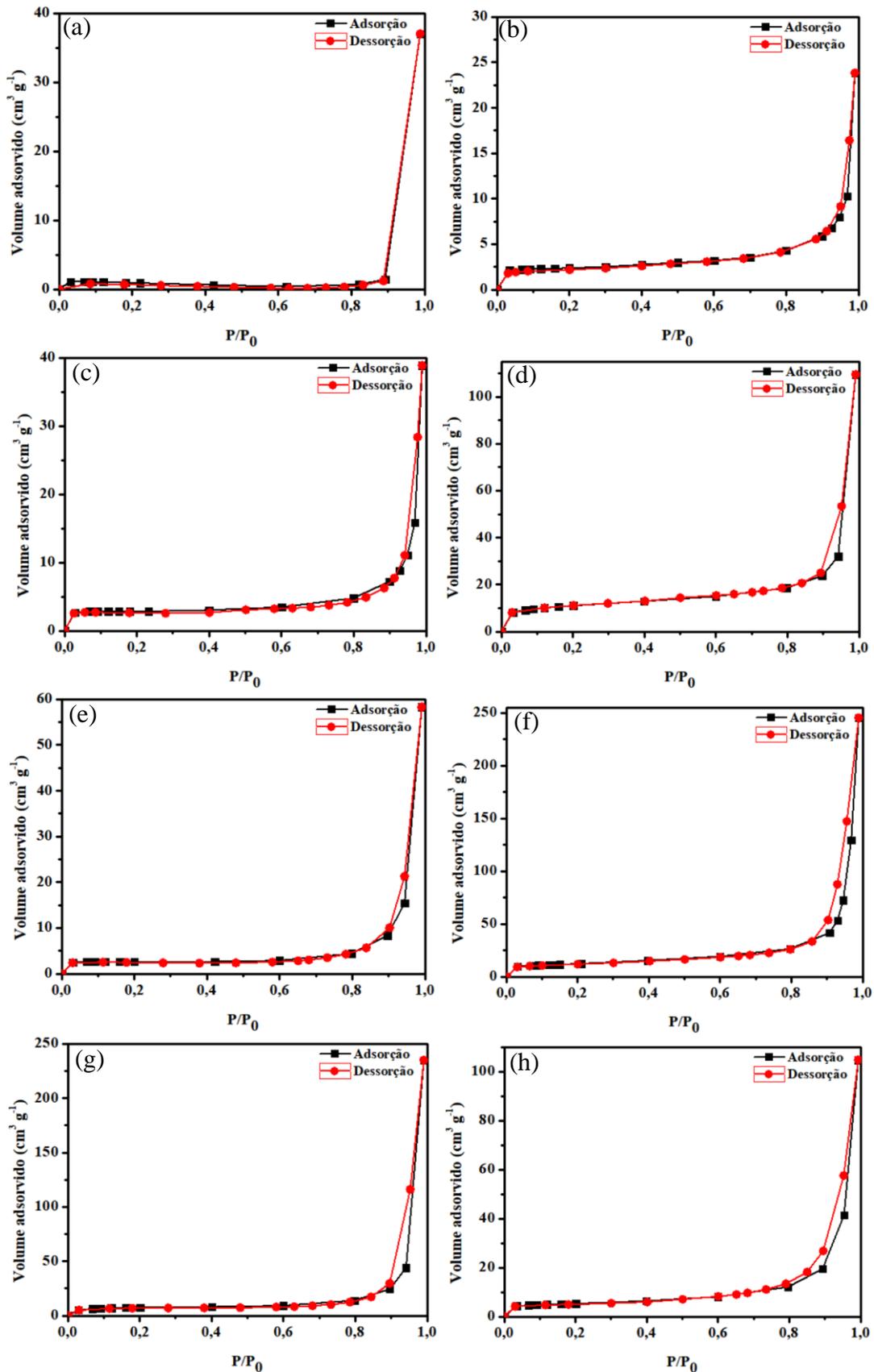
Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os dados da Tabela 18, o tamanho médio de cristalito de óxido de cobre no CuO foi de 16 nm, enquanto do material Cu/Zn foi de 14 nm. Para os materiais promovidos os valores variaram de 6 até 12 nm. Em particular, a adição dos promotores Al, Cr, Ga, Nb e Zr ao catalisador de Cu/Zn levou a uma redução de 50%, 13%, 32%, 60% e 30%, respectivamente, no tamanho médio de cristalito de CuO em relação àquele do material não-promovido. Estes resultados indicam que os promotores, independentemente de sua natureza química, facilitaram a dispersão do precursor da fase ativa de cobre sobre a fase de zinco.

Para avaliar as propriedades texturais dos materiais, em termos de área específica e estrutura porosa, foram realizadas análises de fisissorção de N₂ com obtenção das isotermas, que são mostradas na Figura 21. As áreas específicas dos catalisadores, determinadas pelo método de BET a partir dos dados de fisissorção de N₂, são apresentadas na Tabela 19.

As isotermas apresentadas na Figura 21 são do tipo II, típicas de materiais não-porosos, conforme classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Nessas curvas o volume de N₂ adsorvido aumentou abruptamente em pressões relativas superiores a 0,9. O perfil das isotermas do tipo II se deve à adsorção irrestrita de multicamadas de N₂ quando P/P₀ aproxima-se de 1. A espessura dessas multicamadas de N₂ adsorvido parece aumentar sem limite quando P/P₀ = 1 (THOMMES et al., 2015).

Figura 21: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 correspondentes aos materiais de (a) CuO, (b) ZnO, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 19 – Áreas específicas dos materiais sintetizados, determinadas pelo método de BET, a partir dos resultados de fisissorção de N₂.

<i>Material</i>	<i>Área específica, S_{BET} (m² g⁻¹)</i>
CuO	3
ZnO	8
Cu/Zn	9
Cu/Zn/Al	31
Cu/Zn/Cr	12
Cu/Zn/Ga	41
Cu/Zn/Nb	48
Cu/Zn/Zr	17

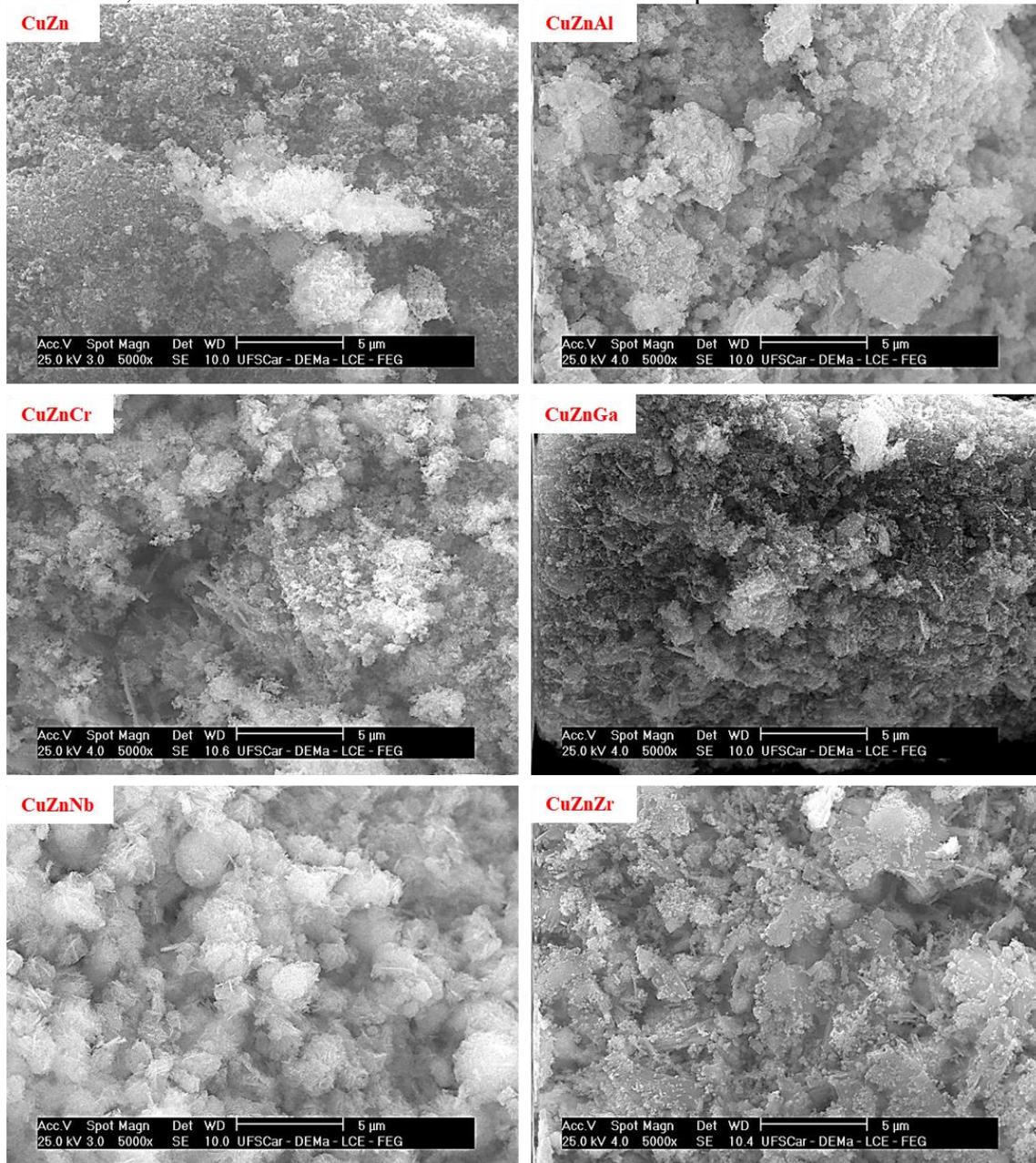
Fonte: (Arquivo pessoal)

As áreas específicas do CuO, ZnO e Cu/Zn foram de 3, 8 e 9 m² g⁻¹, enquanto aquelas dos materiais de Cu/Zn promovidos com Cr, Zr, Al, Ga e Nb foram de 12, 17, 31, 41 e 48 m² g⁻¹, respectivamente. Portanto, na presença destes promotores, a área específica dos catalisadores aumentou em até 5 vezes em comparação com aquela do material não promovido (Tabela 19). Este aumento significativo pode estar associado à formação de partículas óxidas relativamente menores. Estes resultados condizem com os dados de DRX (Tabela 18). Por exemplo, para os materiais Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Ga e Cu/Zn/Nb, que apresentaram as maiores áreas específicas dentre os materiais à base de Cu/Zn investigados (Tabela 19), obtiveram-se os menores tamanhos médios de cristalito de CuO (Tabela 18).

As características texturais dos materiais também foram exploradas por análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados desses estudos são mostrados nas Figuras 22 a 24.

Nas imagens de MEV da Figura 22 percebe-se que os diferentes promotores investigados levaram à formação de materiais com morfologias diferentes, com agregados irregulares, resultando em catalisadores com diferentes áreas específicas (Tabela 19), embora os resultados de DRX tenham revelado que estes catalisadores apresentam estrutura cristalina similar (Figura 20). A presença dos elementos Cu, Zn e dos promotores Al, Cr, Ga, Nb ou Zr foi confirmada pelos resultados de MEV-EDS, com teores mássicos dos metais próximos aos nominais.

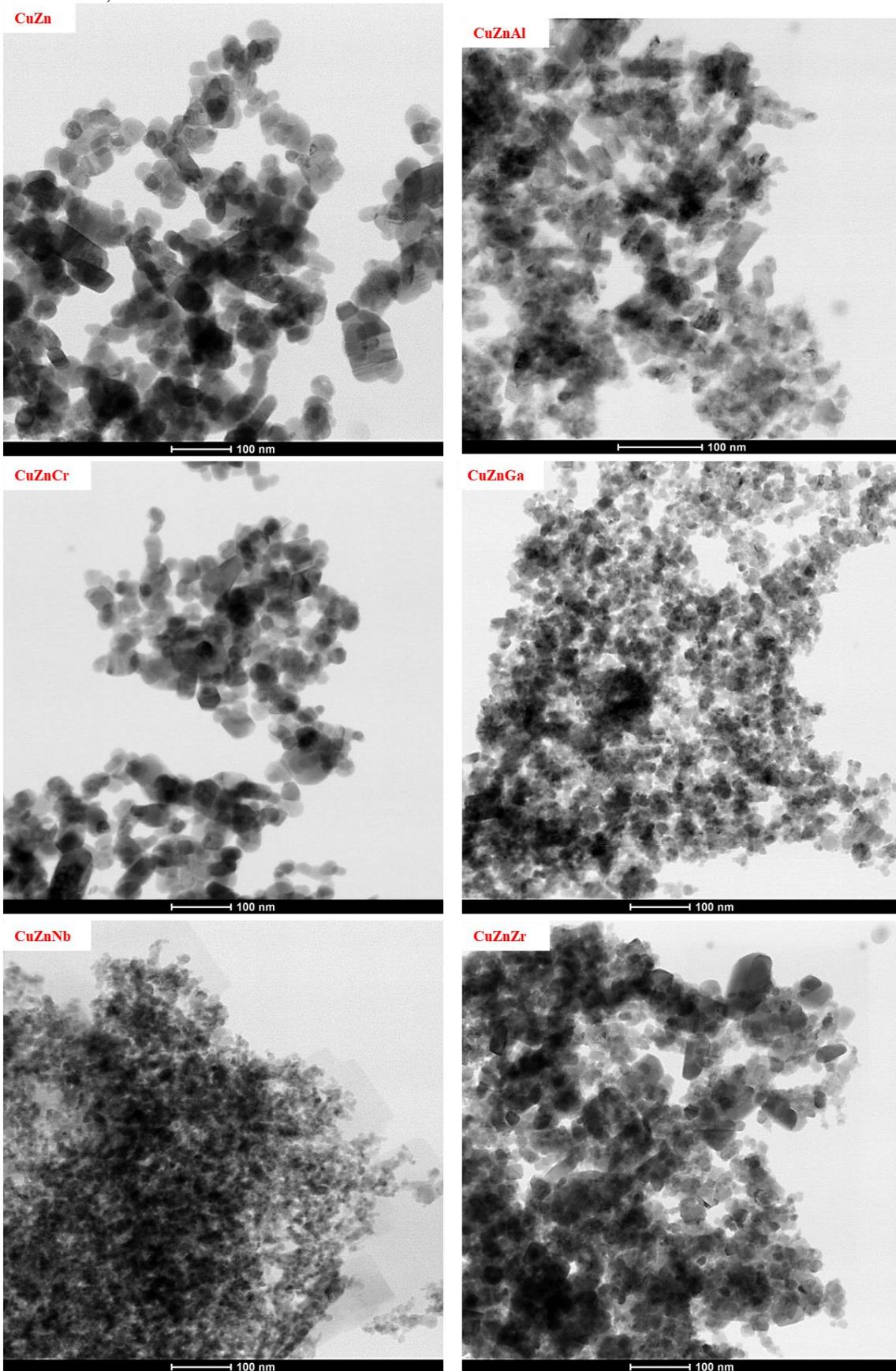
Figura 22: Imagens de MEV dos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr e teores mássicos dos metais obtidos por MEV-EDS.



<i>Material</i>	<i>Teor mássico (%) obtido por MEV – EDS</i>		
<i>$Cu_{50}Zn_{50}$</i>	Cu = $51,9 \pm 0,8$	Zn = $48,1 \pm 0,7$	---
<i>$Cu_{50}Zn_{45}Al_5$</i>	Cu = $49,5 \pm 0,6$	Zn = $44,3 \pm 0,5$	Al = $6,2 \pm 0,2$
<i>$Cu_{50}Zn_{45}Cr_5$</i>	Cu = $50,5 \pm 0,9$	Zn = $44,6 \pm 0,3$	Cr = $4,9 \pm 0,1$
<i>$Cu_{50}Zn_{45}Ga_5$</i>	Cu = $51,0 \pm 0,6$	Zn = $44,1 \pm 0,3$	Ga = $4,9 \pm 0,2$
<i>$Cu_{50}Zn_{45}Nb_5$</i>	Cu = $50,1 \pm 0,9$	Zn = $44,8 \pm 0,4$	Nb = $5,1 \pm 0,1$
<i>$Cu_{50}Zn_{45}Zr_5$</i>	Cu = $50,5 \pm 0,9$	Zn = $44,2 \pm 0,3$	Zr = $5,3 \pm 0,2$

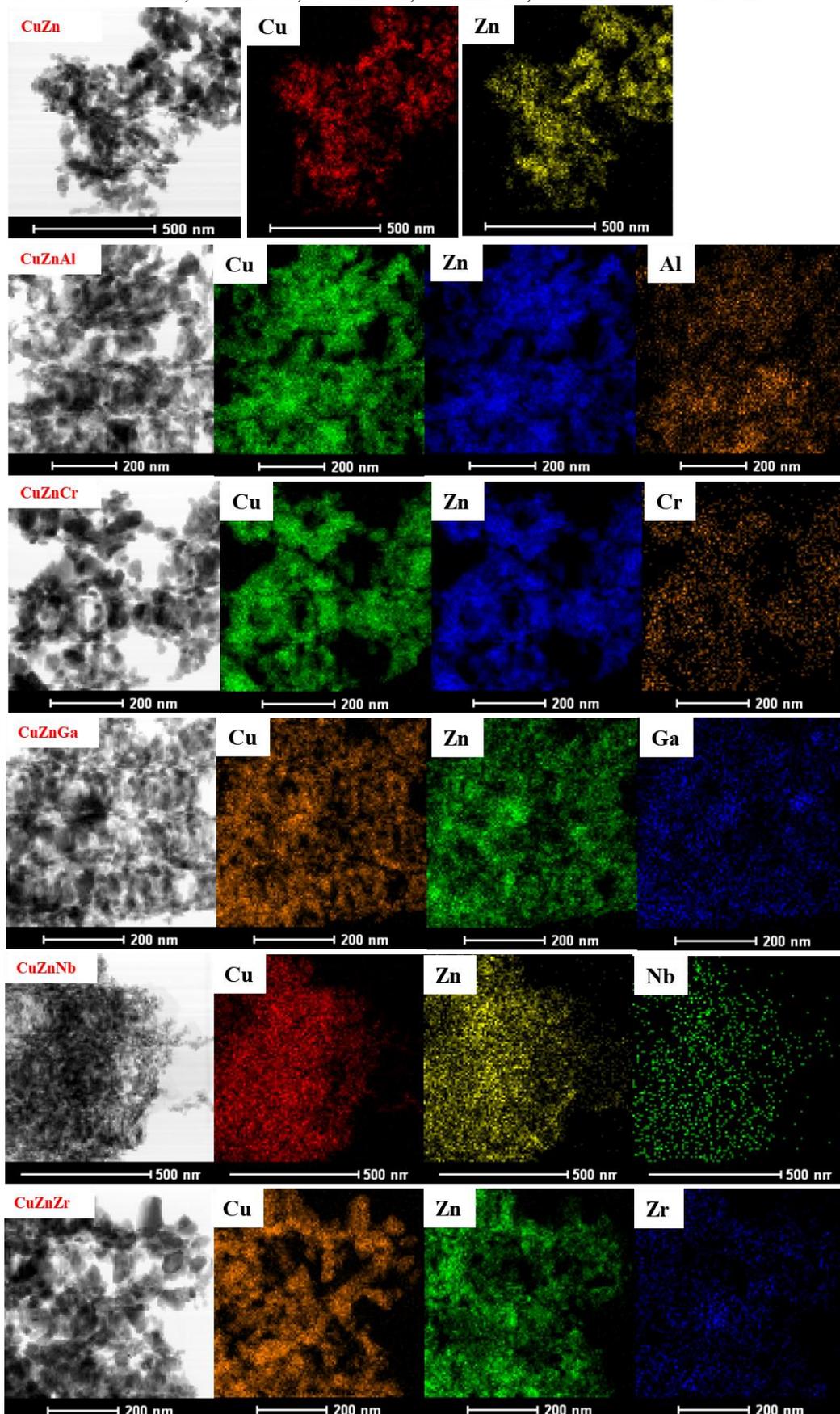
Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 23: Imagens de MET dos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 24: Mapeamento de EDS com distribuição elementar dos metais componentes dos materiais: Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr.



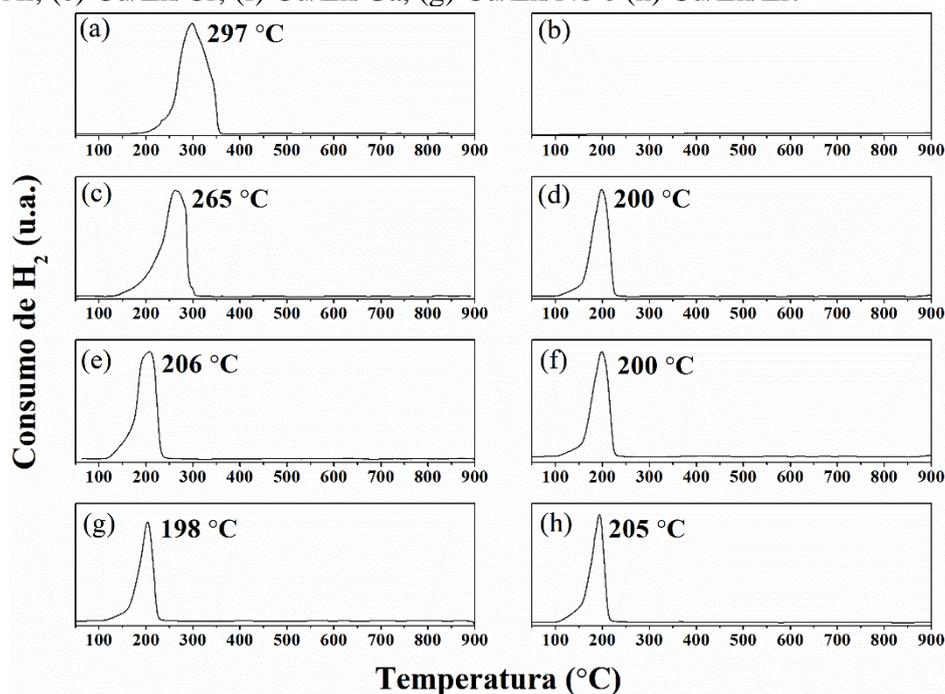
Fonte: (Arquivo pessoal)

Pelas micrografias apresentadas na Figura 23 verificou-se que as partículas dos diferentes materiais analisados não apresentaram uma morfologia bem definida. Essa característica é comum para materiais sintetizados por métodos de co-precipitação em etapa única na qual os cristalitos do óxido de um dos elementos sofrem influência, por interação química, dos cristalitos dos demais elementos presentes e isso dificulta ou mesmo impede o crescimento preferencial de um dos planos cristalográficos. É geralmente desse crescimento preferencial de um plano em relação aos dos demais que surgem as morfologias bem definidas (DE JONG, 2009; ZABILSKIY et al., 2015). Em termos de tamanho de partícula, verifica-se que todos os materiais promovidos apresentaram partículas menores do que as do material não promovido, corroborando os dados de DRX (Figura 20) e de área específica (Tabela 19). Pelo mapeamento de EDS, apresentado na Figura 24, verificou-se uma distribuição homogênea dos elementos nos materiais.

Para avaliar as características de redutibilidade dos materiais, em particular as faixas de temperatura em que ocorre a redução de óxidos componentes dos catalisadores, utilizou-se o método de redução a temperatura programada com hidrogênio. Os perfis de redução dos materiais de CuO, ZnO, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr são mostrados na Figura 25.

Nos perfis de redução dos materiais de CuO, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr observam-se picos assimétricos centrados em 297 °C, 265 °C, 200 °C, 206 °C, 200 °C, 198 °C e 205 °C (Figura 25a, 25c, 25d, 25e, 25f, 25g e 25h, respectivamente). Eles correspondem à redução de Cu^{2+} a Cu^0 ($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$). As diferenças nos perfis de redução dos catalisadores à base de Cu podem ser associadas a distintas interações entre os componentes dos materiais, que, por sua vez, dependem das características de dispersão, do tamanho do cristalito e do grau de cristalização do CuO (FIGUEIREDO; ANDRADE; FIERRO, 2010). O termograma do ZnO (Figura 25b) mostra que ele não se reduziu no intervalo de temperatura investigado nas análises de RTP- H_2 , corroborando o que também foi evidenciado no trabalho de Melián-Cabrera et al. (2002) (MELIÁN-CABRERA; GRANADOS; FIERRO, 2002).

Figura 25: Termogramas de redução dos materiais de (a) CuO, (b) ZnO, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Comparando-se o perfil de redução do CuO (Figura 25a) ao do Cu/Zn (Figura 25c) é perceptível que a adição de ZnO reduziu a temperatura de redução do CuO de maneira pronunciada. De acordo com o que foi reportado em trabalhos anteriores (LUNKENBEIN et al., 2015; NIE et al., 2019), o Zn age como um modificador estrutural e também como reservatório de hidrogênio, o que pode favorecer a redução do CuO. Nota-se também que na presença dos promotores (Figura 25d, 25e, 25f, 25g e 25h) os picos de redução do CuO estão centrados em menores temperaturas se comparados ao pico de redução do Cu/Zn (Figura 25c). Os promotores podem atuar como espaçadores estruturais, facilitando ainda mais a dispersão do CuO e, conseqüentemente, a redução dessa espécie. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Matter, Braden e Ozkan (2004), em que foi investigada a redutibilidade do CuO, por meio da análise dos perfis dos termogramas obtidos por RTP-H₂, de amostras suportadas e não-suportadas (MATTER; BRADEN; OZKAN, 2004). Naquele trabalho, os materiais de CuO (100 %mol), Cu/Zn (50/50 %mol) e Cu/Zn/Zr (40/30/30 %mol) foram expostos a uma vazão de 50 mL min⁻¹ de 5% de H₂/N₂, com uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, e observaram-se picos de redução centrados em 350 °C, 250 °C e 195 °C, respectivamente. De acordo com os autores, tanto o ZnO quanto o ZrO₂ foram responsáveis por facilitar a dispersão do CuO, reduzindo a energia necessária para ocasionar a transformação estrutural do óxido de

cobre a cobre metálico (MATTER; BRADEN; OZKAN, 2004). Estimou-se a redutibilidade dos materiais a partir do cálculo do grau de redução (Equação 8). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 – Grau de redução estimado para os materiais de Cu, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr.

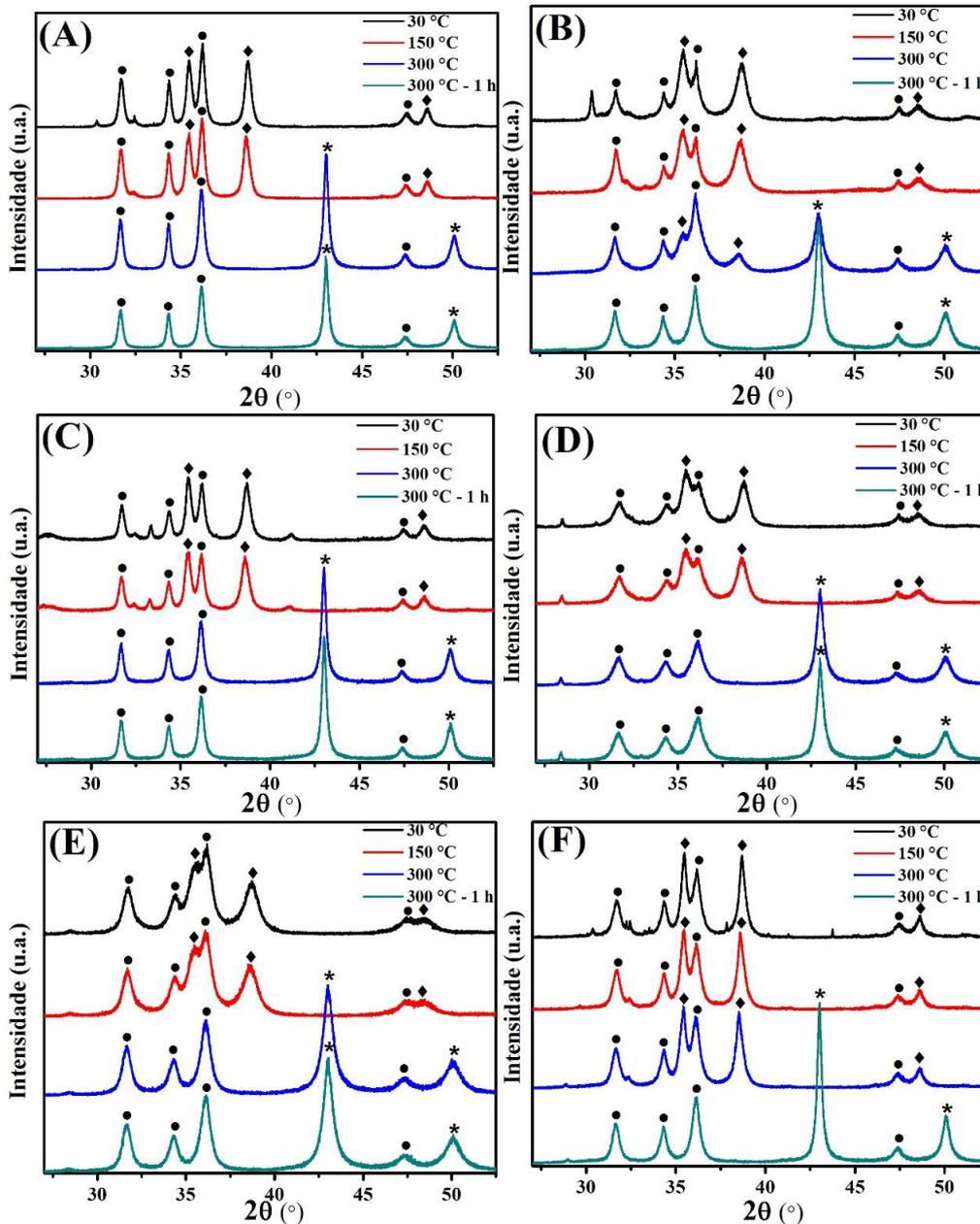
Material	Grau de redução, α (%)
Cu	93
Cu/Zn	94 \pm 2
Cu/Zn/Al	100
Cu/Zn/Cr	100
Cu/Zn/Ga	101
Cu/Zn/Nb	101
Cu/Zn/Zr	100

Fonte: (Arquivo pessoal)

O grau de redução determinado para os materiais variou entre 93 e 101% (Tabela 20). Na ausência do Zn (material de Cu) ou dos promotores (material de Cu/Zn) verificaram-se os menores valores de grau de redução (93 e 94%, respectivamente), o que pode estar associado ao fato de que o Zn e os promotores facilitam a dispersão do CuO, favorecendo a redução dessa espécie.

A redução do CuO e conseqüente formação do Cu⁰ nos materiais de Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr foi estudada por difração de raios X *in situ* (DRX *in situ*). Nestes experimentos, as amostras em temperatura ambiente foram expostas a uma vazão de gás contendo hidrogênio e, sob esta atmosfera redutora, foram aquecidas até 300 °C. As amostras permaneceram nesta temperatura por 1 h. A Figura 26 mostra os difratogramas dos materiais investigados, registrados em 30 °C, 150 °C, 300 °C e 300 °C após 1 h de redução.

Figura 26: Difratomogramas de raios X *in situ* das amostras de (A) CuZn, (B) CuZnAl, (C) CuZnCr, (D) CuZnGa, (E) CuZnNb, (F) CuZnZr. Os picos de difração destacados são relativos às fases de (♦) CuO, (●) ZnO e (*) Cu⁰. Os difratogramas em preto, vermelho, azul e verde foram registrados a 30 °C, 150 °C, 300 °C e após 1 h de redução a 300 °C, respectivamente.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Para todos os materiais, os picos de difração referentes ao ZnO ($2\theta = 31,8^\circ; 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ$ - PDF 36-1451) não se alteraram em função do aumento da temperatura. Esses resultados estão de acordo com aqueles obtidos por RTP-H₂ (Figura 25b) e com os de outros trabalhos (MELIÁN-CABRERA; GRANADOS; FIERRO, 2002), e confirmam que o ZnO não se reduz no intervalo de temperatura avaliado nas análises de DRX *in situ* (até 300 °C). Por outro lado, em geral, os picos de difração do CuO ($2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ,$

48,7° - PDF 48-1548) são evidentes nos difratogramas correspondentes a 30 °C e 150 °C, mas não constam nos difratogramas referentes à temperatura de 300 °C, indicando que estas espécies foram reduzidas em uma temperatura inferior a 300 °C. Isso é condizente com o surgimento no difratograma registrado a 300 °C de picos de difração em $2\theta = 43,3^\circ$ e $50,5^\circ$, que correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (111) e (200) do Cu^0 (PDF 4-836). Não foram evidenciados picos em $2\theta = 29,4^\circ$, $36,5^\circ$ e $42,2^\circ$ referentes a espécies Cu_2O (PDF 3-892), mesmo naqueles difratogramas registrados entre 150 °C e 300 °C, que não são mostrados na Figura 25. Esses dados indicam que o CuO se reduz diretamente a Cu^0 sem a formação do intermediário Cu_2O e suportam a interpretação dos termogramas apresentados na Figura 24.

Para determinar o tamanho médio de cristalito de Cu^0 nos materiais de cobre, utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 7) aplicada ao pico em $2\theta = 43,3^\circ$ (Figura 26), referente ao plano cristalográfico (111) do Cu^0 . Os valores calculados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Tamanho médio de cristalito de Cu^0 (L_{hkl}), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β , nos materiais de Cu investigados por DRX *in situ*.

<i>Material</i>	<i>(hkl)</i>	<i>2θ (°)</i>	<i>β (°)</i>	<i>L_{hkl} (nm)</i>
Cu/Zn	(111)	43,3	0,30	29
Cu/Zn/Al	(111)	43,3	0,41	21
Cu/Zn/Cr	(111)	43,3	0,31	27
Cu/Zn/Ga	(111)	43,3	0,38	22
Cu/Zn/Nb	(111)	43,3	0,65	13
Cu/Zn/Zr	(111)	43,3	0,32	26

Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os dados da Tabela 21, o tamanho médio de cristalito de Cu^0 do material de Cu/Zn foi de 29 nm, enquanto aqueles dos materiais promovidos variaram entre 13 nm e 27 nm. A adição dos promotores Al, Cr, Ga, Nb e Zr ao catalisador de Cu/Zn resultou em uma redução de 27%, 7%, 24%, 55% e 10%, respectivamente, no tamanho médio de cristalito de Cu^0 em relação àquele do material não-promovido. É possível que o tamanho médio do cristalito de Cu^0 dos materiais investigados aqui impacte na hidrogenação de CO_2 a metanol, tomando como base o que foi reportado no trabalho de Chu et al. (2013). Neste estudo, catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃, preparados pelo método de precipitação em etapas sequenciais, na ausência ou na presença de surfactantes distintos, especificamente o hidróxido de tetraetilamônio (HTEA) ou o

polietilenoglicol (PEG), apresentaram desempenhos catalíticos distintos na reação de hidrogenação de CO a metanol (CHU et al., 2013). Dentre os materiais investigados, o de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado na presença de 2% em massa de HTEA foi o que apresentou a maior produtividade a metanol frente aos demais catalisadores. Tal desempenho foi associado ao tamanho médio de cristalitos de Cu⁰ e à área metálica de cobre no material. Os tamanhos médios de cristalito de Cu⁰ dos materiais explorados no trabalho de Chu et al. (2013) oscilaram de 15,3 nm até 19,0 nm, enquanto as áreas metálicas de cobre se estenderam de 17,9 m² g⁻¹ até 41,6 m² g⁻¹. O material de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparado na presença de 2% em massa de HTEA apresentou tamanho médio de cristalito de Cu⁰ de 15,3 nm e área metálica de cobre de 41,6 m² g⁻¹. Portanto, um tamanho de cristalito de Cu⁰ relativamente pequeno e uma área metálica de cobre relativamente grande favoreceram a produção de metanol a partir da reação entre CO e H₂ em fase gasosa (CHU et al., 2013).

A investigação de área metálica de cobre na superfície dos materiais à base de Cu foi realizada por passivação com N₂O. Neste experimento, o primeiro ciclo de redução com hidrogênio (RTP-H₂ 1) foi realizado até 300 °C a fim de se garantir que o CuO fosse reduzido a Cu⁰ e, conseqüentemente, que a posterior passivação com N₂O acontecesse apenas sobre o Cu⁰ com formação do Cu₂O ($2 \text{ Cu}^0 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2$). No trabalho de Berndt, Briehn e Evert (1992), por exemplo, verificou-se que o tratamento térmico de redução em catalisadores de CuO-ZnO-MeO_x (Me = Mn, Cr e Al) em temperaturas superiores a 300 °C poderia levar a uma redução parcial dos demais óxidos componentes do material, além do CuO, implicando em uma sobredeterminação da área metálica do cobre (BERNDT; BRIEHN; EVERT, 1992).

Os resultados obtidos, em termos de dispersão e área metálica de cobre, encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22 – Dispersão (D_{Cu}) e área metálica (A_{Cu^0}) correspondentes aos catalisadores à base de cobre, investigados pelo método de passivação com N₂O.

<i>Material</i>	<i>D_{Cu} (%)</i>	<i>A_{Cu⁰} (m² g_{cat}⁻¹)</i>
Cu	0,3	0,6
Cu/Zn	1,2	2,6
Cu/Zn/Al	5,5	8,2
Cu/Zn/Cr	2,1	3,8
Cu/Zn/Ga	7,8	11,5
Cu/Zn/Nb	9,0	15,6
Cu/Zn/Zr	3,2	5,6

Fonte: Arquivo pessoal

As dispersões de Cu e as áreas metálicas de Cu variaram entre 0,3 e 9% e 0,6 e 15,6 m² g⁻¹_{cat}, respectivamente (Tabela 22). Analisando-se os dados da Tabela 22, nota-se um padrão de variação da dispersão e da área metálica de cobre semelhante ao que foi observado para a área específica (Tabela 19) e tamanhos de partículas evidenciados pelas análises de MET (Figura 23), o que indica a existência de uma relação entre esses parâmetros. Sabe-se que uma menor área específica gera, por consequência, uma menor razão área externa/volume da partícula do catalisador, aumentando a quantidade de átomos no interior dos sólidos (*bulk*) em detrimento da quantidade desses elementos na superfície do material.

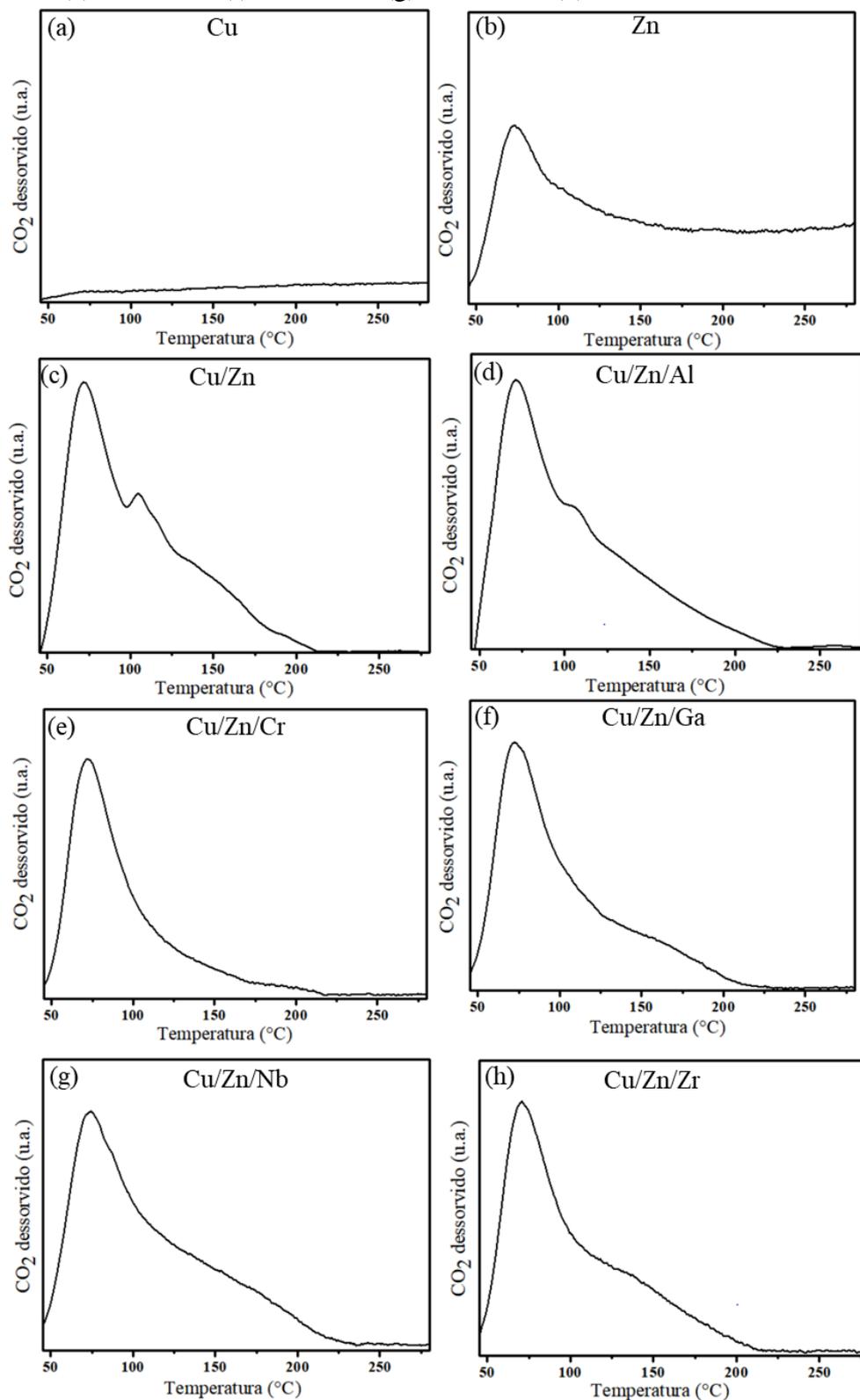
De acordo com o que é reportado na literatura (ARENA et al., 2008; CHARY et al., 2007), a área metálica é influenciada pelo teor metálico, pela composição elementar da superfície em materiais suportados ou compósitos, bem como pela área específica apresentada pelos materiais. Comparando-se o Cu ao Cu/Zn, verifica-se que na presença de Zn a área metálica aumentou cerca de 4 vezes, ao passo que nos materiais de Cu/Zn promovidos esse aumento chegou a 6 vezes (para o Cu/Zn/Nb) em relação ao material de Cu/Zn não-promovido. Esses resultados concordam com os de Wang et al. (2019b) e reforçam que os promotores, co-precipitados junto com o cobre e o zinco, contribuíram para a formação de partículas de cobre menores e mais homogêneas (Figura 23), resultando em maiores áreas metálicas (CRUZ et al., 2019; WANG et al., 2019b).

Os resultados de dispersão e área metálica de cobre encontrados aqui concordam com aqueles de trabalhos anteriores nos quais os materiais à base de cobre também foram sintetizados por co-precipitação (TISSERAUD et al., 2015; WANG et al., 2019b). Os materiais à base de Cu/Zn deste trabalho apresentam um teor mássico de cobre de aproximadamente 50% (Tabela 17) e, de acordo com o que foi reportado por Chary et al. (2007), materiais com elevados teores de cobre tendem a apresentar menores dispersões deste metal. A exemplo, em um material de Cu/ZrO₂ observou-se uma redução de 73% para 13% de dispersão de cobre ao aumentar o teor mássico deste metal de 1,2% para 19%, respectivamente (CHARY et al., 2007). Em outro trabalho, Tisseraud et al. (2015) também reportaram uma diminuição de 10,6% para 2,2% de dispersão de cobre, em catalisadores de Cu/Zn sintetizados por co-precipitação, elevando-se o teor mássico de Cu de 30% para 91%, respectivamente (TISSERAUD et al., 2015).

A quantidade de sítios básicos dos materiais foi investigada por meio de ensaios de dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂). A Figura 27 mostra as curvas

de dessorção de CO₂ e a Tabela 23 apresenta os dados de quantidade de CO₂ dessorvido dos materiais até a temperatura de 300 °C.

Figura 27: Curvas de dessorção de CO₂ dos materiais de (a) Cu, (b) Zn, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb, (h) Cu/Zn/Zr até 300 °C.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 23 – Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat}) dos materiais até a temperatura de 300 °C.

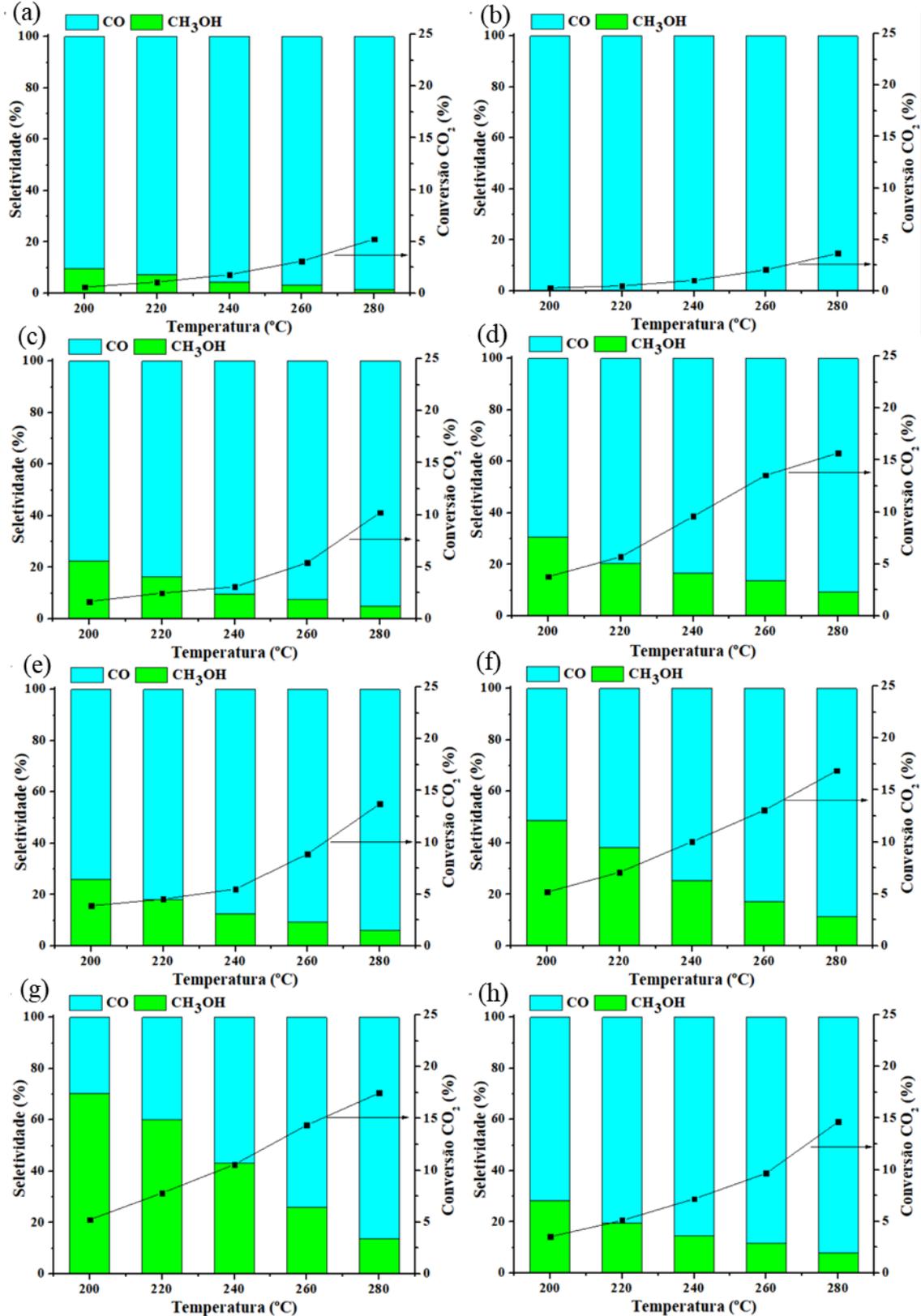
<i>Material</i>	<i>Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat})</i>
Cu	0,002
Zn	0,024
Cu/Zn	0,092
Cu/Zn/Al	0,151
Cu/Zn/Cr	0,098
Cu/Zn/Ga	0,132
Cu/Zn/Nb	0,135
Cu/Zn/Zr	0,158

Fonte: (Arquivo pessoal)

A quantidade de CO₂ dessorvido dos catalisadores até a temperatura de 300 °C variou entre 0,002 e 0,158 mmol g⁻¹_{cat}. Esses valores relacionam-se diretamente com a quantidade de sítios básicos presentes nos diferentes materiais. De acordo com os dados mostrados na Tabela 23 e a curva de dessorção de CO₂ do Cu (Figura 27), esse material apresentou basicidade desprezível. O Zn, por sua vez, apresentou uma quantidade de CO₂ dessorvido de 0,024 mmol g⁻¹_{cat} (Tabela 23) e o respectivo pico de dessorção de CO₂ centrado em 70 °C (Figura 27b). No caso do Cu/Zn, a basicidade superficial aumentou consideravelmente em relação às do Cu e do Zn, apresentando uma quantidade de CO₂ dessorvido de 0,092 mmol g⁻¹_{cat} e um pico de dessorção centrado em 75 °C com um ombro em 110 °C (Figura 27c). Esse resultado comprova que no material bimetálico, devido à interação das diferentes fases, novos sítios básicos de adsorção de CO₂ são formados, corroborando o que é relatado na literatura (HUANG et al., 2015; TILLEY; TILLEY, 2013). Pode-se perceber que os catalisadores promovidos exibiram uma quantidade de sítios básicos maior frente ao material não-promovido (Cu/Zn), seguindo a seguinte ordem: Cu/Zn/Zr > Cu/Zn/Al > Cu/Zn/Nb > Cu/Zn/Ga > Cu/Zn/Cr > Cu/Zn (Tabela 23). As curvas de dessorção de CO₂ desses materiais não apresentaram diferenças significativas entre elas. Nessas curvas, nota-se um pico principal de dessorção centrado em ~ 75 °C (Figura 27d, 27e, 27f, 27g e 27h).

Realizaram-se os ensaios catalíticos com os materiais de Cu, Zn, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr e os principais resultados encontram-se na Figura 28.

Figura 28: Desempenho catalítico dos materiais de (a) Cu, (b) Zn, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Al, (e) Cu/Zn/Cr, (f) Cu/Zn/Ga, (g) Cu/Zn/Nb e (h) Cu/Zn/Zr em termos de conversão de CO₂ e seletividade a CH₃OH e CO. Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹.



Fonte: (Arquivo pessoal)

O cobre e o zinco foram investigados individualmente e, pelo desempenho catalítico desses materiais (Figuras 28a e 28b, respectivamente), houve produção de metanol apenas sobre Cu, com seletividade $\leq 10\%$ na faixa de temperatura investigada. Por outro lado, utilizando-se o zinco como catalisador apenas CO foi detectado como produto da reação ($S_{CO} = 100\%$ em toda faixa de temperatura investigada). Esses resultados indicam que, em catalisadores de Cu/Zn, o cobre é o componente que leva à formação de metanol a partir da reação de hidrogenação de CO_2 , corroborando o que foi evidenciado em outros trabalhos da literatura (ARENA et al., 2008; HUANG et al., 2015; NAKAMURA; CHOI; FUJITANI, 2003). Em termos de atividade, a conversão de CO_2 variou de 0,6 a 5,2% e de 0,3 a 3,6% para o Cu e o Zn, respectivamente, na faixa de temperatura entre 200 °C e 280 °C.

O desempenho do Cu/Zn (Figura 28c), por sua vez, foi melhor que os dos materiais de Cu e Zn individuais, com conversões que variaram de 1,6% ($T = 200\text{ °C}$) a 10,2% ($T = 280\text{ °C}$), o que pode estar relacionado à sinergia entre Cu e Zn na interface Cu-Zn. Neste caso, principalmente na região fronteira entre o Cu e o ZnO ocorre a adsorção do CO_2 e ativação da ligação C=O desta molécula (GUIL-LÓPEZ et al., 2019; KATTEL et al., 2016). Já a adsorção e clivagem das ligações das moléculas de H_2 ocorrem nos sítios metálicos de cobre. Os átomos de hidrogênio resultantes da dissociação das moléculas de H_2 sofrem, então, um fenômeno de transferência (*spillover*) em direção ao CO_2 adsorvido. Considerando-se esse mecanismo que é comumente proposto na literatura (GUIL-LÓPEZ et al., 2019; KATTEL et al., 2016; WANG et al., 2019a), o contato íntimo do cobre metálico com o óxido de zinco é necessário para facilitar o *spillover* de hidrogênio. Isso sugere que não apenas pequenas partículas metálicas de cobre, que podem criar um maior contato interfacial com fase de ZnO, são importantes para a ocorrência da reação, mas também uma distribuição homogênea das fases metálica e óxida é de fundamental importância para essa reação (WITOON et al., 2018).

Os materiais promovidos foram mais ativos no intervalo de temperatura investigado se comparados ao Cu/Zn, apresentando conversões que variaram de 4 a 17%. Nos resultados dos ensaios de passivação com N_2O (Tabela 22), verificaram-se as maiores dispersões e áreas metálicas de Cu para estes materiais. A importância do incremento nesses parâmetros é que, frequentemente, eles têm sido diretamente relacionados à atividade de catalisadores à base de Cu aplicados à hidrogenação do CO_2 para a síntese de metanol, pois aumenta-se o contato interfacial do cobre com o suporte óxido,

facilitando tanto a adsorção e ativação do CO₂ como o *spillover* de H₂ do Cu⁰ para o CO₂ adsorvido (ÁLVAREZ et al., 2017; NIE et al., 2019; PHONGAMWONG et al., 2017). Pelos resultados da análise de MET, apresentados na Figura 23, percebe-se ainda que na presença dos promotores formaram-se partículas menores se comparadas àquelas do material não promovido (Cu/Zn), as quais são mais reativas que partículas maiores, aumentando a atividade dos catalisadores. As partículas menores apresentam uma maior proporção de sítios coordenativamente insaturados (WANG et al., 2019a). Nesses sítios há mais energia e, por isso, eles são menos estáveis e tendem a ser mais reativos.

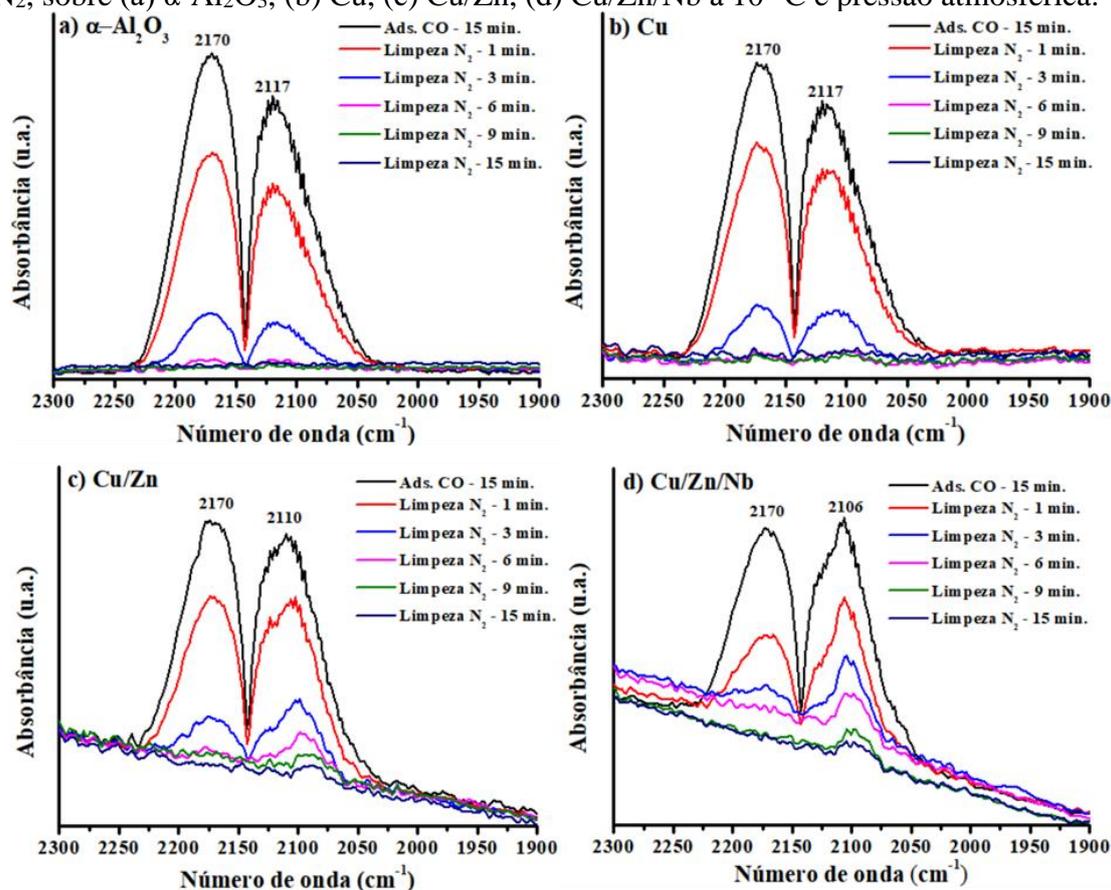
Em relação à seletividade aos produtos de reação, sob as condições empregadas neste trabalho, para o Cu, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb e Cu/Zn/Zr observou-se a formação de CH₃OH, CO e apenas traços de CH₄. De forma geral, verifica-se na Figura 28 que a formação de metanol diminuiu em função do aumento da temperatura entre 200 °C e 280 °C. Um comportamento oposto foi observado para a formação de CO. A produção de CO está associada à ocorrência da reação reversa à de deslocamento gás-água, que compete com aquela de formação do metanol e sabe-se que em temperaturas relativamente mais altas a reação reversa à de deslocamento gás-água ($\Delta H_{298\text{ K}}^0 = + 41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) é termodinamicamente favorecida frente àquela que leva à formação de metanol a partir do CO₂ e H₂ ($\Delta H_{298\text{ K}}^0 = - 49,4 \text{ kJ mol}^{-1}$). Diversos estudos mostram experimentalmente uma redução significativa na seletividade a metanol quando a temperatura é aumentada em uma determinada faixa. Por exemplo, no trabalho de Bukhtiyarova et al. (2017), utilizando-se um catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃, sob condições de P = 3 MPa e uma razão molar dos gases de alimentação H₂/CO₂ = 7/2, verificou-se que um aumento na temperatura de 200 °C para 260 °C levou a uma redução na seletividade a metanol de 68% para 35% (BUKHTIYAROVA et al., 2017).

Nas Figuras 28d, 28e, 28f, 28g e 28h também se observa que, em cada temperatura investigada, os materiais promovidos foram mais seletivos à produção de metanol e menos seletivos à formação de CO que o material de Cu/Zn não promovido (Figura 28c). A 200 °C, por exemplo, o Cu/Zn/Nb e o Cu/Zn/Ga apresentaram, respectivamente, seletividade de 70% e 49% à formação de metanol frente a 22% para o material de Cu/Zn não promovido. Por outro lado, nesta mesma temperatura, esses materiais apresentaram seletividade à produção de CO de 30% (Cu/Zn/Nb) e 51% (Cu/Zn/Ga) frente a 78% para o material não promovido. Portanto, a adição de promotores ao material de Cu/Zn levou à intensificação da produção de metanol em relação a CO.

A formação do metanol pode ocorrer por duas rotas principais (KATTEL et al., 2016), que incluem: (i) a reação reversa à de deslocamento gás-água, *RWGS* ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), seguida pela hidrogenação do CO a metanol ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), normalmente denominada como “rota *RWGS* + hidro CO”; e (ii) a hidrogenação direta do CO_2 ao intermediário HCOO^* ($\text{CO}_2^* + \text{H}^* \rightarrow \text{HCOO}^*$), seguida pela sua hidrogenação e dissociação a metanol ($\text{HCOO}^* + 5 \text{H}^* \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$), denominada como “rota do formiato”, em alusão ao intermediário HCOO^* . Considerando-se a rota que compreende a reação reversa a de deslocamento gás-água, forma-se CO^* e uma diferença na estabilidade de adsorção desse intermediário poderia nos ajudar a entender, em parte, a grande diferença de seletividade observada para o Cu/Zn e o Cu/Zn/Nb. Dessa forma, realizaram-se ensaios de adsorção de CO sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Cu, Cu/Zn e Cu/Zn/Nb e os resultados espectroscópicos obtidos por DRIFTS, após 15 min de adsorção de CO e durante o tempo de purga com N_2 de 1, 3, 6, 9 e 15 min, são apresentados na Figura 29.

Na Figura 29a as bandas centradas em 2170 cm^{-1} e 2117 cm^{-1} são referentes ao CO gasoso (DANDEKAR et al., 1998; HORNÉS et al., 2009; YAO et al., 2019) e elas desaparecem completamente após 3 min de purga com N_2 , uma vez que essa espécie não se quimissorve sobre a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é um material inerte. O mesmo comportamento foi observado nos espectros relativos ao Cu (Figura 29b), indicando que não há adsorção detectável de CO sobre cobre e o que se observa é, principalmente, CO em fase gasosa ou CO fisissorvido. Analisando-se a intensidade relativa da banda em $\sim 2117 \text{ cm}^{-1}$ (comparativamente à intensidade da banda em $\sim 2170 \text{ cm}^{-1}$), nota-se que ela é praticamente a mesma para o CO em fase gasosa na ausência de catalisador (Figura 29a) e na presença de Cu (Figura 29b). Para o Cu/Zn (Figura 29c) e para o Cu/Zn/Nb (Figura 29d) observa-se um aumento na intensidade relativa da banda em $\sim 2117 \text{ cm}^{-1}$. É importante destacar que esta banda apresenta, para os catalisadores de Cu/Zn e Cu/Zn/Nb, um formato diferente daquele evidenciado para o Cu. Esse resultado sugere que há sobreposição das bandas de CO em fase gasosa e de CO adsorvido sobre os catalisadores de Cu/Zn e Cu/Zn/Nb. Para esses dois materiais, ainda mais evidente para o Cu/Zn/Nb, após 6 min de limpeza com N_2 , há uma banda centrada em $\sim 2090 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída ao estiramento C-O de espécies CO adsorvidas sobre o Cu^0 (DANDEKAR et al., 1998). Esse resultado nos indica que a maior estabilidade do CO sobre o Cu/Zn/Nb pode justificar, ao menos em parte, o desempenho deste material na formação de metanol.

Figura 29: Espectros de DRIFTS referentes à adsorção de CO, seguida por purga com N₂, sobre (a) α -Al₂O₃, (b) Cu, (c) Cu/Zn, (d) Cu/Zn/Nb à 10 °C e pressão atmosférica.

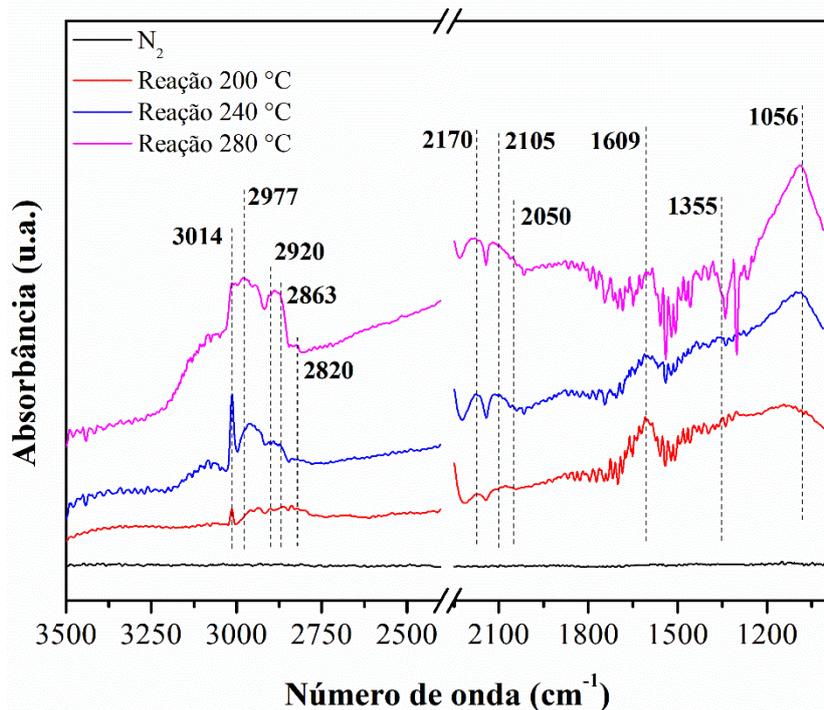


Fonte: (Arquivo pessoal)

A fim de investigar a rota de formação de metanol no Cu/Zn/Nb, realizaram-se análises de DRIFTS *in situ* do material aplicado à reação de hidrogenação de CO₂. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 30.

Nos espectros obtidos em diferentes temperaturas reacionais, aplicando-se o Cu/Zn/Nb como catalisador, são observadas bandas em: 1355 cm⁻¹, 1609 cm⁻¹, 2863 cm⁻¹, 2977 cm⁻¹, referentes, respectivamente, às vibrações $\nu_s(\text{OCO})$, $\nu_{as}(\text{OCO})$, $\nu(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}) + \nu_{as}(\text{OCO})$ das espécies formiato; 1056 cm⁻¹, 2820 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ referentes, respectivamente, às vibrações $\nu(\text{OCH}_3)$, $\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ das espécies metóxi; e em 2050 cm⁻¹ referente à vibração $\nu(\text{CO})$ de espécies CO_{ad}. As atribuições estão sintetizadas na Tabela 24.

Figura 30: Espectros de DRIFTS obtidos *in situ* na reação de hidrogenação de CO₂, a 0,5 MPa, sobre Cu/Zn/Nb, nas temperaturas de 200 °C, 240 °C e 280 °C.



Número de onda (cm⁻¹)

Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 24 – Atribuições dos sinais evidenciados nos espectros obtidos para o Cu/Zn/Nb aplicado à reação de hidrogenação de CO₂.

<i>Espécie</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>Referência</i>
Formiato	1355	$\nu_s(\text{OCO})$	(WANG et al., 2017a)
	1609	$\nu_{as}(\text{OCO})$	(WANG et al., 2017a)
	2863	$\nu(\text{CH})$	(WANG et al., 2017a)
	2977	$\delta(\text{CH}) + \nu_{as}(\text{OCO})$	(WANG et al., 2017a)
Metóxi	1056	$\nu(\text{OCH}_3)$	(WANG et al., 2017a)
	2820	$\nu_s(\text{CH}_3)$	(WANG et al., 2017a)
	2920	$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	(WANG et al., 2017a)
CO_(g)	2170	-	(VOGT et al., 2018)
	2105	-	(VOGT et al., 2018)
CO_{ad}	2050	-	(YAO et al., 2019)
CH_{4(g)}	3014	-	(VOGT et al., 2018)
H₂O	1650	$\delta(\text{OH})$	(HERBURGER et al., 2019)

Independente da temperatura, podem ser identificadas espécies de intermediários das duas rotas de formação do metanol, tanto da “rota RWGS + hidro CO” bem como da “rota do formiato”. Isso nos indica que neste material o metanol está sendo sintetizado pelas duas vias. Com o aumento de temperatura os sinais referentes ao CO_(g) se intensificam, o que justifica a considerável redução na seletividade a metanol observada

para esse material em maiores temperaturas. A banda em 3014 cm^{-1} pode ser atribuída ao $\text{CH}_{4(g)}$. Nas condições de análise, o outro sinal, entre 1400 cm^{-1} e 1300 cm^{-1} também característico do metano (DAI et al., 2020; NIST, 2021), não foi identificado. Nos testes catalíticos realizados em linha, observou-se a sua formação apenas em quantidade residual. Por outro lado, nos estudos de infravermelho, é possível que este composto tenha se concentrado no meio reacional, já que para manter a célula de reação pressurizada em $0,5\text{ MPa}$ foi necessário manter a saída da câmara com uma mínima abertura por uma válvula agulha, o que pode ter resultado no sinal pronunciado em 3014 cm^{-1} observado nos espectros coletados. Entre $1300\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ o sinal ficou bastante ruidoso devido à presença de água, que se forma como subproduto da reação de hidrogenação de CO_2 . A deformação angular H-O-H da água ocorre em torno de 1650 cm^{-1} (HERBURGER et al., 2019), dificultando a identificação de espécies nessa região.

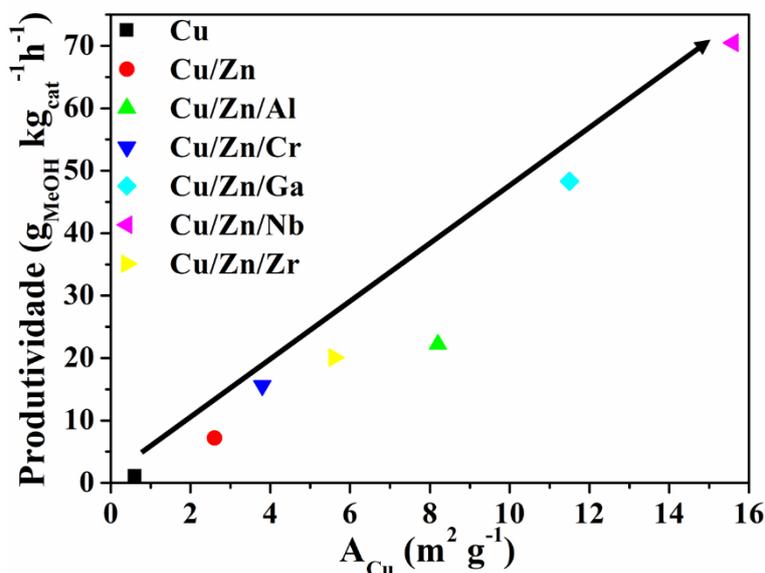
Levando-se em consideração a temperatura em que se obteve a maior seletividade a metanol ($200\text{ }^\circ\text{C}$), calculou-se a produtividade deste álcool para os diferentes materiais à base de Cu (Tabela 25) e estes resultados foram plotados como função da área metálica de cobre dos materiais (Figura 31).

Tabela 25 – Produtividade mássica de metanol obtida para os diferentes materiais à base de cobre na temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$, a 3 MPa , com alimentação de gases CO_2 (5 mL min^{-1}) e H_2 (15 mL min^{-1}), massa de catalisador de 200 mg e uma velocidade espacial de $6\text{ L g}^{-1}\text{ h}^{-1}$.

<i>Material</i>	<i>Produtividade mássica de metanol ($\text{g}_{\text{metanol}}\text{ h}^{-1}\text{ kg}^{-1}\text{ cat}$)</i>
Cu	1,1
Cu/Zn	7,2
Cu/Zn/Al	22,2
Cu/Zn/Cr	15,6
Cu/Zn/Ga	48,3
Cu/Zn/Nb	70,5
Cu/Zn/Zr	20,1

Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 31: Produtividade mássica de metanol na reação de hidrogenação de CO₂, T = 200 °C, H₂/CO₂ = 3, velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹, 3 MPa, como função da área metálica de cobre dos catalisadores Cu, Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Zn/Cr, Cu/Zn/Ga, Cu/Zn/Nb, Cu/Zn/Zr.



Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os dados da Tabela 25, referentes aos diferentes materiais, os valores variaram entre 1,1 e 70,5 g_{metanol} h⁻¹ kg⁻¹_{cat} e o Cu/Zn/Nb foi o que apresentou a melhor produtividade mássica de metanol como resultado das maiores conversão (5%) e seletividade a metanol (70%) obtidas para este material na temperatura de 200 °C. Na Figura 31 nota-se uma correlação positiva entre a produtividade mássica de metanol e a área metálica de cobre, como aquela observada para os materiais de Cu/Zn/Nb preparados por diferentes metodologias (Figura 18). Por ser, dentre os materiais investigados aqui, o mais produtivo em relação ao metanol, o Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ preparado por co-precipitação foi o catalisador selecionado para a mistura física com o material de Fe-Cu-Al-K ou sobreposição de leitos no estudo que será apresentado mais adiante no Capítulo 3.

2.4.4. Desempenho catalítico do Fe-Cu-Al-K aplicado à reação de hidrogenação de CO₂

Posteriormente ao estudo dos materiais à base de Cu/Zn, objetivou-se aplicar o Fe-Cu-Al-K na reação de hidrogenação de CO₂, avaliando o impacto de diferentes condições de pré-tratamento de redução no seu desempenho catalítico e a influência da temperatura reacional na distribuição dos produtos.

A síntese do material de Fe-Cu-Al-K consistiu em duas etapas distintas. Na primeira, preparou-se o Fe-Cu-Al por co-precipitação, utilizando-se NH_4OH como agente precipitante. Como um dos principais papéis do K no material é aumentar a basicidade e, conseqüentemente, facilitar a adsorção do CO_2 (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014), é importante que a sua dispersão/exposição seja superficial. Então, em uma segunda etapa, adicionou-se o K ao Fe-Cu-Al por impregnação incipiente. A Tabela 26 apresenta os teores mássicos dos metais no material sintetizado, determinados por FRX. Verifica-se que os teores mássicos de Fe:Cu:Al:K determinados experimentalmente (81:5:11:3) concordaram satisfatoriamente com os nominais (79,2:5,2:12,4:3,2).

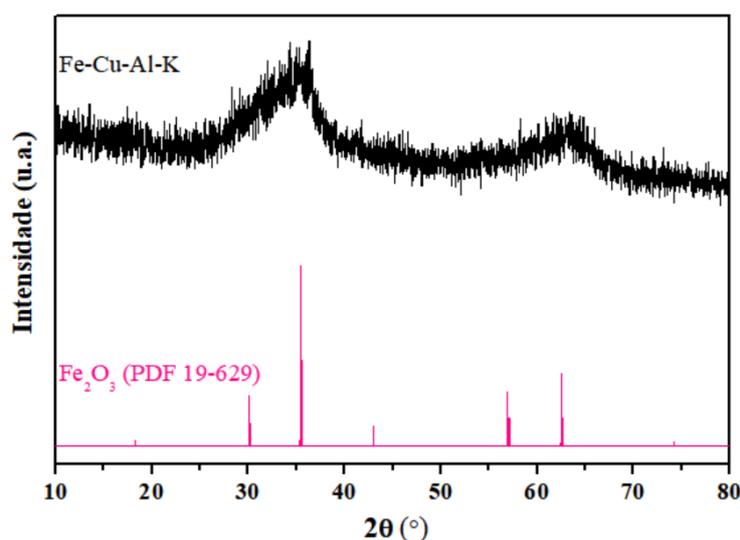
Tabela 26 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais (Fe:Cu:Al:K) no material de Fe-Cu-Al-K.

<i>Material</i>	<i>Teor nominal (% m)</i>	<i>Teor obtido por FRX (%m)</i>
Fe-Cu-Al-K	79,2 : 5,2 : 12,4 : 3,2	80 : 6 : 11 : 3

Fonte: (Arquivo pessoal)

A cristalinidade deste material foi investigada pela técnica de DRX. O difratograma do Fe-Cu-Al-K é mostrado na Figura 32.

Figura 32: Difratograma de raios X do material Fe-Cu-Al-K e do padrão de Fe_2O_3 (PDF 19-629).



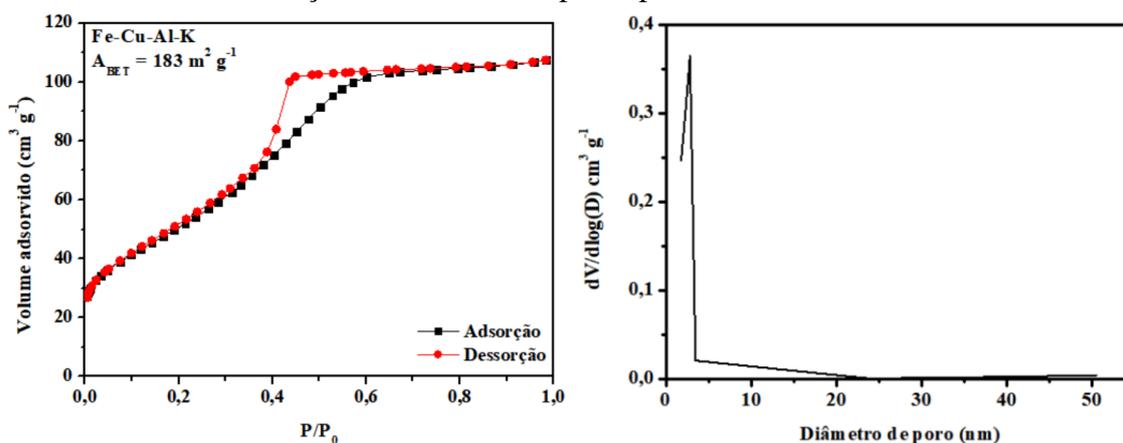
Fonte: (Arquivo pessoal)

No difratograma de raios X do Fe-Cu-Al-K (Figura 32) observam-se picos pouco definidos, associados à presença de óxidos metálicos componentes do material. Em

comparação com o padrão de difração do Fe_2O_3 (PDF 19-629), apresentado na Figura 32, os picos centrados em $2\theta = 36,9^\circ$ e $62,4^\circ$, correspondem, respectivamente, aos planos cristalinos (222) e (440) da hematita.

Avaliou-se as propriedades texturais do material, em termos de área específica e estrutura porosa, por análises de fisissorção de N_2 , com obtenção das isotermas de adsorção e dessorção, que são mostradas na Figura 33.

Figura 33: Isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 , área específica determinada pelo método BET e distribuição do diâmetro de poros para o material Fe-Cu-Al-K.

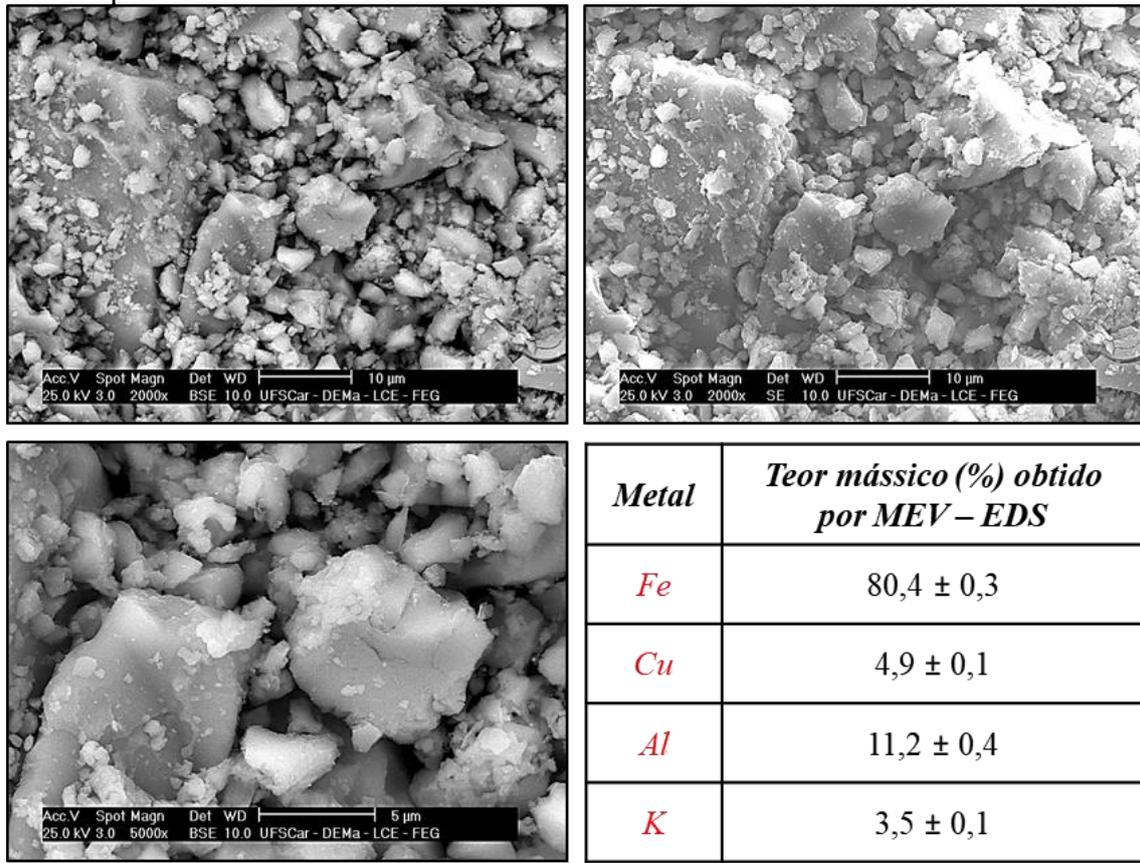


Fonte: (Arquivo pessoal)

A isoterma apresentada pelo Fe-Cu-Al-K é do tipo IV, típica de materiais mesoporosos, conforme classificação da IUPAC (THOMMES et al., 2015). Com o aumento da pressão relativa, observa-se um patamar na região de P/P_0 de 0,6 até 1,0, que corresponde ao preenchimento dos mesoporos ($2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$) (GREGG; SING; SALZBERG, 1967). Nota-se que há histerese entre os processos de adsorção e dessorção de N_2 . A histerese ocorre porque, neste material, o processo de condensação e o de evaporação do gás são diferentes (THOMMES et al., 2015). Pela curva que descreve a distribuição de diâmetro de poros do Fe-Cu-Al-K verifica-se uma distribuição uniforme de mesoporos entre 2 e 3,3 nm. Em termos de área específica, determinada pelo método de BET, obteve-se o valor de $183 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

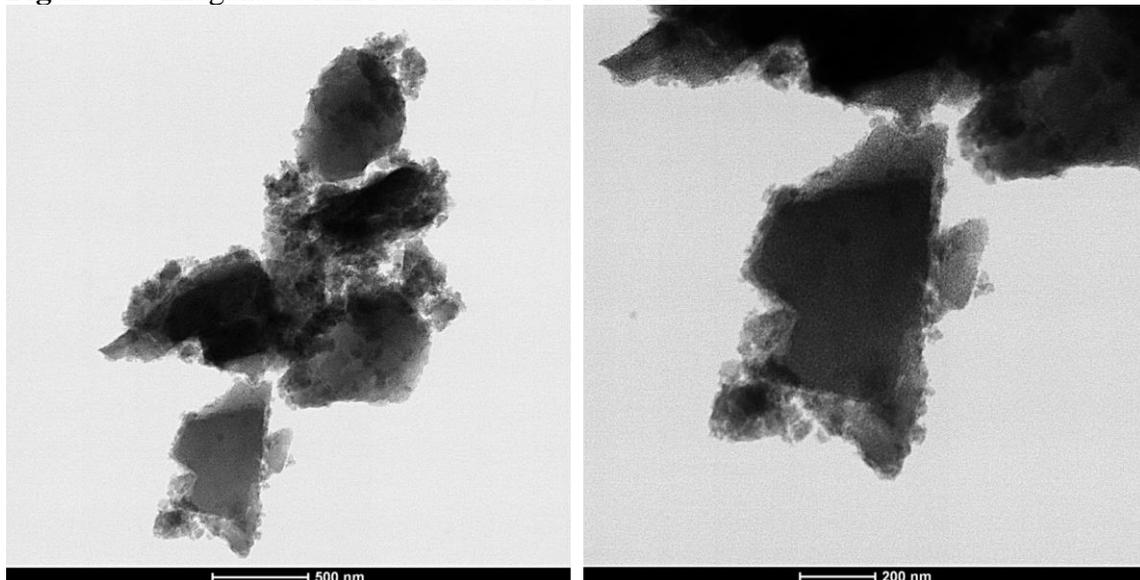
Análises de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de energia dispersiva de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão também foram realizadas para o Fe-Cu-Al-K. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 34 a 36.

Figura 34: Imagens de MEV do Fe-Cu-Al-K e teores mássicos dos metais no material, obtidos por MEV-EDS.



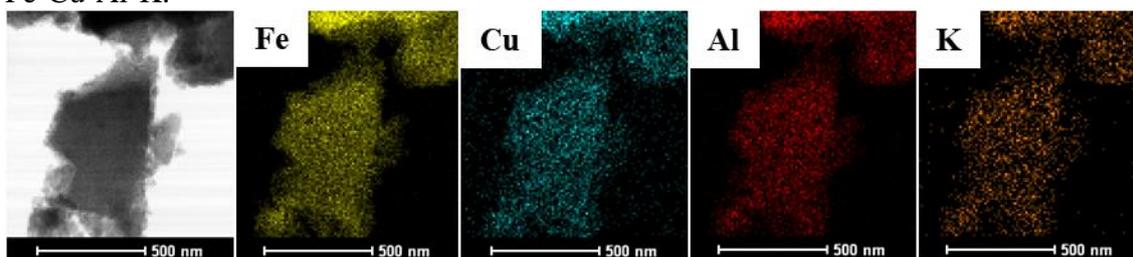
Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 35: Imagens de MET do material Fe-Cu-Al-K.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 36: Mapeamento de EDS com distribuição elementar dos metais componentes do Fe-Cu-Al-K.

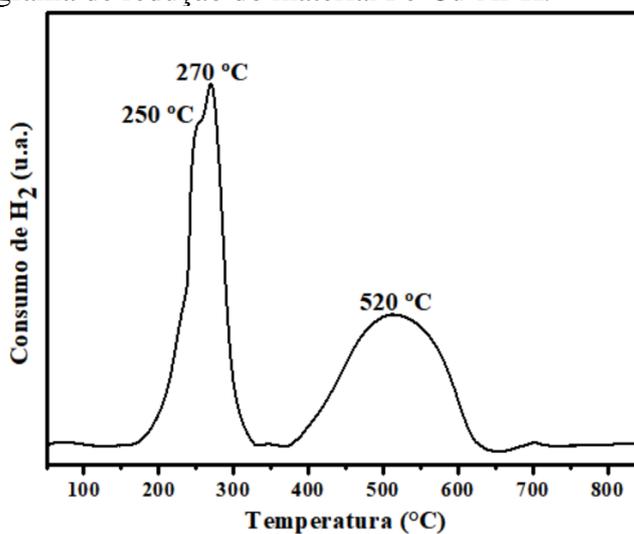


Fonte: (Arquivo pessoal)

A presença dos elementos Fe, Cu, Al e K, componentes do material, foi confirmada por MEV – EDS e os teores dos metais obtidos experimentalmente condizem com os teores nominais (Figura 34), em concordância com os resultados de FRX. Nas micrografias apresentadas nas Figuras 34 e 35 é notável que se formaram aglomerados de partículas com morfologia pouco definida. Analisando-se as imagens de MET da Figura 35, observam-se aglomerados com dimensão de ~ 600 nm. Em catalisadores com elevados teores de ferro em sua composição, esse elemento tende a se aglomerar, mesmo em condições brandas de calcinação, como também foi observado nos trabalhos de Kiran e Sumathi (2017) e de Landau, Vidruk e Herskowitz (2014). Pelo mapeamento de EDS apresentado na Figura 36, verificou-se uma distribuição homogênea dos elementos no material de Fe-Cu-Al-K.

Investigaram-se as características de redutibilidade do Fe-Cu-Al-K pela análise de redução com hidrogênio a temperatura programada. O termograma obtido é apresentado na Figura 37.

Figura 37: Termograma de redução do material Fe-Cu-Al-K.



Fonte: (Arquivo pessoal)

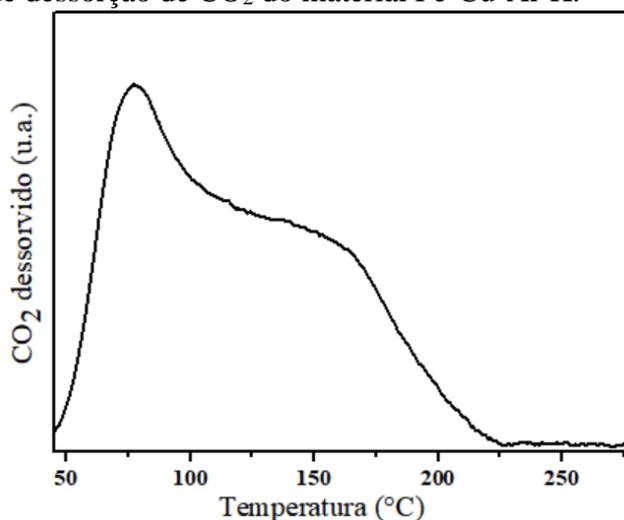
O termograma do Fe-Cu-Al-K apresentou um pico estreito centrado em 270 °C, com um ombro em 250 °C, e outro pico largo centrado em 520 °C. De acordo com o que é relatado na literatura (NING et al., 2017; ZIELIŃSKI et al., 2010), a redução do Fe₂O₃ inicia-se pela formação do Fe₃O₄ (Equação 15). Em seguida, a redução do Fe₃O₄ pode ocorrer por duas rotas (NING et al., 2017; ZIELIŃSKI et al., 2010). A primeira leva à formação de FeO (Equação 16) que, posteriormente, é reduzido a Fe⁰ (Equação 17). A segunda rota envolve a redução direta do Fe₃O₄ a Fe⁰ (Equação 18).



De acordo com as Equações 15 a 18, a redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ é a que envolve a menor entalpia ($\Delta H^\circ = +3,0 \text{ kJ mol}^{-1}$). Logo, ela é favorecida em menores temperaturas e, desta forma, o pico de redução centrado em 270 °C pode ser associado à reação de redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ (Equação 15). A redução de Fe₃O₄ a Fe⁰ (Equação 18) é menos energética em relação à reação de redução de Fe₃O₄ a FeO (Equação 16) ($\Delta H^\circ = +26,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ vs. $\Delta H^\circ = +65,7 \text{ kJ mol}^{-1}$) e, além disso, segundo a literatura, ela ocorre em temperaturas inferiores a 570 °C (ZIELIŃSKI et al., 2010). Desta forma, o pico de redução centrado em 520 °C pode ser atribuído à reação de redução direta do Fe₃O₄ a Fe⁰ (Equação 18). Estes resultados sugerem que a redução de Fe₃O₄ ocorre preferencialmente pela rota que não passa pela formação de FeO. O ombro em 250 °C pode estar associado à redução do CuO ($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}$) e de partículas de Fe₂O₃ próximas ao Cu (LI et al., 2002; PRASAD et al., 2008). O cobre metálico adsorve de maneira dissociativa o H₂, que, por *spillover*, pode facilitar a redução do Fe₂O₃. Considerando-se as reduções das espécies de Fe₂O₃ a Fe⁰ e de CuO a Cu⁰, presentes no Fe-Cu-Al-K, a partir da integração das áreas dos picos de redução apresentados no termograma (Figura 37), foi possível calcular o grau de redução da amostra, obtendo-se um valor de 50%. Este valor indica que apenas 50% das espécies óxidas presentes na amostra foram reduzidas e pode ser justificado pelos resultados de MET (Figura 35), que revelaram que o Fe-Cu-Al-K possui aglomerados de grandes partículas de óxido de ferro (~ 600 nm), o que pode ter dificultado a redução de espécies de Fe₂O₃ *bulk*.

A quantidade de sítios básicos do Fe-Cu-Al-K foi investigada por ensaios de dessorção de CO₂ a temperatura programada (DTP-CO₂). Verificou-se uma quantidade de CO₂ dessorvido de 0,700 mmol g_{cat}⁻¹. O perfil de dessorção obtido é mostrado na Figura 38, onde é perceptível um pico centrado em 76 °C com um ombro em 150 °C. Neste material, a adsorção de CO₂ ocorre, principalmente, sobre o Fe e o K (PRASAD et al., 2008).

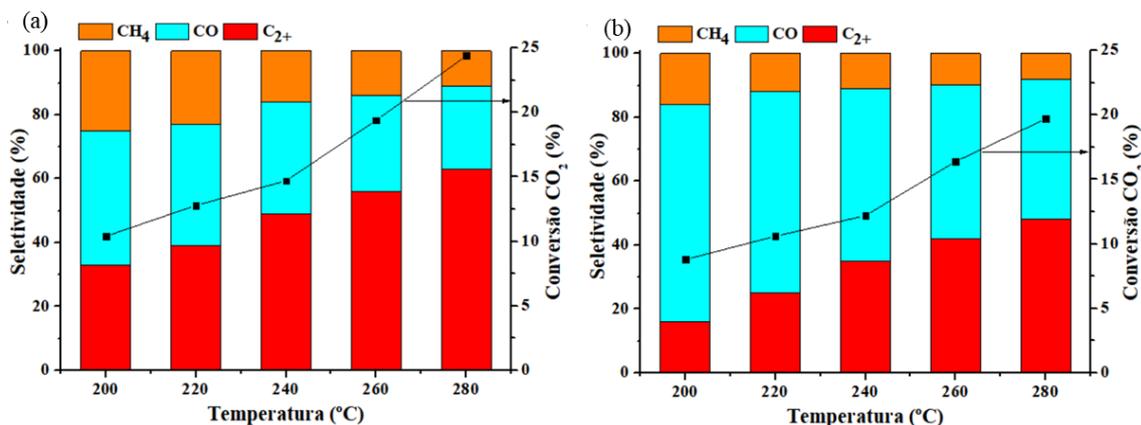
Figura 38: Curva de dessorção de CO₂ do material Fe-Cu-Al-K.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Aplicou-se o Fe-Cu-Al-K na hidrogenação de CO₂ e avaliou-se o impacto da temperatura do pré-tratamento de redução na reação. De acordo com o perfil de redução obtido para o Fe-Cu-Al-K (Figura 37), definiram-se duas temperaturas distintas para a redução deste material por 1 h: 300 °C e 520 °C. Os resultados destes estudos são apresentados na Figura 39 e nas Tabelas 27 e 28.

Figura 39: Desempenho catalítico do material de Fe-Cu-Al-K em termos de conversão de CO₂ e seletividade a C₂₊ (hidrocarbonetos com dois ou mais átomos de carbono), CO e CH₄. Os ensaios foram realizados entre 200-280 °C a 3 MPa, com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹, com o pré-tratamento de redução realizado a: (a) 300 °C e (b) 520 °C.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 27 – Distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO₂ sobre Fe-Cu-Al-K, reduzido à temperatura de 300 °C.

<i>T</i> (°C)	<i>S</i> _{CO} (%)	<i>S</i> _{CH₄} (%)	<i>S</i> _{etano} (%)	<i>S</i> _{eteno} (%)	<i>S</i> _{propano} (%)	<i>S</i> _{n-butano} (%)	<i>S</i> _{n-pentano} (%)	<i>S</i> _{n-hexano} (%)	<i>S</i> _{C₆₊} (%)
200	42	25	15	6	9	2	1	0	0
220	38	23	15	8	8	4	3	1	0
240	35	16	20	9	7	5	5	3	0
260	30	14	20	9	8	5	6	7	1
280	26	11	17	10	10	9	8	6	3

Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 28 – Distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO₂ sobre Fe-Cu-Al-K, reduzido à temperatura de 520 °C.

<i>T</i> (°C)	<i>S</i> _{CO} (%)	<i>S</i> _{CH₄} (%)	<i>S</i> _{etano} (%)	<i>S</i> _{eteno} (%)	<i>S</i> _{propano} (%)	<i>S</i> _{n-butano} (%)	<i>S</i> _{n-pentano} (%)	<i>S</i> _{n-hexano} (%)	<i>S</i> _{C₆₊} (%)
200	68	16	7	5	3	1	0	0	0
220	63	12	14	7	2	2	0	0	0
240	54	11	17	12	3	2	1	0	0
260	48	10	18	14	5	2	2	1	0
280	42	8	18	17	6	4	2	2	1

Fonte: (Arquivo pessoal)

Para o Fe-Cu-Al-K reduzido a 300 °C e a 520 °C as conversões de CO₂ variaram entre 10,4 e 24,4% (Figura 39a) e de 8,8 a 19,7 (Figura 39b), respectivamente, para o intervalo de 200 °C a 280 °C. Como produtos reacionais, observou-se a formação de CO, CH₄, hidrocarbonetos C₂₊ e traços de metanol. A formação de hidrocarbonetos C₂₊ foi favorecida com o pré-tratamento de redução em 300 °C, obtendo-se valores de

seletividade entre 33 e 63%, ao passo que na condição de pré-tratamento de redução em 520 °C esses valores variaram entre 16 e 48%, no intervalo de temperatura reacional investigado (200-280 °C). A formação de CO, por outro lado, seguiu uma tendência contrária, sendo favorecida quando o material foi reduzido na temperatura de 520 °C.

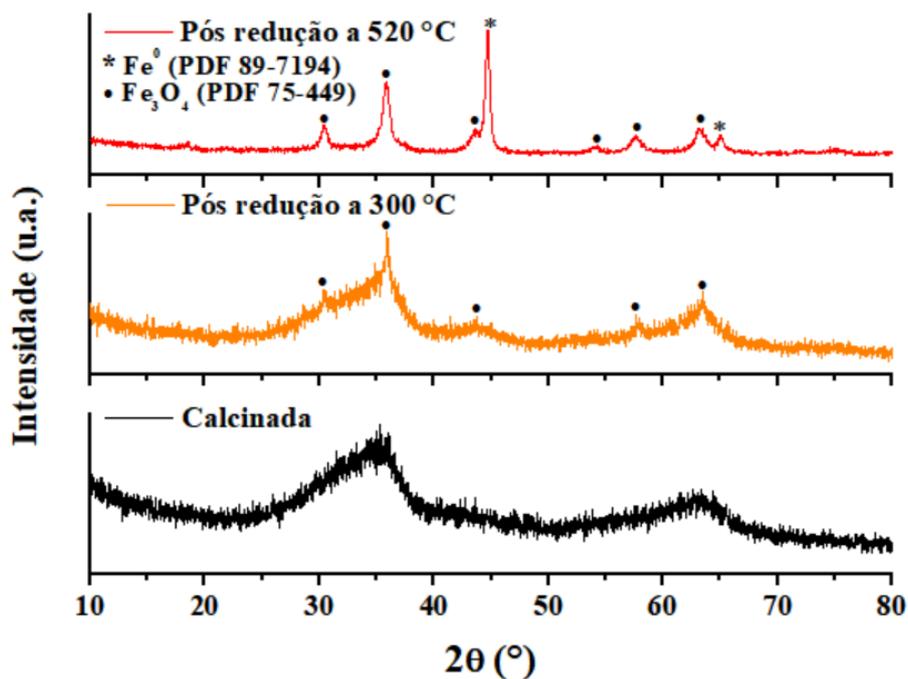
De acordo com a distribuição dos hidrocarbonetos (Tabelas 27 e 28), nota-se que aumentando a temperatura de 200 °C para 280 °C houve uma diminuição da seletividade a metano de 25 a 11% e de 16 a 8%, para o Fe-Cu-Al-K reduzido a 300 °C e 520 °C, respectivamente. Esse comportamento é justificado pelo fato de que a síntese de CH₄ a partir da reação de hidrogenação de CO₂ é exotérmica, sendo favorecida em menores temperaturas ($\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H^{\circ}_{25 \text{ °C}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$) (NIE et al., 2019). Em relação aos hidrocarbonetos que apresentam dois ou mais átomos de carbono em sua estrutura (C₂₊), independentemente da temperatura do pré-tratamento de redução, etano foi o principal produto obtido na faixa de temperatura investigada e é notável que a propagação da cadeia carbônica foi favorecida nas maiores temperaturas investigadas.

Segundo estudos reportados na literatura (LI et al., 2014b; NIE et al., 2019; SAEIDI et al., 2019), uma das rotas consideradas na reação de hidrogenação de CO₂ para a síntese de hidrocarbonetos envolve duas etapas sequenciais: (i) a primeira compreende a *RWGS*, que converte o CO₂ a CO; (ii) a etapa subsequente corresponde à hidrogenação do CO a hidrocarbonetos (síntese de Fischer-Tropsch). Dessa forma, a seletividade a CO depende não somente da taxa de conversão de CO₂ pela *RWGS*, mas também da taxa de hidrogenação do CO pela síntese de Fischer-Tropsch (YAN et al., 1999). Para uma reação reversível, como a *RWGS*, aumentando-se a temperatura reacional o deslocamento do equilíbrio é favorecido no sentido endotérmico, de formação de CO. Assim, é razoável que a conversão de CO₂ aumente cinética e termodinamicamente com o aumento de temperatura, como observado nos resultados apresentados na Figura 39. A diminuição na seletividade a CO, de 42% para 26% (Figura 39a) ou de 68% para 42% (Figura 39b), com aumento da temperatura de 200 °C para 280 °C, indica que a influência da temperatura na reação de hidrogenação de CO é mais pronunciada do que na hidrogenação de CO₂ nas condições operacionais investigadas.

A temperatura de pré-tratamento de redução, 300 °C ou 520 °C, impactou na atividade do Fe-Cu-Al-K bem como na distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO₂. Quando reduzido a 300 °C, o material foi mais ativo e a síntese de hidrocarbonetos C₂₊ frente à reação reversa de deslocamento gás-água foi favorecida. Dessa forma, a fim de esclarecer a relação entre a composição das fases cristalinas e a

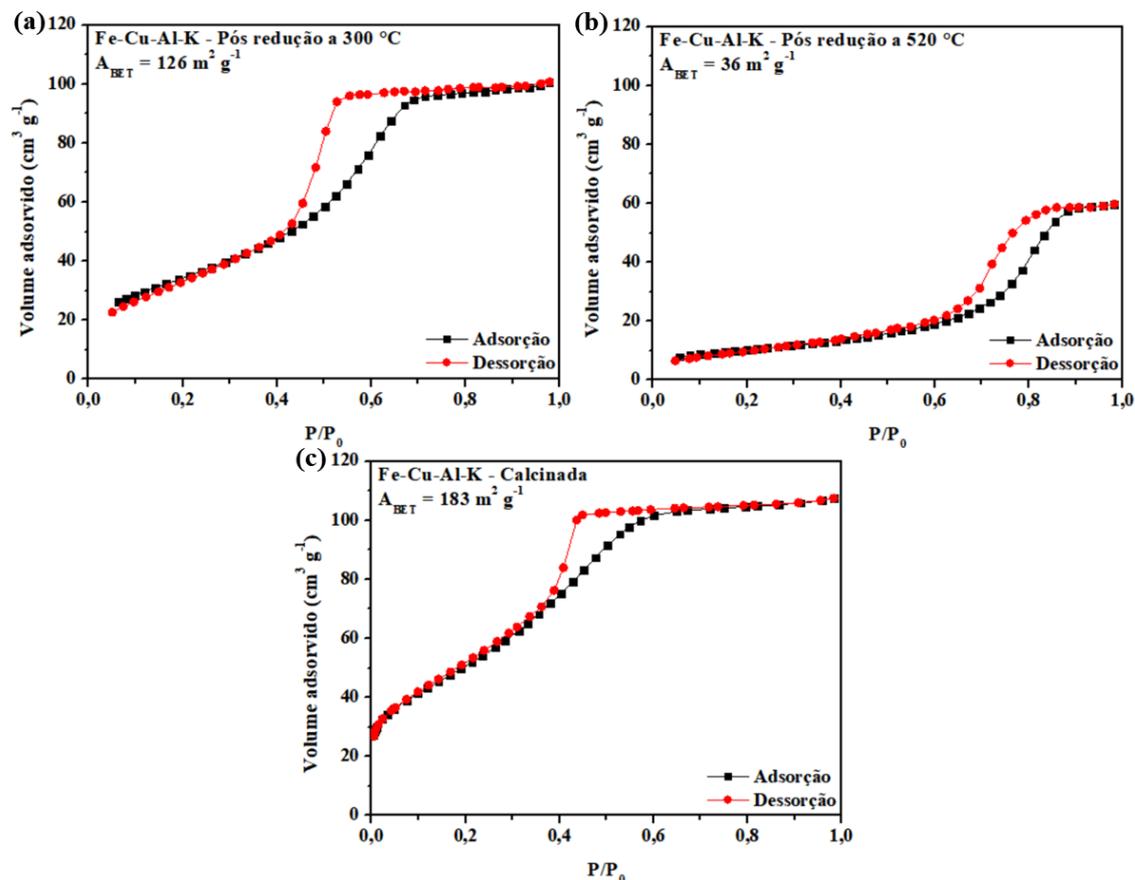
área específica do material pré-tratado nessas diferentes temperaturas, realizaram-se análises adicionais de DRX e de fisissorção de N₂ após a redução a 300 °C ou 520 °C, respectivamente. O procedimento de redução foi realizado por 1 h, com 30 mL min⁻¹ H₂ e rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os resultados desses estudos são apresentados nas Figuras 40 e 41.

Figura 40: Difratomogramas de raios X do Fe-Cu-Al-K após a calcinação e após o pré-tratamento de redução a 300 °C e a 520 °C.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 41: Isotermas de adsorção e de dessorção de N₂, áreas específicas determinadas pelo método BET do Fe-Cu-Al-K após: (a) o pré-tratamento de redução a 300 °C ou (b) 520 °C e (c) após a calcinação.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Pelos difratogramas apresentados na Figura 40 verifica-se que, após a redução a 300 °C, surgem picos de difração referentes à presença de espécies de Fe₃O₄, inexistentes no perfil apresentado pela amostra após a calcinação. Quando reduzido a 520 °C, o difratograma é característico de um material cristalino com picos de difração referentes às espécies de Fe₃O₄ e Fe⁰. Pelos picos de difração referentes ao Fe₃O₄, os resultados indicam que o tamanho médio de cristalito dessa espécie aumentou consideravelmente quando o material foi tratado a 520 °C. Em relação à área específica, comparando-se com o material calcinado, verifica-se uma redução de 31% e 80% após a redução em 300 °C e 520 °C, respectivamente.

De acordo com o que é relatado na literatura, as espécies de Fe₃O₄, carbetos de ferro e Fe⁰ são sítios importantes para: (i) a ocorrência da reação reversa à de deslocamento gás-água, (ii) a propagação da cadeia carbônica e (iii) a hidrogenação do CO₂ a olefinas, respectivamente (NIE et al., 2019). Sob condições reacionais, a partir do Fe₃O₄ outras espécies de ferro podem ser formadas. Os carbetos, por sua vez, podem ser

gerados pela reação dessas espécies de ferro com o carbono proveniente do CO, produzido em um primeiro estágio via *RWGS*, que é quimissorvido de forma dissociativa (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). Pelos resultados obtidos aqui, verificou-se que o material reduzido a 520 °C apresentou um desempenho pior, em termos de atividade e seletividade aos hidrocarbonetos C₂₊, e foi mais seletivo à formação de CO do que o material pré-tratado em 300 °C. Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de que a redução na temperatura mais alta reduziu drasticamente a área específica do Fe-Cu-Al-K, ou seja, essa condição de pré-tratamento levou à sinterização das partículas do catalisador, resultando em uma modificação na atividade do material e na seletividade aos produtos formados. A maior seletividade à formação de eteno obtida para o Fe-Cu-Al-K reduzido a 520 °C pode estar associada à presença de Fe⁰ (PRASAD et al., 2008), confirmada pelo resultado de DRX (Figura 40).

2.5. Conclusões parciais

Retomando os objetivos dessa primeira etapa do nosso estudo, seguem abaixo as principais conclusões parciais:

- O estudo de materiais de Cu/Zn promovidos com diferentes teores de Nb mostrou que esse elemento atua como um promotor estrutural, visto que os resultados de DRX e fisissorção de N₂ revelaram uma diminuição do tamanho de cristalito do CuO e um aumento da área específica dos materiais promovidos. A diminuição da temperatura de redução do CuO quando na presença do Nb também foi observada nos ensaios de RTP-H₂, podendo estar relacionada à formação de partículas menores que demandam menor energia para passarem pela transformação estrutural de CuO a Cu⁰. Em termos da basicidade, avaliada por DTP-CO₂, verificou-se que os materiais promovidos por Nb apresentam maior basicidade em comparação ao não promovido. Como consequência das modificações nessas características, quando aplicados à reação de hidrogenação de CO₂, os materiais promovidos apresentaram um melhor desempenho, em termos de atividade e seletividade a metanol. Dentre os diferentes teores de Nb, o Cu₅₀Zn₄₅Nb₅ e o Cu₅₀Zn_{42,5}Nb_{7,5} apresentaram seletividades a CH₃OH superiores a 50% nas menores temperaturas investigadas (200 °C e 240 °C). O aumento da temperatura reacional levou ao favorecimento da ocorrência da reação reversa a de deslocamento gás-água, ocasionando uma diminuição expressiva da seletividade à formação deste álcool frente à formação de CO. Diante dos resultados obtidos, considerando-se o melhor desempenho

do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$, este material, com 5% em massa de Nb, foi escolhido para ser investigado mais profundamente a partir da avaliação de diferentes metodologias de incorporação do Nb ao Cu/Zn.

- A aplicação de diferentes metodologias de incorporação do Nb ao Cu/Zn, mantendo-se o teor fixo de Nb em 5% em massa, impactou diretamente nas características físico-químicas do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$. Retomando os resultados de DRX, fisissorção de N_2 , passivação com N_2O e imagens obtidas por MET, conclui-se que o papel do Nb como promotor estrutural, que resultou na formação de menores cristalitos de CuO, materiais com maiores áreas específicas, maiores áreas metálicas de cobre e menores partículas, ficou evidente quando ele foi co-precipitado junto ao cobre e ao zinco. Além disso, pelo mapeamento de EDS realizado para as diferentes amostras, aquela preparada por co-precipitação foi a que apresentou uma maior homogeneidade na distribuição dos elementos componentes do material. Quando incorporado por deposição-precipitação ou por impregnação via seca ou úmida, o Nb_2O_5 reduziu a basicidade do Cu/Zn/Nb, desfavorecendo a adsorção e ativação do CO_2 . Analisando-se o comportamento catalítico dos materiais, sintetizados por co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação por via úmida (IU) ou seca (IS), quando aplicados à reação de hidrogenação de CO_2 , verifica-se que o melhor desempenho continua sendo o do $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ (CP), tanto em termos de atividade como em termos de seletividade à formação de metanol, levando a maior produtividade a este álcool. O DP, IU e IS foram mais favoráveis à reação reversa a de deslocamento gás-água, formando-se majoritariamente CO.

- No estudo da natureza química do promotor, verificou-se que todos os elementos investigados levaram à formação de materiais cristalinos, sem uma morfologia bem definida e com uma distribuição homogênea dos componentes. Por análise de DRX, observou-se a formação de cristalitos de CuO menores quando na presença dos promotores e, após o processo de redução, a análise de DRX *in situ* revelou a mesma tendência para os cristalitos de Cu^0 . Os resultados das análises de MET e passivação com N_2O reforçaram que os promotores, co-precipitados junto com o cobre e o zinco, contribuíram para a formação de partículas menores, o que resultou em maiores áreas metálicas de cobre. Em termos de basicidade, pela análise de DTP- CO_2 , notou-se que o material não promovido (Cu/Zn) apresentou menor quantidade de sítios básicos do que os promovidos. Comparando-se a produtividade a metanol dos diferentes materiais aplicados à reação de hidrogenação de CO_2 , a 200 °C, o desempenho seguiu a seguinte ordem: $\text{CuZnNb} > \text{CuZnGa} > \text{CuZnAl} > \text{CuZnZr} > \text{CuZnCr} > \text{CuZn} > \text{Cu}$. Por isso,

CuZnNb foi selecionado para as próximas etapas do trabalho. Dentre as características dos materiais que apresentaram o melhor desempenho (CuZnNb e CuZnGa) destacam-se os menores tamanhos de partícula e os maiores valores de dispersão e área metálica de cobre. Considerando o CO como um possível intermediário à síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂, nos resultados espectroscópicos obtidos por DRIFTS, a maior estabilidade do CO sobre o Cu/Zn/Nb justifica, em parte, o desempenho catalítico deste material. Já os resultados de DRIFTS *in situ*, a partir dos quais foram explorados os intermediários adsorvidos da reação de hidrogenação de CO₂, indicam que a formação do metanol sobre o Cu/Zn/Nb ocorre tanto pela “rota RWGS + hidro CO” como pela “rota do formiato”.

- Nos experimentos realizados com o Fe-Cu-Al-K verificou-se que a temperatura de pré-tratamento de redução influencia tanto a atividade quanto a distribuição dos produtos obtidos na reação de hidrogenação de CO₂. Os resultados das análises de DRX e fisissorção de N₂ pós-redução mostraram que quando o material foi reduzido a 520 °C, formou-se um material cristalino com fases de Fe₃O₄ e Fe⁰ e houve uma redução significativa, de 80%, na área específica do Fe-Cu-Al-K. Como consequência da sinterização, nesta temperatura de pré-tratamento o desempenho para a síntese de hidrocarbonetos foi pior do que aquele apresentado pelo material reduzido a 300 °C, tendo sido mais seletivo à formação de CO. Por isso, nas próximas etapas do trabalho, o pré-tratamento de redução foi feito em 300 °C. As maiores temperaturas reacionais foram favoráveis à geração de hidrocarbonetos C₂₊, tendo sido etano o principal hidrocarboneto formado. Dessa forma concluiu-se que, na faixa investigada, as temperaturas mais altas foram as que favoreceram a propagação da cadeia carbônica.

CAPÍTULO 3. *Síntese de álcoois $C_{2+}OH$ a partir da reação de hidrogenação de CO_2 aplicando-se misturas físicas ou sobreposição de leitos dos catalisadores de $Cu/ZnO/Nb_2O_5$ e $Fe-Cu-Al-K$*

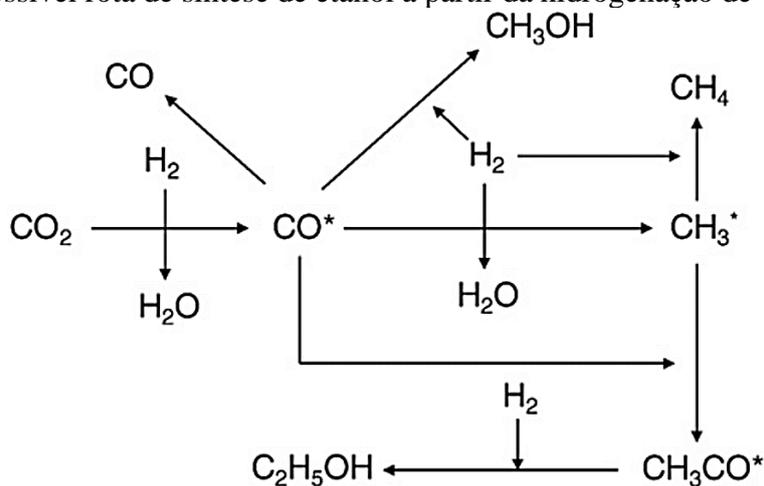
3.1. Estado da arte

Levando-se em conta a problemática associada à emissão massiva do dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera devido, principalmente, à queima indiscriminada de combustíveis, em especial os de origem fóssil, consideráveis esforços para a valorização e uso deste gás estão ganhando atenção nas comunidades científica e industrial (TAKHT RAVANCHI; SAHEBDELFAR, 2021). Dentre os produtos que podem ser obtidos a partir das metodologias de aproveitamento deste gás, a geração de álcoois com dois ou mais carbonos ($C_{2+}OH$) a partir da hidrogenação de CO_2 pode ser ainda mais interessante que a do metanol porque eles são menos tóxicos e apresentam maior densidade energética teórica (LAMY et al., 2002; ZHANG et al., 2021). Para se ter uma ideia, a densidade energética teórica do metanol é $6,09 \text{ kWh kg}^{-1}$, enquanto aquelas do etanol (CH_3CH_2OH), propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) e butanol ($CH_3CH_2CH_2CH_2OH$) são 8,00, 8,58 e $8,93 \text{ kWh kg}^{-1}$, respectivamente. Em geral, os trabalhos mostram que a síntese de $C_{2+}OH$ a partir do CO_2 é fortemente dependente do ambiente químico, das condições operacionais e das características físico-químicas dos catalisadores (CENTI; PERATHONER, 2009; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014).

Os mecanismos das reações de formação destes álcoois ainda vêm sendo explorados e debatidos na literatura. Em particular, alguns autores têm proposto que o CO é um importante intermediário da produção do CH_3CH_2OH (GOGATE; DAVIS, 2010), como mostra a Figura 42. De acordo com este mecanismo, em uma primeira etapa o CO_2 interage com o H_2 via reação reversa à de deslocamento gás-água, formando CO^* adsorvido, que, por sua vez, passa por sucessivas etapas de hidrogenação para formar um grupo CH_3^* (metil) adsorvido e um grupo CH_3CO^* (acila) adsorvido. A hidrogenação do CH_3^* produz CH_4 e a hidrogenação do grupo acila leva à formação de CH_3CH_2OH (HE, 2017). Desta forma, materiais capazes de gerar $CO_{(ads)}$ podem favorecer a formação de $C_{2+}OH$. Além disso, a razão H_2/CO_2 pode influenciar a hidrogenação de CO_2 a $C_{2+}OH$ (HE, 2017), já que a hidrogenação de CO é dependente deste parâmetro. Segundo um estudo sobre a hidrogenação de CO em catalisadores de $K-Cu/ZnO/Al_2O_3$ na faixa de

temperatura entre 275 °C a 305 °C e pressão de 4 MPa, razões de H₂/CO entre 0,5 e 2,33 são adequadas à formação de álcoois superiores, mas uma razão tão baixa quanto 0,45, por exemplo, pode reduzir drasticamente a atividade catalítica (BOZ; SAHIBZADA; METCALFE, 1994; GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011).

Figura 42: Possível rota de síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO₂.



Fonte: Adaptação de (GOGATE; DAVIS, 2010).

Reporta-se que catalisadores contendo metais nobres suportados, tais como aqueles à base de Pd, Pt, Ru e Rh, são relativamente eficientes para a hidrogenação de CO₂, uma vez que apresentam elevada capacidade para a dissociação de H₂ (NIE et al., 2019; SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014). No trabalho de Bai et al. (2017), a utilização de nanopartículas de Pd-Cu levou a uma seletividade de 92,0% para CH₃CH₂OH e uma frequência de rotatividade do catalisador (do inglês, *turnover frequency, TOF*) de 359,0 h⁻¹ (BAI et al., 2017). De acordo com dados de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho, os autores verificaram que a maior produção de CH₃CH₂OH estava associada ao material que levava a um aumento da hidrogenação de CO* (CO adsorvido) para *HCO, que é considerada a etapa determinante do processo de hidrogenação de CO₂ a CH₃CH₂OH (BAI et al., 2017). Gogate e Davis (2010) realizaram um estudo comparativo sobre a hidrogenação de CO e CO₂ utilizando catalisadores de Rh-Fe suportados (GOGATE; DAVIS, 2010). No caso da hidrogenação do CO, o melhor resultado foi obtido com o material 2% Rh - 2,5% Fe/TiO₂, que apresentou conversão de 12,2% de CO e seletividade a CH₃CH₂OH de 27,9%, a 270 °C e 2 MPa. Utilizando-se o mesmo material para a hidrogenação do CO₂, nas mesmas condições de temperatura e pressão, a conversão e a seletividade a

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ caíram para 9,16% e 6,41%, respectivamente. Os autores constataram ainda que o aumento de temperatura levou a uma produção mais acentuada de CH_4 , ao mesmo tempo em que houve redução de formação de CO via reação reversa à de deslocamento gás-água. Em relação à pressão, quando esta foi reduzida de 2 para 1 MPa na reação de hidrogenação do CO_2 , observou-se uma diminuição na conversão de CO_2 de 9,16% para 6,48%, sem alteração apreciável na seletividade aos produtos formados (GOGATE; DAVIS, 2010).

Embora os materiais à base de metais nobres apresentem resultados promissores para a hidrogenação de CO_2 aos álcoois superiores, o emprego de catalisadores à base de componentes não-nobres é desejável para reduzir os custos do processo. Para a síntese de C_{2+}OH a partir de CO_2 , os catalisadores utilizados na produção de metanol não apresentam um desempenho satisfatório, pois não são capazes de promover o crescimento da cadeia carbônica. Catalisadores à base de Fe ou Co, por sua vez, comumente utilizados na síntese de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos, são excelentes materiais para promover a formação da ligação C-C (CHOI et al., 1996). Diante disso, tem sido uma estratégia comum adicionar Cu a catalisadores tradicionais de Fischer-Tropsch (NIE et al., 2017) e Fe ou Co a catalisadores usados na síntese de metanol (GUO et al., 2015; GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011) e utilizar estes materiais modificados na hidrogenação de CO_2 com intuito de produzir C_{2+}OH . Esta estratégia visa a promoção da formação do grupo alcoólico (-OH) e do crescimento da cadeia carbônica (C-C).

A Tabela 29 reúne informações de alguns trabalhos que exploram diferentes materiais aplicados à hidrogenação de CO_2 para a síntese de C_{2+}OH . Nota-se que as condições de trabalho compreenderam temperaturas entre 140 °C e 330 °C, pressões de 3 MPa a 12 MPa e velocidades espaciais de 4500 h^{-1} a 36000 h^{-1} . Os materiais apresentaram conversão de CO_2 de 15,7% a 42,3% e seletividade a C_{2+}OH de 8,7% a 91,1%. Em alguns trabalhos calculou-se também a produtividade aos álcoois C_{2+}OH , obtendo-se valores entre 0,89 e 1,47 $\text{mmol}_{\text{C}_{2+}\text{OH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Tabela 29 – Alguns trabalhos que reportam o uso de diferentes catalisadores para a síntese de $C_{2+}OH$ a partir de CO_2 e H_2 .

<i>Catalisador</i>	<i>Tipo de reator, condições reacionais</i>	$X_{CO_2}(\%)$ e $S_{C_{2+}OH}(\%)$	$P_{C_{2+}OH}$ $mmol\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$	<i>Referência</i>
Cs- Cu_{0,8}Fe_{1,0}Zn_{1,0}	Reator de leito fixo, 4500 h ⁻¹ , 5 MPa, 330 °C	36,6 e 19,8	1,47	(XU et al., 2020a)
CoAlO_x	Tanque, 20 mg _{catalisador} , água, 4 MPa, 140 °C	- e 91,1 (etanol)	0,89 (etanol)	(WANG et al., 2018a)
CuZnFe_{0,5}K_{0,15}	Reator de leito fixo, 5000 h ⁻¹ , 6 MPa, 300 °C	42,3 e 31,9 (% m)	-	(LI et al., 2013)
Cu/Co₃O₄	Reator de leito fixo, 36000 h ⁻¹ , 3 MPa, 250 °C	13,9 e 15,2 (etanol)	1,87 (etanol)	(YANG et al., 2019a)
Na-Co/SiO₂	Reator de leito fixo, 4000 h ⁻¹ , 5 MPa, 250 °C	18,8 e 8,7	-	(ZHANG et al., 2020)
RhFeLi-TiO₂	Reator de leito fixo, 6000 h ⁻¹ , 3 MPa, 250 °C	15,7 e 31,3 (etanol)	1,32 (etanol)	(YANG et al., 2019b)
Mo₁Co₁K_{0,8}	Reator de leito fixo, 6000 h ⁻¹ , 12 MPa, 320 °C	28,8 e 10,9	-	(LIU et al., 2017)

Os trabalhos resumidamente descritos na Tabela 29 mostram que a aplicação de materiais multifuncionais pode resultar na formação de $C_{2+}OH$, entretanto os mecanismos das reações de formação destes álcoois ainda vêm sendo explorados e debatidos na literatura. Recentemente, Xu et al. (2020) propuseram um mecanismo de reação integrado ao aplicar os materiais Cs-CuFeZn à reação de hidrogenação de CO_2 para obtenção dos $C_{2+}OH$ (XU et al., 2020a). De acordo com os autores, a síntese de metanol ocorre pela via de formação do intermediário $HCOO^*$ (rota do formiato) que é catalisada pelas interfaces Cu-ZnO e favorecida em temperaturas abaixo de 300 °C. A formação do etanol, por sua vez, ocorre via reação reversa à de deslocamento gás-água, também catalisada

pelo Cu-ZnO, mas em temperaturas mais altas. O CO formado pode ser ativado nos sítios ativos de cobre e nas espécies de carbeto de ferro para formar os intermediários C(H)O* e CH₃*, respectivamente. Na interface cobre-carbeto de ferro, com a inserção do intermediário C(H)O* ao CH₃* e subsequente hidrogenação, tem-se a formação do etanol. Os autores apontaram que o Cs, além de aumentar a basicidade do material, facilitando a adsorção do CO₂, também permite que a rota da RWGS, seguida da hidrogenação do CO, seja favorecida em relação à rota do formiato (que leva seletivamente à síntese de metanol) pela inibição da capacidade de hidrogenação do CuFeZn.

Em outro trabalho, Wang et al. (2018) estudaram o mecanismo de formação de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ aplicando-se o catalisador CoAlO_x (WANG et al., 2018a). Por espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier, verificou-se a formação de formiato (HCOO*) e acetato (CH₃COO*) como intermediários da síntese de etanol. O excelente desempenho do catalisador CoAlO_x foi atribuído à formação da fase Co-CoO, que potencializou a formação de CH₃COO* pela inserção das espécies CH_x ao intermediário HCOO*. Esse mecanismo difere daquele considerado por Xu et al. (2020), em que a ligação C-C é formada pela inserção do fragmento C(H)O* ao CH₃* (XU et al., 2020a).

Outro artifício que parece interessante para a hidrogenação de CO₂ a C₂₊OH é misturar fisicamente ou sobrepor leitos catalíticos de materiais com funções complementares que sejam capazes de promover a quebra de ligações C-O e H-H e a formação de ligações CO-H, C-H e C-C. Embora ainda tenha sido pouco aplicado para a obtenção dos C₂₊OH a partir do CO₂ e H₂, Inui et al. (1999) e Guo et al. (2015) exploraram esse artifício em seus respectivos trabalhos. Inui et al. (1999) avaliaram a combinação de diferentes materiais à base de Cu, Fe e Rh e encontraram o melhor desempenho catalítico, a 350 °C e 8 MPa, para a mistura física do FeCuAlK ao CuZnAlKGaPd, obtendo-se 47% de conversão de CO₂ e 17,4% de seletividade a etanol. Sobrepondo-se os leitos desses materiais, foram encontradas menor conversão de CO₂ e menor seletividade a etanol. Entretanto os autores não apresentaram uma clara justificativa para esse comportamento (INUI et al., 1999). Guo et al. (2015) investigaram o impacto da sobreposição de leitos de diferentes materiais na conversão dos reagentes e na seletividade a álcoois na hidrogenação de CO₂ (GUO et al., 2015). Eles empregaram leitos consecutivos de catalisadores de CuZn_{1,0}K_{0,15} e Cu₂₅Fe₂₂Co₃K₃ e obtiveram uma conversão de CO₂ de 32% e uma seletividade a C₂₊OH de cerca de 12%, operando a 350 °C e 6 MPa. Quando

investigados separadamente, o material de $\text{CuZn}_{1,0}\text{K}_{0,15}$ apresentou um desempenho satisfatório na reação reversa à de deslocamento gás-água e na hidrogenação de CO a metanol, enquanto o material $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{22}\text{Co}_3\text{K}_3$ foi relativamente mais eficiente à hidrogenação do CO/CO₂ a hidrocarbonetos C₂₊.

De acordo com os resultados previamente apresentados neste trabalho, mostrou-se que o Fe-Cu-Al-K e o Cu/Zn/Nb são materiais que apresentam bons desempenhos para a propagação da cadeia carbônica e a formação do grupamento hidroxila, levando à síntese de hidrocarbonetos C₂₊ e metanol, respectivamente, a partir da hidrogenação de CO₂. Considerando-se a abordagem da combinação de materiais com funções complementares a fim de otimizar a produção de C₂₊OH, realizou-se um planejamento experimental, envolvendo os catalisadores de Fe-Cu-Al-K e o Cu/Zn/Nb, por um procedimento estatístico de otimização quimiométrica das condições reacionais de síntese de C₂₊OH, sendo definidas como variáveis independentes a proporção mássica dos materiais de Cu e Fe na mistura física, a temperatura reacional e a pressão, e como variável dependente a seletividade aos compostos C₂₊OH. Por meio desses estudos, pode-se atingir um entendimento mais aprofundado sobre o impacto das propriedades dos materiais e de variáveis de processo nos desempenhos catalíticos.

3.2. Objetivos

Nesta segunda etapa do presente trabalho de doutorado, objetiva-se estudar a reação de hidrogenação de CO₂ combinando-se materiais de CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K para a obtenção de álcoois C₂₊OH. Os objetivos específicos incluem:

- Investigar a influência da proporção mássica dos materiais CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K na mistura física, da temperatura reacional e da pressão na seletividade aos álcoois C₂₊OH;
- Avaliar a reação de hidrogenação de CO₂ sobre leitos sobrepostos dos materiais de CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K e investigar o efeito da configuração do sistema (mistura física vs. sobreposição de leitos) no desempenho catalítico;
- Explorar a hidrogenação de CO sob as condições reacionais mais promissoras à hidrogenação de CO₂ para a síntese dos álcoois C₂₊OH;
- Caracterizar as misturas físicas por diferentes técnicas, com o propósito de correlacionar suas propriedades físicas e químicas com o respectivo desempenho na reação de hidrogenação de CO₂.

3.3. Experimental

Nesta seção serão descritos alguns procedimentos experimentais específicos da segunda parte do projeto. As metodologias coincidentes com aquelas descritas na seção 2.3 do Capítulo 2 não serão retomadas.

3.3.1. Otimização quimiométrica

Nas etapas anteriores do presente trabalho estudou-se, individualmente, os materiais à base de Cu e Fe aplicados à reação de hidrogenação de CO₂. Pelos resultados dos ensaios catalíticos, levando-se em consideração as funções complementares de formação do grupamento hidroxila (-OH) e de propagação da cadeia carbônica (-C-C-) para obtenção dos C₂+OH, foram selecionados aqueles que apresentaram um bom desempenho na síntese de metanol e de hidrocarbonetos C₂+, CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K, respectivamente. Esses materiais foram escolhidos para serem utilizados como catalisadores nos testes posteriores de otimização do processo de hidrogenação de CO₂, focando, a partir de então, nos efeitos oriundos da variação dos parâmetros reacionais: teor mássico dos materiais na mistura física, pressão e temperatura sobre a síntese dos C₂+OH.

Definiram-se os procedimentos de otimização utilizando-se ferramentas quimiométricas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Os experimentos foram conduzidos de acordo com que é estabelecido pelo planejamento experimental do tipo Compósito Central (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010), incluindo os pontos mínimos, máximos, médios e axiais, que estão detalhados na Tabela 30.

Tabela 30 – Valores dos pontos mínimos, máximos, médios, axiais mínimos e máximos dos parâmetros: teor mássico dos materiais na mistura física, pressão e temperatura.

<i>Variável</i>	<i>Ponto Mínimo</i>	<i>Ponto Máximo</i>	<i>Ponto Médio</i>	<i>Ponto Axial Mínimo</i>	<i>Ponto Axial Máximo</i>
Pressão (MPa)	2,0	3,5	2,75	1,5	4,0
Temperatura (°C)	200	280	240	170	310
Teor mássico* (%)	20	80	50	0	100

*Determinado em termos do teor mássico do material CuO/ZnO/Nb₂O₅. Por exemplo: um teor mássico de 20% significa que a mistura física contém 20% em massa de CuO/ZnO/Nb₂O₅ e 80% em massa de Fe-Cu-Al-K.

Fonte: Arquivo pessoal

A resposta que se deseja otimizar é a seletividade aos álcoois superiores ($C_{2+}OH$). Dessa forma, definiu-se a matriz de experimentos pelo planejamento escolhido (Compósito Central), empregando-se o software Chemoface versão 1.6.1 (NUNES et al., 2012). A matriz é composta por 17 ensaios, que se encontram na Figura 43. A partir dos valores das seletividades aos $C_{2+}OH$ a serem obtidos em cada experimento, serão avaliados os efeitos principais de variação de cada parâmetro: temperatura, pressão, teor mássico do $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ e do $Fe-Cu-Al-K$ na mistura física, bem como os efeitos de interação entre esses parâmetros sobre o processo de hidrogenação de CO_2 aos $C_{2+}OH$. Os resultados serão apresentados por gráficos de Pareto e todos os cálculos serão realizados com 95% de confiança (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010; NUNES et al., 2012). As superfícies de resposta serão construídas utilizando-se modelos quadráticos e quadráticos puros de ajuste, nos quais os dados experimentais serão ajustados a uma equação de regressão do tipo polinomial de segundo grau (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Essa equação será capaz de gerar valores preditos de seletividade aos $C_{2+}OH$ para combinações específicas de temperatura, pressão, teor mássico do $CuO/ZnO/Nb_2O_5$ e do $Fe-Cu-Al-K$ na mistura física, que não foram testadas experimentalmente, mas que se encontram dentro dos limites da faixa de análise definida pelos pontos axiais empregados na metodologia de planejamento do tipo Compósito Central.

Figura 43: Matriz de experimentos obtida utilizando-se o software Chemoface versão 1.6.1 e definida pela metodologia de planejamento experimental do tipo Compósito Central a partir de combinações entre os pontos mínimos, máximos, médios e axiais de cada parâmetro.

Design Settings

Design Type: Central Composite

N. of Factors: 2

N. of Replications: 1

Central Points: 3

Fraction Size: -1

Simplex Type: Lattice - 6 points

	Labels	(-1)	(+1)
Y	S_C2+OH (%)	---	---
X1	Temperatura (°C)	200	280
X2	Pressão (MPa)	2	3,5
X3	Teor mássico (%m)	20	80
X4			
X5			
X6			
X7			

Experimental Design

	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Teor mássico (%m)	S_C2+OH 1
1	200	2	20	
2	200	2	80	
3	200	3.5000	20	
4	200	3.5000	80	
5	280	2	20	
6	280	2	80	
7	280	3.5000	20	
8	280	3.5000	80	
9	170	2.7500	50	
10	310	2.7500	50	
11	240	1.4887	50	
12	240	4.0113	50	
13	240	2.7500	0	
14	240	2.7500	100	
15	240	2.7500	50	
16	240	2.7500	50	
17	240	2.7500	50	

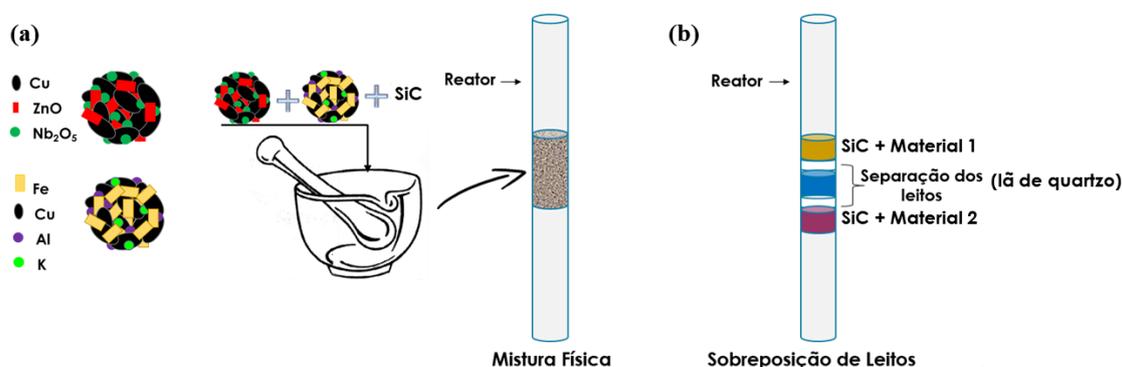
Fonte: Arquivo pessoal

3.3.2. Ensaios catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados na linha de reação descrita no item 2.3.3 do Capítulo 2. As reações de hidrogenação de CO₂ foram conduzidas em temperaturas entre 170 e 310 °C e pressões entre 1,5 e 4,0 MPa. Utilizou-se uma massa de 200 mg da mistura física dos materiais CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K, obtida de acordo com os teores mássicos apresentados na Tabela 30, misturada a 400 mg de carvão de silício. Em

uma etapa anterior à de reação, os materiais foram reduzidos *in situ*, a 300 °C, sob vazão de H₂ de 30 mL min⁻¹ por 1 h. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹. O reator foi alimentado com uma mistura de CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹), mantendo-se a velocidade espacial em 6 L g⁻¹ h⁻¹. No caso em que se avaliou a reação de hidrogenação de CO₂ aplicando-se a sobreposição de leitos dos materiais, 100 mg de cada material foi misturado a 200 mg de carbeto de silício e fez-se a separação dos leitos com lã de quartzo. O preparo da mistura física dos materiais e dos leitos catalíticos é resumidamente ilustrado na Figura 44.

Figura 44: Esquema ilustrativo do preparo do reator quando se realizou (a) a mistura física ou (b) a sobreposição dos leitos dos materiais CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Para a reação realizada com CO e H₂, utilizou-se 400 mg da mistura física, contendo 50% em massa de CuO/ZnO/Nb₂O₅ e 50% em massa de Fe-Cu-Al-K, misturada a 400 mg de carbeto de silício. Mantiveram-se fixas a temperatura e a pressão em 300 °C e 1,0 MPa, respectivamente. O reator foi alimentado com uma mistura de 10% CO/N₂ (50 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹), mantendo-se a velocidade espacial em 9,75 L g⁻¹ h⁻¹. Para fins comparativos, realizou-se a reação de hidrogenação de CO₂ nas mesmas condições de temperatura, pressão, velocidade espacial, alimentando-se o reator com CO₂ (5 mL min⁻¹), H₂ (15 mL min⁻¹) e N₂ (45 mL min⁻¹).

3.3.3. Investigação da reação de hidrogenação de CO₂ por espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) foi empregada para investigar a reação de hidrogenação de CO₂ aplicando-se a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-

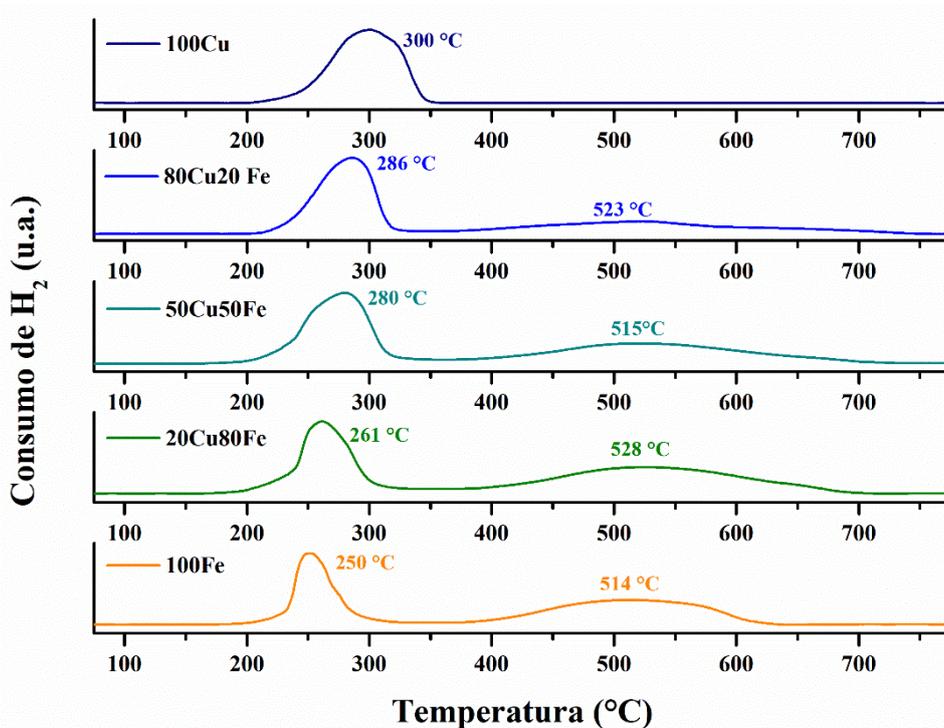
Cu-Al-K. Os espectros foram coletados usando um instrumento Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR, equipado com uma célula Praying Mantis™ da empresa Harrick, e janelas de ZnSe de 2 mm. Utilizou-se uma célula com uma câmara de reação com controle de temperatura. O material foi disposto no porta-amostras da célula, e reduzido *in situ* com H₂ (30 mL min⁻¹) por 1 h a 300 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹. Após essa etapa, a amostra foi mantida em 300 °C sob vazão de 60 mL min⁻¹ de N₂ por 1 h. Posteriormente à redução e limpeza com N₂, a célula foi resfriada até 200 °C e o espectro de referência (*background*) foi obtido a 0,5 MPa, sob vazão de 60 mL min⁻¹ de N₂. Posteriormente, nesta mesma temperatura, alimentou-se a célula com 20 mL min⁻¹ de CO₂ e 60 mL min⁻¹ de H₂, mantendo-se a pressão em 0,5 MPa. A pressão foi ajustada manualmente por uma válvula agulha alocada na saída da célula e monitorada por um transdutor de pressão. Sob essas mesmas condições reacionais de pressão e alimentação dos gases reagentes, aumentou-se a temperatura até 280 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Os espectros foram coletados na região de números de onda entre 3500 cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ e foram calculados subtraindo-se o espectro de referência. Os sinais positivos estão associados à presença de espécies nas condições investigadas, ausentes nas condições de referência. Cada espectro corresponde a uma média de 64 *scans*. A resolução espectral é de 4 cm⁻¹.

3.4. Resultados

Para avaliar as características de redutibilidade dos materiais, em particular as faixas de temperatura em que ocorre a redução dos óxidos componentes dos catalisadores nas misturas físicas, utilizou-se o método de redução a temperatura programada com hidrogênio. Os perfis de redução são apresentados na Figura 45.

Figura 45: Termogramas de redução dos materiais: CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100Cu); 80% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe).



Fonte: (Arquivo pessoal)

No perfil de redução do material CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100Cu) observa-se um pico assimétrico centrado em 300 °C que corresponde à redução de Cu²⁺ a Cu⁰ (CuO + H₂ → Cu⁰ + H₂O). O termograma do Fe-Cu-Al-K (100Fe), por sua vez, apresentou um pico em 250 °C e outro em 514 °C, sendo o primeiro correspondente à redução do Cu²⁺ a Cu⁰ e do Fe₂O₃ a Fe₃O₄ e o segundo à redução do Fe₃O₄ ao Fe⁰.

Nos termogramas das misturas físicas observa-se claramente que o primeiro pico de redução se desloca para menores temperaturas à medida que o teor mássico do Fe-Cu-Al-K aumenta. Por exemplo, aumentando-se o teor mássico do Fe-Cu-Al-K de 20% para 80% observou-se um deslocamento do primeiro pico de redução de 286 °C para 261°C, o qual está associado tanto à redução do CuO a Cu⁰ quanto à redução do Fe₂O₃ a Fe₃O₄. Considerando-se o pico de redução do CuO do material de CuO/ZnO/Nb₂O₅ puro (100Cu), centrado em 300 °C, esse comportamento indica que a redutibilidade do CuO foi favorecida pela presença do Fe-Cu-Al-K na mistura física. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Li et al. (2013) no qual se estudou o efeito da adição de ferro a um catalisador de K/Cu-Zn. Os autores mostraram que o pico de

redução do CuO, centrado em 230 °C para o material CuZnK_{0,15}, foi deslocado para 186 °C para o material CuZnFe_{1,0}K_{0,15} (LI et al., 2013). Ainda, no trabalho de da Silva et al. (2012) mostrou-se que há um efeito sinérgico entre as espécies de cobre e ferro no material CuO-Fe₂O₃/ZrO₂, que leva a alterações nas propriedades de oxidação-redução desses metais, ou seja, a presença de um metal facilita a redutibilidade do outro, diminuindo a temperatura da primeira etapa de redução (DA SILVA et al., 2012). Em relação ao segundo pico observado nos termogramas, referente à redução das espécies de Fe₃O₄ a Fe⁰, ele ficou centrado entre 514 °C e 528 °C. Neste último caso, não se observou um padrão de variação da temperatura com relação aos teores dos materiais nas misturas físicas.

Considerando-se as reduções das espécies de CuO a Cu⁰, presentes no CuO/ZnO/Nb₂O₅ e no Fe-Cu-Al-K, e de Fe₂O₃ a Fe⁰, presente no Fe-Cu-Al-K, a partir da integração das áreas dos picos de redução apresentados nos termogramas dos materiais (Figura 45), foi possível calcular o consumo de H₂ real e o grau de redução das amostras pela Equação 8. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Consumo de H₂ na redução dos materiais: CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100Cu); 80% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe).

<i>Material</i>	<i>Pico em T (°C)</i>	<i>Consumo de H₂ (x10⁻⁴ mols)</i>	<i>Pico em T (°C)</i>	<i>Consumo de H₂ (x10⁻⁴ mols)</i>	<i>Consumo total de H₂ (x10⁻⁴ mols)</i>	<i>Grau de redução (α) %</i>
<i>100Cu</i>	300	3,6	-	-	3,6	105
<i>80Cu20Fe</i>	286	3,0	523	2,0	5,0	115
<i>50Cu50Fe</i>	280	3,1	515	3,2	6,3	101
<i>20Cu80Fe</i>	261	2,7	528	3,1	5,8	74
<i>100Fe</i>	250	2,1	514	2,6	4,7	50

Fonte: (Arquivo pessoal)

Os valores do grau de redução das amostras variaram de 50 a 115%. Diante desses resultados, algumas constatações podem ser feitas:

(i) Para os materiais individuais, observou-se que o CuO/ZnO/Nb₂O₅ foi completamente reduzido, mas apenas 50% das espécies óxidas (de ferro e/ou cobre) presentes no Fe-Cu-Al-K foram reduzidas. Pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 23 apresentada no Capítulo 2, seção 2.4.3), observou-se a formação de pequenas partículas (< 10 nm) que compõem o material de CuO/ZnO/Nb₂O₅, facilitando a redução

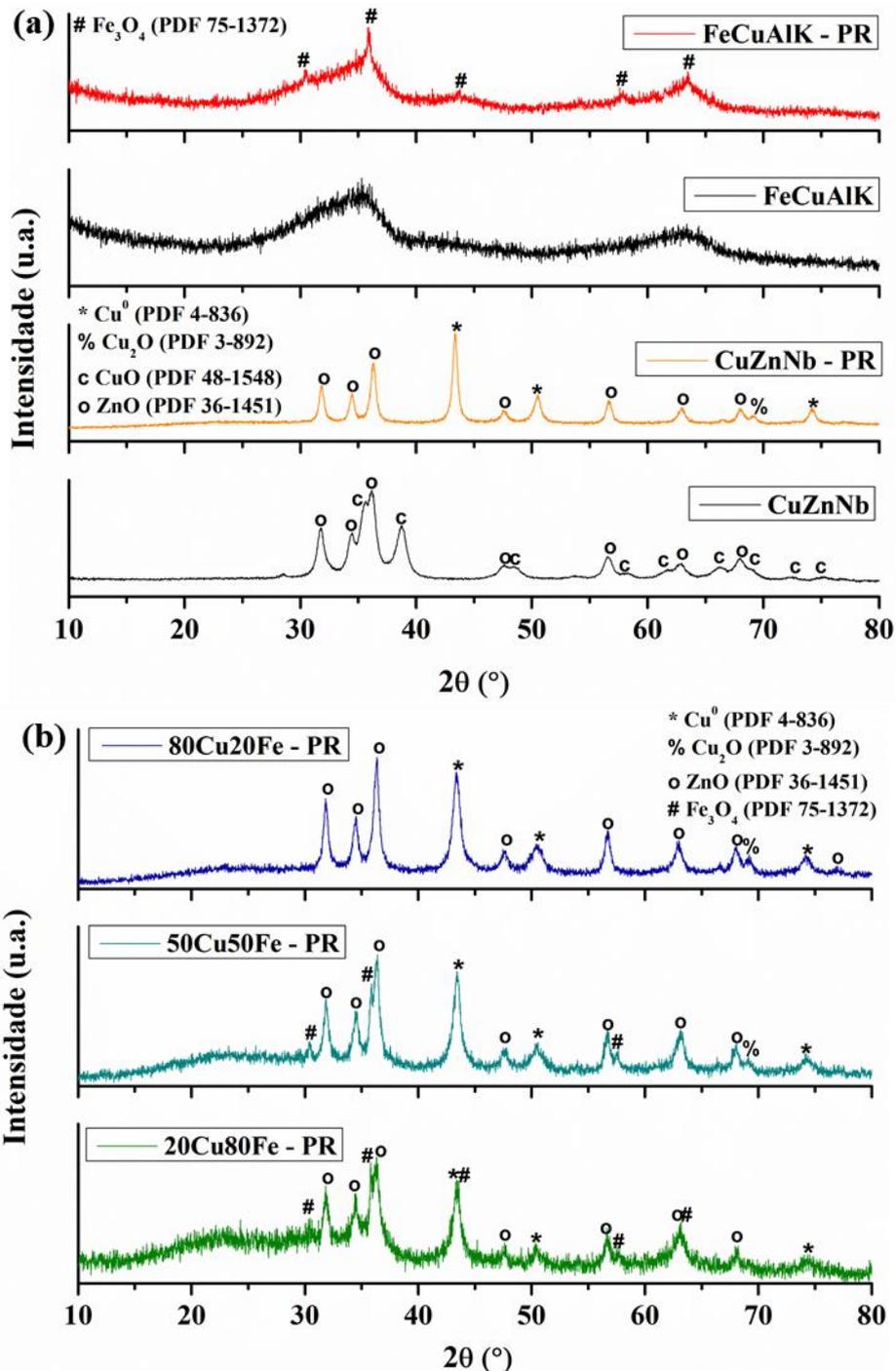
do CuO. Já o Fe-Cu-Al-K apresentou aglomerados de grandes partículas de óxido de ferro de ~ 600 nm (Figura 35 apresentada no Capítulo 2, seção 2.4.4), o que pode ter dificultado a redução de espécies de Fe₂O₃ *bulk*;

(ii) Nas misturas físicas, o aumento do teor mássico de CuO/ZnO/Nb₂O₅ levou a um incremento considerável no grau de redução dos materiais, o que pode estar relacionado ao fato de que, após reduzido, o cobre metálico adsorve de maneira dissociativa o H₂, que, por *spillover*, pode facilitar a redução das partículas óxidas de ferro (DE SMIT et al., 2010; LIU et al., 2018; PRASAD et al., 2008);

(iii) Valores de grau de redução superiores a 100%, que excedem a redução completa das amostras, foram encontrados para as amostras 100Cu, 80Cu20Fe e 50Cu50Fe, o que pode estar possivelmente relacionado ao fato de que, nesses materiais, após reduzidos, pode ter ocorrido a adsorção residual do gás redutor, especialmente sobre o Cu⁰, que quimissorve o H₂ de maneira dissociativa. De acordo a análise da influência dos parâmetros de redução realizada por Schmal (2011), taxas de aquecimento superiores a 20 K min⁻¹ (equivalente a 20 °C min⁻¹) são necessárias para eliminar esse possível fenômeno (SCHMAL, 2011). No presente trabalho, empregou-se uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Deste modo, não se pode eliminar a possibilidade de adsorção de H₂ sobre os materiais de Cu reduzidos. Além disso, pode ter acontecido a redução de partículas óxidas componentes do material que não foram consideradas nos cálculos feitos.

De acordo com os estudos realizados previamente e apresentados no Capítulo 2, definiu-se que o pré-tratamento de redução dos materiais seria feito na temperatura de 300 °C. Dessa forma, com o objetivo de avaliar as fases cristalinas presentes nas misturas físicas após a redução nessa condição, realizaram-se análises de DRX. Para tanto, os materiais foram reduzidos à 300 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, a uma vazão de H₂ de 30 mL min⁻¹, e, posteriormente levados ao difratômetro para as análises de DRX. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 46.

Figura 46: Difratomogramas de raios X: (a) do Fe-Cu-Al-K e do CuO/ZnO/Nb₂O₅ após a calcinação (FeCuAlK e CuZnNb) e após o pré-tratamento de redução a 300 °C (FeCuAlK - PR e CuZnNb - PR); (b) das misturas físicas 80%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20%*m* Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe - PR), 50%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50%*m* Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe - PR); 20%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80%*m* Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe - PR) após o pré-tratamento de redução a 300 °C.



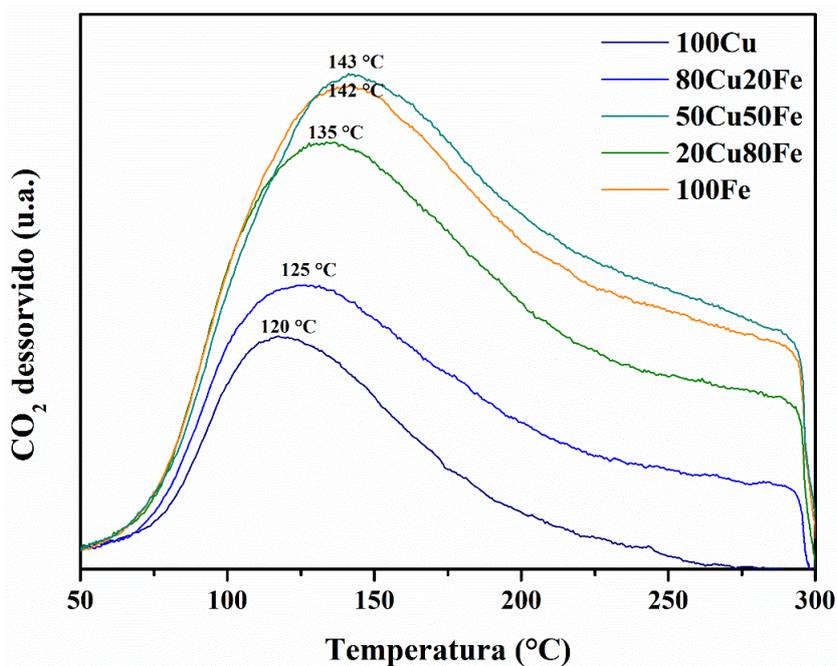
Fonte: (Arquivo pessoal)

Após o pré-tratamento de redução a 300 °C, para os materiais Fe-Cu-Al-K e CuO/ZnO/Nb₂O₅ (FeCuAlK - PR e CuZnNb - PR, respectivamente – Figura 46a),

observou-se a formação das fases de Fe_3O_4 no Fe-Cu-Al-K e de Cu^0 e Cu_2O no $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$. No resultado de DRX *in situ*, sob atmosfera redutora, obtida para o $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Figura 26 apresentada no Capítulo 2, seção 2.4.3) não se observou, entretanto, a formação dessa espécie. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que, ao transferir a amostra da linha de reação onde as amostras foram reduzidas para o difratômetro, parte do Cu^0 pode ter sido oxidado a Cu_2O . Para a mistura física 80Cu20Fe - PR (Figura 46b) observou-se um perfil de difração muito semelhante àquele obtido para o CuZnNb - PR. Já nos difratogramas do 50Cu50Fe - PR e do 20Cu80Fe - PR (Figura 46b) são perceptíveis as fases observadas nos perfis do FeCuAlK - PR e CuZnNb - PR (Figura 46a).

A quantidade de sítios básicos dos materiais foi investigada por meio de ensaios de dessorção de CO_2 a temperatura programada (DTP- CO_2). A Figura 47 mostra as curvas de dessorção de CO_2 e a Tabela 32 apresenta os dados de quantidade de CO_2 dessorvido dos materiais até a temperatura de 300 °C.

Figura 47: Curvas de dessorção de CO_2 dos materiais: $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (100Cu); 80% m $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe), até a temperatura de 300 °C.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 32 – Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat}) dos materiais: CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100Cu); 80% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe); 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe); 20% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe); Fe-Cu-Al-K (100 Fe), até a temperatura de 300 °C.

<i>Material</i>	<i>Quantidade de CO₂ dessorvido (mmol g⁻¹_{cat})</i>
100Cu	0,165
80Cu20Fe	0,286
50Cu50Fe	0,722
20Cu80Fe	0,691
100Fe	0,708

Fonte: (Arquivo pessoal)

A quantidade de CO₂ dessorvido dos catalisadores até a temperatura de 300 °C variou entre 0,165 e 0,722 mmol g⁻¹_{cat}. Esses valores relacionam-se diretamente com a quantidade de sítios básicos presentes nos diferentes materiais. Pode-se perceber que as misturas físicas apresentaram maior quantidade de sítios básicos do que foi apresentado pelo 100Cu e, ainda, que elas não se referem a uma combinação linear do que foi apresentado pelos materiais puros (100Cu e 100Fe). Além do aumento da quantidade de sítios básicos, observa-se um incremento na força da basicidade pelo deslocamento do pico de dessorção nas misturas físicas para maiores temperaturas. A exemplo, para o 100Cu e a mistura 50Cu50Fe notam-se picos assimétricos centrado em 120 °C e 143 °C, respectivamente. O aumento da basicidade nas misturas físicas, bem como o aumento da força da basicidade, são características favoráveis à adsorção e à ativação da molécula reagente CO₂ (LIU et al., 2018; NIE et al., 2019; ZHANG et al., 2021).

Posteriormente às caracterizações realizadas com as misturas físicas do CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K, acima apresentadas, realizaram-se as reações de hidrogenação de CO₂ de acordo com as condições definidas pela matriz experimental apresentada na Figura 43. Os dados de conversão de CO₂ e seletividade aos álcoois C₂₊OH são apresentados na Tabela 33. Na Tabela 34 é apresentada a distribuição dos produtos obtidos em termos de seletividade a CO, CH₄, hidrocarbonetos C₂₋₆, metanol (MeOH), propanol (PrOH) e butanol (BuOH).

Tabela 33 – Resultados de conversão de CO₂ (X_{CO2}) e seletividade a álcoois C₂+OH (S_{C2+OH}) para cada ponto da matriz gerada, seguindo a metodologia de planejamento experimental do tipo Compósito Central.

<i>Experimento</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (MPa)</i>	<i>Teor mássico (%m)</i>	<i>X_{CO2} (%)</i>	<i>S_{C2+OH} (%)</i>
1	200	2	20	5,7	3,9
2	200	2	80	5,0	3,1
3	200	3,5	20	8,2	5,9
4	200	3,5	80	8,1	4,0
5	280	2	20	19,2	7,6
6	280	2	80	18,6	6,5
7	280	3,5	20	21,1	8,6
8	280	3,5	80	17,2	6,8
9	170	2,75	50	4,0	0
10	310	2,75	50	22,1	7,8
11	240	1,5	50	9,8	4,2
12	240	4,0	50	12,3	6,0
13	240	2,75	0	11,8	0
14	240	2,75	100	9,3	0
15	240	2,75	50	14,0	6,7
16	240	2,75	50	14,9	6,8
17	240	2,75	50	15,1	6,8

Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 34 – Distribuição dos produtos formados, em termos de seletividade, nos experimentos realizados.

<i>Ensaio</i>	<i>Seletividade (%)</i>						
	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>C₂₋₆</i>	<i>MeOH</i>	<i>EtOH</i>	<i>PrOH</i>	<i>BuOH</i>
1	42,6 ± 0,3	26,3 ± 0,3	12,4 ± 0,2	14,8 ± 0,1	3,2 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0 ± 0,0
2	40,6 ± 0,2	12,2 ± 0,3	2,1 ± 0,1	42,0 ± 0,4	3,0 ± 0,1	0,1 ± 0,0	0 ± 0,0
3	37,4 ± 0,5	22,4 ± 0,2	15,7 ± 0,3	18,6 ± 0,1	4,2 ± 0,2	1,7 ± 0,2	0 ± 0,0
4	35,8 ± 0,1	9,4 ± 0,4	4,1 ± 0,1	46,7 ± 0,5	3,3 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0 ± 0,0
5	34,3 ± 0,3	11,0 ± 0,5	42,0 ± 0,6	5,1 ± 0,2	5,4 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,8 ± 0,0
6	60,0 ± 0,4	5,7 ± 0,2	21,0 ± 0,4	6,8 ± 0,3	4,7 ± 0,0	1,3 ± 0,1	0,5 ± 0,1
7	28,5 ± 0,5	8,3 ± 0,2	50,7 ± 0,3	3,9 ± 0,1	6,2 ± 0,2	1,4 ± 0,2	1,0 ± 0,2
18	54,3 ± 0,4	6,1 ± 0,2	24,8 ± 0,3	8,0 ± 0,1	4,6 ± 0,0	1,3 ± 0,0	0,9 ± 0,0
9	28,2 ± 0,3	25,2 ± 0,4	8,5 ± 0,0	38,1 ± 0,3	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
10	36,2 ± 0,3	8,1 ± 0,1	45,3 ± 0,4	2,6 ± 0,2	5,3 ± 0,1	1,5 ± 0,3	1,0 ± 0,0
11	43,3 ± 0,4	12,6 ± 0,2	21,4 ± 0,2	18,5 ± 0,5	3,2 ± 0,1	1,0 ± 0,2	0 ± 0,0
12	36,2 ± 0,5	8,0 ± 0,2	28,6 ± 0,5	21,2 ± 0,1	3,9 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,9 ± 0,0
13	37,1 ± 0,2	16,2 ± 0,2	46,7 ± 0,4	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
14	60,5 ± 0,4	0 ± 0,0	0 ± 0,0	39,5 ± 0,4	0 ± 0,0	0 ± 0,0	0 ± 0,0
15	32,2 ± 0,1	9,2 ± 0,0	32,6 ± 0,3	19,3 ± 0,1	4,3 ± 0,2	1,2 ± 0,0	1,2 ± 0,2
16	32,4 ± 0,3	9,3 ± 0,2	32,6 ± 0,1	18,9 ± 0,3	4,3 ± 0,0	1,3 ± 0,1	1,2 ± 0,1
17	32,2 ± 0,6	9,4 ± 0,2	32,5 ± 0,1	19,1 ± 0,0	4,3 ± 0,1	1,3 ± 0,2	1,2 ± 0,2

Fonte: (Arquivo pessoal)

Em uma análise geral dos dados apresentados na Tabela 33, dentre os 17 experimentos realizados, nota-se que as conversões de CO₂ variaram de 5 a 22% e a

máxima seletividade a C₂+OH foi de 8,6%. Dentre os C₂+OH, obteve-se majoritariamente etanol, com uma seletividade de 6,2%, e cerca de 1% de 1-propanol e de 1-butanol (Tabela 34). A partir desses resultados, levando-se em consideração a seletividade a álcoois C₂+OH como resposta a ser otimizada, calcularam-se os efeitos principais e de interação entre os parâmetros e avaliou-se a significância de cada um deles, conforme os dados apresentados na Tabela 35.

Tabela 35 – Efeitos principais e de interação calculados para os parâmetros temperatura (X1), pressão (X2) e teor mássico (X3).

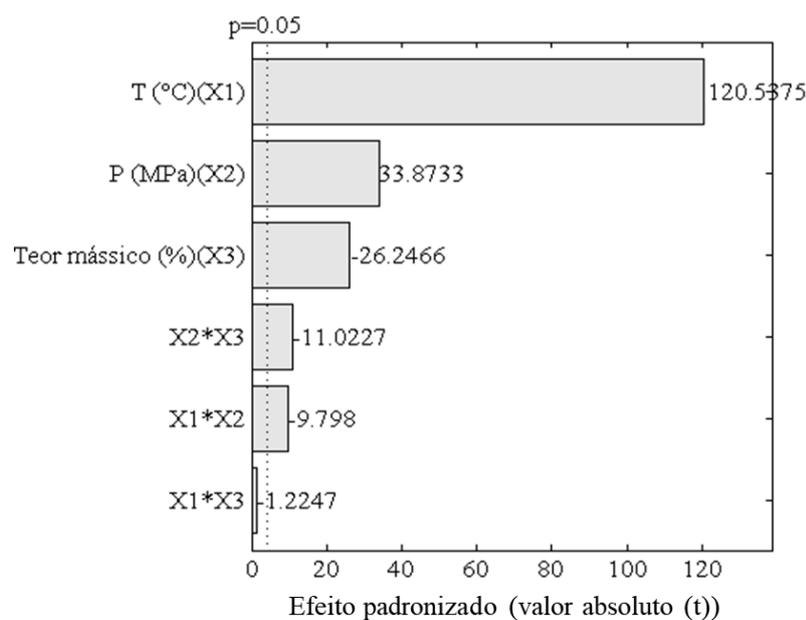
<i>Parâmetro</i>	<i>Efeitos</i>	<i>Erro</i>	<i>Erro padronizado (t)</i>	<i>Significância*</i>
T (°C) (X1)	3,7663	0,0312	120,5375	Sim
P (MPa) (X2)	1,0584	0,0312	33,8733	Sim
Teor mássico (%) (X3)	-0,8201	0,0312	-26,2466	Sim
X1*X2	-0,4000	0,0408	-9,7980	Sim
X1*X3	-0,0500	0,0408	-1,2247	Não
X2*X3	-0,4500	0,0408	-11,0227	Sim

* Analisada como base no efeito crítico de 1,37, com valor padronizado (t) de 4,303

Fonte: (Arquivo pessoal)

A representação gráfica dos efeitos padronizados (Efeito/Erro) é mostrada no gráfico de Pareto da Figura 48.

Figura 48: Gráfico de Pareto com os efeitos principais e de interação para os parâmetros temperatura (X1), pressão (X2) e teor mássico (X3).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Analisando-se o gráfico de Pareto (Figura 48), verifica-se que a influência dos parâmetros na seletividade aos álcoois $C_{2+}OH$ seguiu a seguinte ordem: temperatura (X1) > pressão (X2) > teor mássico (X3). Os efeitos positivos, ou sinérgicos, da temperatura (X1) e da pressão (X2) indicam que a variação desses parâmetros tem efeitos diretamente proporcionais na resposta. O efeito do teor mássico do $Cu/ZnO/Nb_2O_5$ (X3) na mistura física, por sua vez, é negativo, ou antagônico.

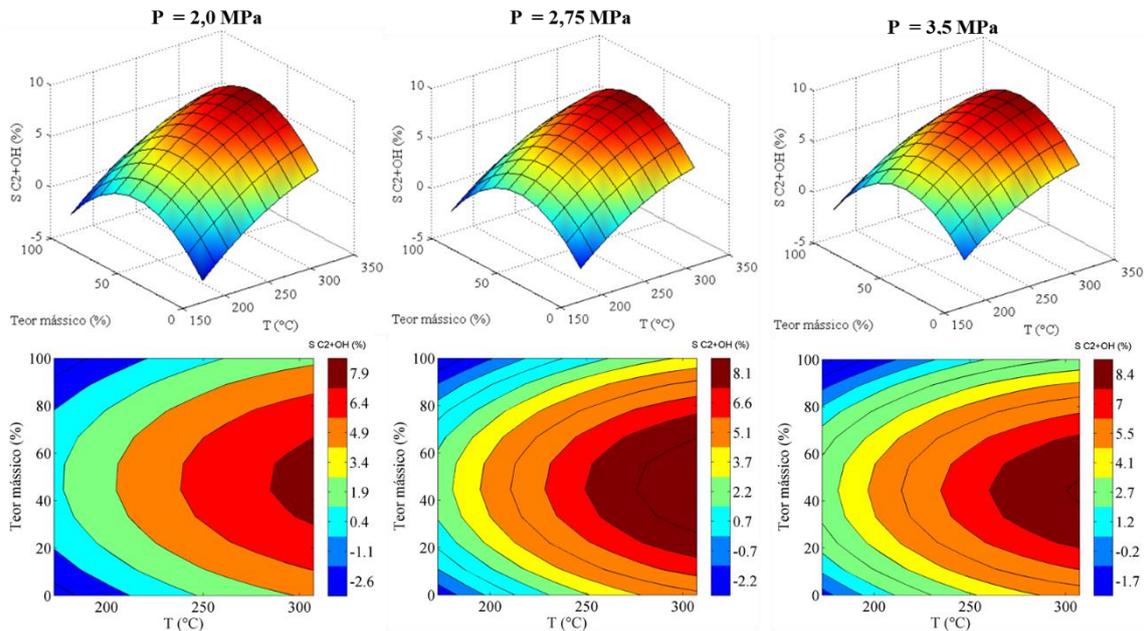
O efeito principal da temperatura (X1), que é cerca de 3,6 e 4,6 vezes maior que o da pressão (X2) e do teor mássico (X3), respectivamente, no intervalo investigado (170 °C a 310 °C) indica que nas maiores temperaturas houve um favorecimento à seletividade a álcoois $C_{2+}OH$. Em contrapartida, nota-se pela distribuição de produtos, apresentada na Tabela 34, que para experimentos em que se manteve X2 e X3 constantes, a exemplo 1 e 5 ou 3 e 7, com o aumento de X1 houve redução da seletividade a CH_4 e CO . Sabe-se que a metanação é exotérmica, sendo desfavorecida em maiores temperaturas. Já a diminuição na seletividade a CO pode ser um indicativo de que ele é um intermediário à formação de $C_{2+}OH$ e está sendo consumido nessas condições, pois sua formação, via *RWGS*, é favorecida em maiores temperaturas. Esse mesmo comportamento foi observado no trabalho de Xu et al. (2020), em que se notou um aumento na conversão de CO_2 e na seletividade a $C_{2+}OH$ e uma diminuição na seletividade a CO ao aumentar a temperatura reacional de 290 °C a 330 °C. Os autores propõem que isso acontece, provavelmente, devido à aceleração da conversão do CO e à geração *in situ* de mais sítios ativos no catalisador $Cs-CuFeZn$ para a síntese de $C_{2+}OH$ (XU et al., 2020a).

A segunda variável mais influente na reação de hidrogenação para a obtenção de álcoois $C_{2+}OH$ foi a pressão, que apresentou efeito positivo (sinérgico), indicando que uma maior seletividade a $C_{2+}OH$ pode ser obtida em condições nas quais esse parâmetro se encontra em seu nível mais alto, dentro da faixa analisada. O efeito positivo da pressão pode ser explicado pelo fato de que, em maiores pressões, há um favorecimento da adsorção das moléculas reagentes e um desfavorecimento da dessorção de intermediários-chave como produtos indesejáveis, como por exemplo o CO (GOGATE; DAVIS, 2010; XU et al., 2020b). Além disso, considerando-se as estequiometrias de formação de $C_{2+}OH$ a partir do CO_2 e H_2 nota-se que são reações com contração de volume, de modo que o deslocamento do equilíbrio químico acontece no sentido de formação dos produtos com o aumento de pressão (ZENG et al., 2021).

No caso do teor mássico (X3) seu efeito antagônico indica que a variação de X3 tem consequência inversamente proporcional na resposta, de forma que menores teores mássicos de Cu/ZnO/Nb₂O₅ na mistura física contribuíram para uma maior seletividade a álcoois C₂₊OH nas condições experimentais avaliadas. No entanto, apesar do decréscimo em X3 ter sido favorável à seletividade a C₂₊OH, é importante ressaltar que no ponto axial mínimo avaliado (X3 = 0), caso em que se tem apenas o material Fe-Cu-Al-K (Experimento 13), não se observou a formação de C₂₊OH. Isso reforça que há uma sinergia entre os dois materiais componentes da mistura física, no sentido de complementação das funções catalíticas necessárias à formação de C₂₊OH a partir do CO₂ e H₂.

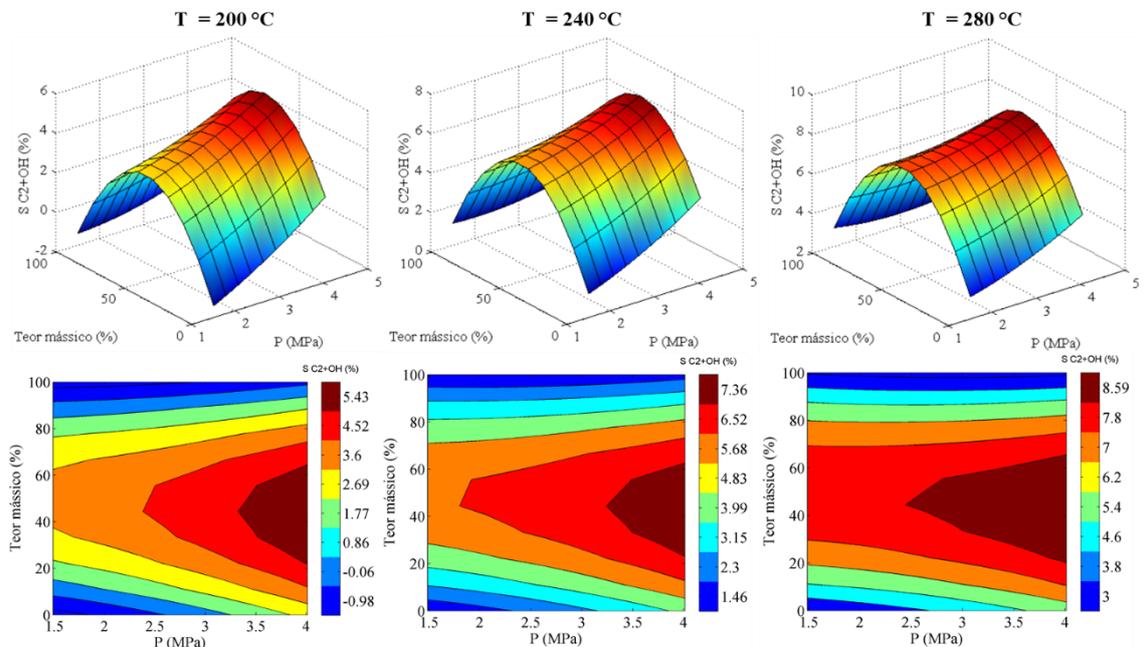
Os efeitos de interação entre os parâmetros mostraram-se significativos, à exceção da temperatura (X1) com o teor mássico (X3), o que indica que o efeito causado pela alteração de X1 (ou X3) sobre o processo reacional se manterá o mesmo, independente de qual seja o valor em que X3 (ou X1) se encontre fixado. Uma vez que os efeitos principais dos três parâmetros tiveram influência considerável sobre o processo reacional, bem como os efeitos de interação X2*X3 e X1*X2, eles foram levados em consideração na construção das superfícies de resposta. Essas superfícies foram utilizadas de modo a determinar, quantitativamente, os valores de seletividade a álcoois C₂₊OH nas condições otimizadas. Dentre os modelos polinomiais avaliados, o modelo quadrático apresentou o melhor ajuste, determinado pela análise de variância (ANOVA), em que se obteve um valor do coeficiente de correlação de $R^2 = 0,785$. O valor de R^2 confirma que mais de 78,5% da variação na seletividade a álcoois C₂₊OH, em virtude da alteração nos parâmetros, pode ser explicada pelo modelo quadrático ajustado aos dados experimentais. Nas Figuras 49 a 51 são apresentadas as superfícies de resposta obtidas.

Figura 49: Superfícies de respostas construídas variando-se a temperatura e o teor mássico, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para as pressões 2,0 MPa, 2,75 MPa e 3,5 MPa.



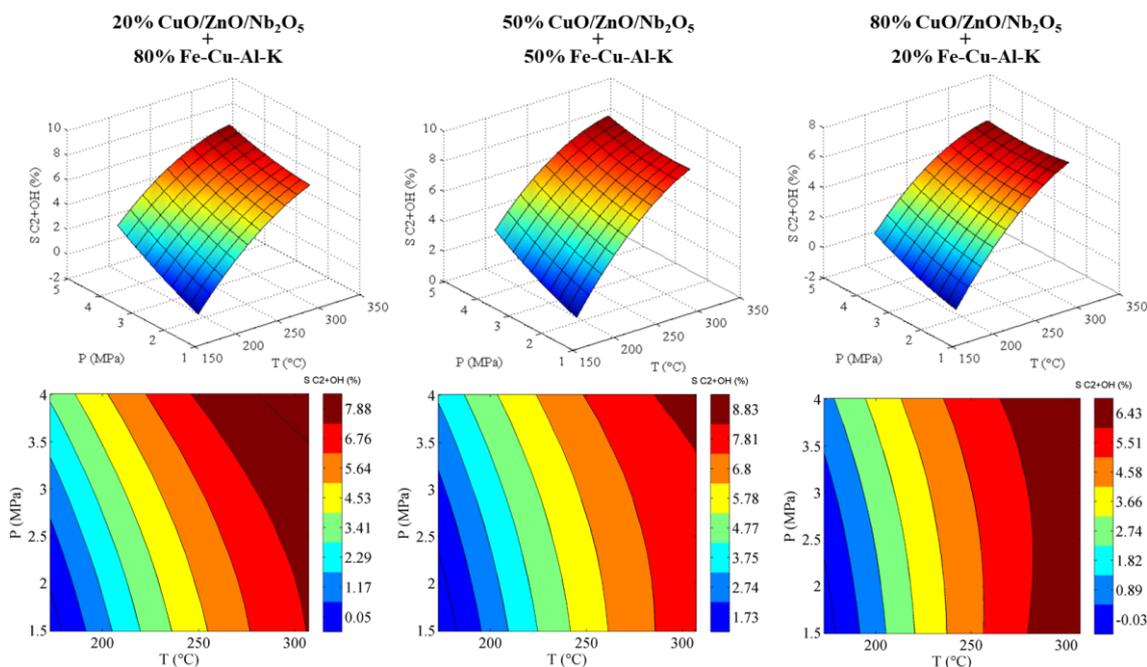
Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 50: Superfícies de respostas construídas variando-se a pressão e o teor mássico, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para as temperaturas de 200, 240 e 280 °C.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 51: Superfícies de respostas construídas variando-se a temperatura e a pressão, obtidas por ajuste dos dados ao modelo quadrático, para os teores mássicos 20% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K, 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K e 80% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K.



Fonte: (Arquivo pessoal)

A partir das análises das superfícies de respostas, foi possível determinar as condições de reação em que a seletividade a C₂+OH é máxima: à temperatura de 300 °C, sob 3,5 MPa de pressão e com a mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (Figura 51). Nestas condições, segundo o modelo de regressão utilizado, a seletividade a C₂+OH seria, em média, 8,83%, valor superior ao do experimento 7, que resultou na maior seletividade a C₂+OH (8,6%). Além disso, estas condições não coincidem com nenhum dos 17 ensaios realizados no planejamento de experimento. Então, para confirmar a validade do modelo, realizou-se um experimento adicional, usando as condições no ponto ótimo predito pelo modelo. Os resultados encontrados são resumidos na Tabela 36.

Tabela 36 – Resultados obtidos nas condições otimizadas, previstas pelo modelo de regressão utilizado: 300 °C, 3,5 MPa, mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K. A reação foi realizada com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹.

Conversão CO ₂ (%)	Seletividade (%)						
	CO	CH ₄	C ₂₋₆	MeOH	EtOH	PrOH	BuOH
23,0 ± 0,8	23,1 ± 0,2	14,1 ± 0,3	48,6 ± 0,2	5,0 ± 0,1	6,8 ± 0,1	1,3 ± 0,1	1,1 ± 0,0

Fonte: (Arquivo pessoal)

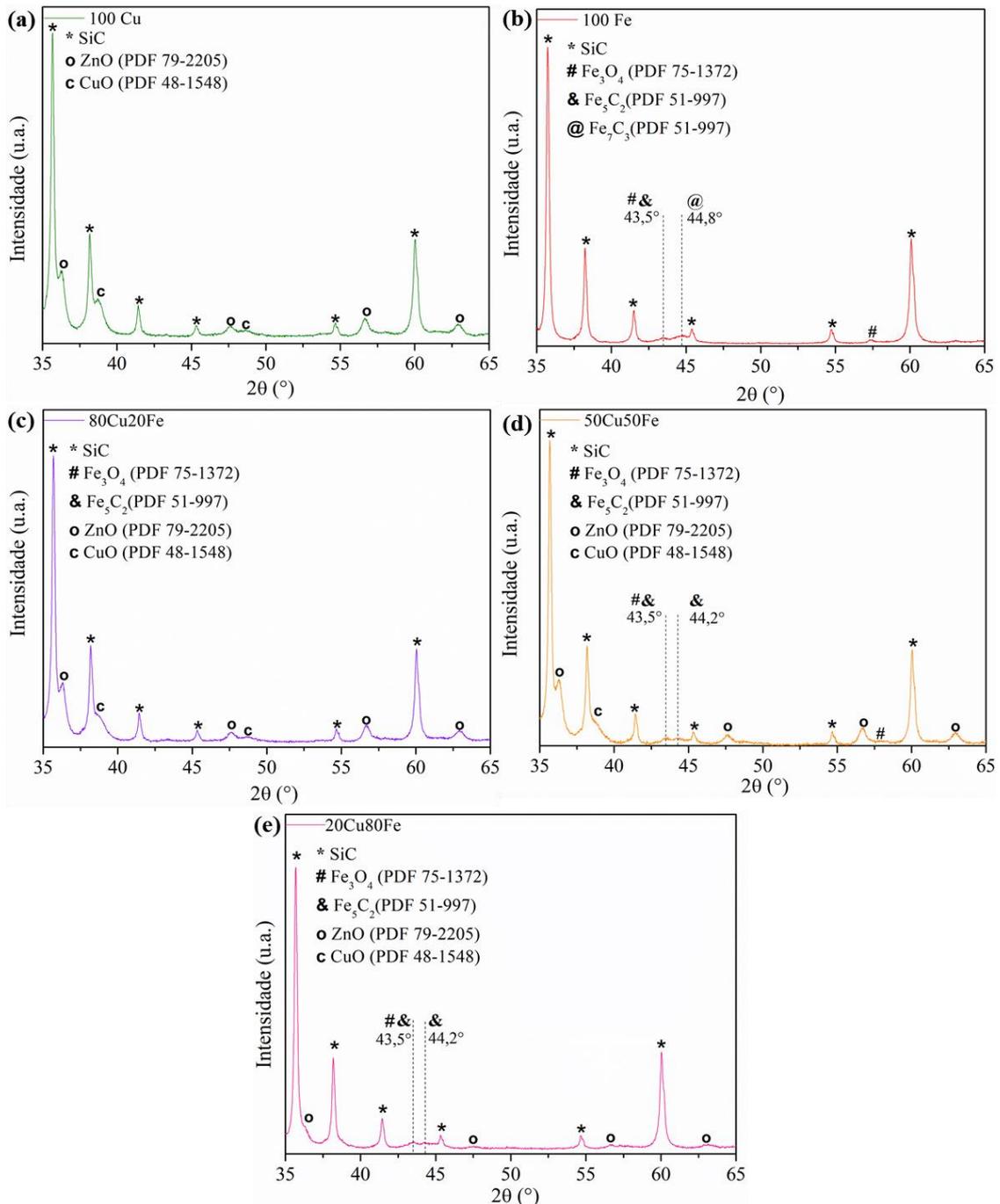
Nas condições otimizadas, obteve-se uma seletividade a álcoois $C_{2+}OH$ de 9,2%, demonstrando que o modelo proposto representa satisfatoriamente o comportamento do sistema nas faixas empregadas neste estudo. Pelos resultados das caracterizações realizadas, mostrou-se que a mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K apresentou uma maior quantidade de sítios básicos frente as demais (Tabela 32 e Figura 47) e houve um favorecimento à redução das espécies de CuO e Fe₂O₃ se comparada aos materiais individuais (Figura 45, Tabela 31). Essas são características favoráveis à obtenção de álcoois $C_{2+}OH$ nas reações de hidrogenação de CO₂. A fim de comparar o resultado mais promissor desta parte do trabalho com alguns dados recentes da literatura, apresentados na Tabela 29, seção 3.1, calculou-se a produtividade a $C_{2+}OH$, obtendo-se um valor de 0,94 mmol_{C₂₊OH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Este resultado é melhor do que aquele apresentado por Wang et al. (2018a), em que se obteve uma produtividade de 0,89 mmol_{C₂₊OH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ aplicando-se um catalisador de CoAlO_x à reação de hidrogenação de CO₂. Entretanto, como resultado das menores conversão e seletividade a $C_{2+}OH$, a produtividade obtida aqui é inferior às demais apresentadas na Tabela 29. Sobretudo, os resultados do presente trabalho confirmam que a estratégia de se misturar fisicamente materiais com propriedades complementares e aplicá-los à hidrogenação de CO₂ a álcoois superiores é válida e pode ser mais profundamente investigada e otimizada para outras condições experimentais.

De acordo com o que vem sendo reportado na literatura, em materiais à base de Fe, as espécies de carbeto de ferro são as principais responsáveis pela propagação da cadeia carbônica para a síntese de compostos -C-C- nas reações de hidrogenação de CO₂ (NIE et al., 2019; WANG et al., 2013; ZENG et al., 2021). A fim de averiguar a formação dessas espécies nos materiais explorados aqui, realizaram-se análises de DRX pós-reação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 52.

Pelos difratogramas apresentados na Figura 52, há indícios de formação de espécies cristalinas de carbeto de ferro nos materiais 100Fe, 50Cu50Fe e 20Cu80Fe. Entretanto, os picos associados a esse composto são pouco definidos, sendo necessária a confirmação da formação dessas espécies em ambiente reacional. Previamente aos ensaios de DRX, cada um dos materiais foi aplicado à reação de hidrogenação de CO₂ por 4 h. É possível que esse tempo não tenha sido suficiente para a cristalização das espécies de carbeto de ferro nas condições reacionais empregadas. Esse comportamento também foi observado no trabalho de Xu et al. (2020b). No difratograma do material Cs-

CuFeZn, após a reação de hidrogenação de CO₂ por 3 h, eram evidentes as fases cristalinas de Cu, ZnO e Fe₃O₄ e havia indicação de início da formação de Fe₇C₃. Apenas após o teste reacional de 30 h, evidenciou-se, com maior clareza, a formação da fase cristalina de Fe₇C₃, gerado *in situ* a partir do Fe₃O₄ (XU et al., 2020a).

Figura 52: Difratogramas de raios X dos materiais pós reação: (a) CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100Cu), (b) Fe-Cu-Al-K (100 Fe), (c) 80% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 20% m Fe-Cu-Al-K (80Cu20Fe), (d) 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K (50Cu50Fe) e (e) 20% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 80% m Fe-Cu-Al-K (20Cu80Fe).



Fonte: (Arquivo pessoal)

Posteriormente à investigação da combinação dos materiais CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K por mistura física, avaliou-se o desempenho deles quando sobrepostos em leitos consecutivos, adotando-se as condições reacionais otimizadas para síntese de C₂₊OH, determinadas previamente. Os resultados desse estudo são apresentados na Tabela 37.

Tabela 37 – Resultados de conversão de CO₂ e seletividade aos produtos formados, empregando-se: (i) o leito do CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100 mg) sobreposto ao leito do Fe-Cu-Al-K (100 mg) (sistema: Cu █ Fe); (ii) o leito do Fe-Cu-Al-K (100 mg) sobreposto ao leito do CuO/ZnO/Nb₂O₅ (100 mg) (sistema: Fe █ Cu). As reações foram realizadas a 300 °C, 3,5 MPa, com alimentação de gases CO₂ (5 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹) e uma velocidade espacial de 6 L g⁻¹ h⁻¹.

<i>Sistema</i>	<i>X CO₂</i> (%)	<i>Seletividade (%)</i>				
		<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>C₂₋₆</i>	<i>MeOH</i>	<i>C_{2+OH}</i>
Cu █ Fe	17,1 ± 1,0	25,0 ± 0,7	13,1 ± 0,2	50,0 ± 0,9	6,2 ± 0,2	5,7 ± 0,2
Fe █ Cu	14,3 ± 0,6	27,3 ± 0,3	14,3 ± 0,4	46,7 ± 0,6	5,5 ± 0,2	6,1 ± 0,1

Fonte: (Arquivo pessoal)

Pelos resultados apresentados na Tabela 37, nota-se que, independentemente da forma como os materiais foram sobrepostos (Cu █ Fe ou Cu █ Fe) obteve-se uma seletividade a álcoois C₂₊OH de cerca de 6% e a conversão de CO₂ foi maior quando o CuO/ZnO/Nb₂O₅ foi sobreposto ao Fe-Cu-Al-K (Cu █ Fe) (X_{CO₂} = 17,1 ± 1,0 para Cu █ Fe vs. X_{CO₂} = 14,3 ± 0,6 para Cu █ Fe). Comparando-se esses resultados, apresentados na Tabela 37, com aqueles obtidos para a mistura física dos materiais (Tabela 36) é perceptível que a configuração do sistema impactou tanto na atividade quanto na seletividade a C₂₊OH. A combinação por mistura física levou a um desempenho superior em termos de atividade (X_{CO₂} = 23,1%) e de seletividade a C₂₊OH (S_{C₂₊OH} = 9,2%).

Independentemente da configuração do sistema (mistura física ou sobreposição de leitos) esses resultados mostram que a formação de C₂₊OH, a partir do CO₂ e H₂, acontece passo-a-passo, e que há uma complementação das funções dos materiais CuO/ZnO/Nb₂O₅ e Fe-Cu-Al-K, ainda que não exista uma interface entre os sítios ativos para a formação do grupamento OH (Cu/ZnO) e propagação da cadeia carbônica (carbeto de ferro). Tais dados se contrapõem a alguns trabalhos da literatura, em que foram explorados materiais multicomponentes, à base de Cu e Fe, e se sugeriu a necessidade das interfaces dos sítios responsáveis pela formação de intermediários-chave à formação de C₂₊OH em um mesmo material (LI et al., 2013; XU et al., 2020a, 2020c). Por outro lado, alguns trabalhos

reforçam que a estratégia de acoplamento de reações pela mistura física ou sobreposição de leitos de materiais com funções complementares também é promissora à síntese de álcoois superiores a partir do CO₂ e H₂ (GUO et al., 2015; INUI; YAMAMOTO, 1998) ou do CO e H₂ (LIN et al., 2019; ZHOU et al., 2018a). Embora ainda não exista um consenso sobre o mecanismo de formação dos C₂₊OH a partir do CO₂ e H₂, diversos trabalhos propõem que o CO é um importante intermediário (GOGATE; DAVIS, 2010; NIE et al., 2019; XU et al., 2020a, 2020b). A partir dos resultados apresentados aqui, observou-se uma diminuição na seletividade a CO quando a síntese dos C₂₊OH foi otimizada. Isso é um indício de que ele seja um intermediário. A fim encontrar outras evidências experimentais que suportem esta hipótese, realizou-se também a reação com o CO e H₂. Partindo-se de um possível intermediário como reagente, o CO, espera-se atingir um desempenho catalítico melhor ou pelo menos igual àquele obtido quando se utiliza o CO₂ como reagente. Para fins comparativos, realizou-se a reação com CO₂ e H₂ nas mesmas condições de pressão e velocidade espacial. Os resultados desta investigação são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 – Resultados da reação de hidrogenação de (i) CO ou (ii) CO₂, empregando-se a mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K. A reação foi realizada a 300 °C, 1,0 MPa, com alimentação de gases (i) 10% CO/N₂ (50 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹), ou (ii) CO₂ (5 mL min⁻¹), N₂ (45 mL min⁻¹) e H₂ (15 mL min⁻¹). Manteve-se, para (i) e (ii), a velocidade espacial em 9,75 L g⁻¹ h⁻¹.

Sistema	X CO ou CO ₂ (%)	Seletividade (%)				
		CO ₂ ou CO	CH ₄	C ₂₋₆	MeOH	C ₂₊ OH*
(i) CO + H ₂	15,6 ± 0,9	33,1 ± 1,2	10,7 ± 0,5	52,6 ± 0,2	2,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1
(ii) CO ₂ + H ₂	13,2 ± 0,4	41,0 ± 0,7	8,3 ± 0,3	46,9 ± 0,6	3,4 ± 0,1	0,4 ± 0,0

*C₂₊OH: etanol

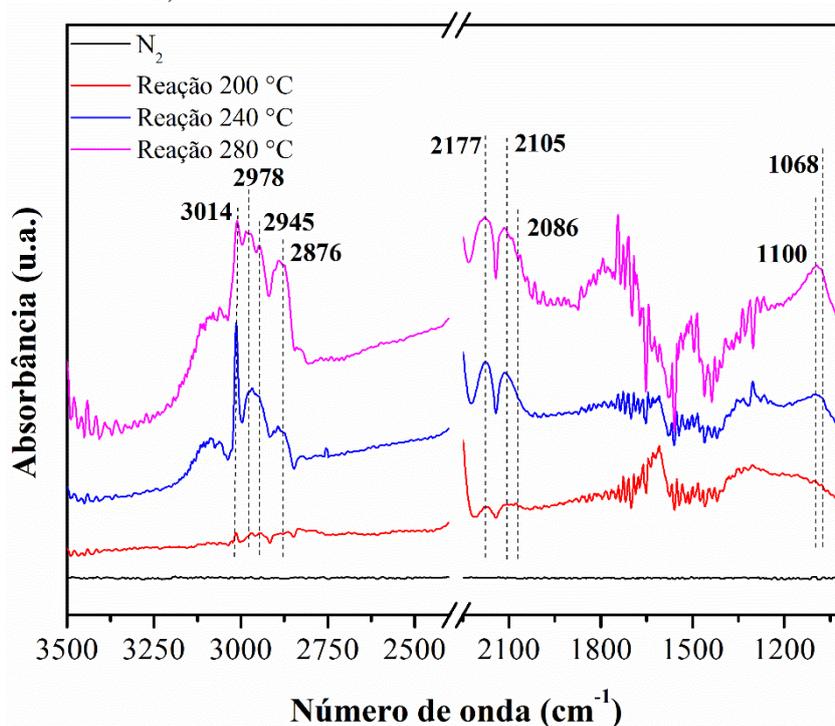
Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 38, sob as condições reacionais utilizadas, a seletividade a C₂₊OH foi maior partindo-se do CO como reagente. Observou-se apenas a formação de etanol como álcool superior para os dois sistemas. A formação de CO₂ no sistema (i) CO + H₂ ocorre via reação de deslocamento gás-água (H₂O + CO ⇌ H₂ + CO₂). A água se forma no ambiente via reação entre o hidrogênio da corrente de alimentação e o oxigênio adsorvido nos sítios metálicos ou presente na estrutura do catalisador. Ao comparar os dados da Tabela 38, para o sistema (ii) CO₂ + H₂, com aqueles da Tabela 36 é perceptível que a diminuição da pressão e o aumento da velocidade espacial ocasionaram um decréscimo significativo na seletividade a C₂₊OH.

Conforme já discutido, a diminuição da pressão desfavorece a formação dos $C_{2+}OH$ a partir do CO_2 e H_2 . O aumento da velocidade espacial, por sua vez, beneficia a ocorrência de reações mais rápidas devido ao menor tempo de contato que haverá entre moléculas reagentes e a superfície do catalisador. Sabe-se que a formação dos $C_{2+}OH$ requer um número considerável de etapas, indicando que velocidades espaciais mais altas podem ser desfavoráveis.

Objetivando identificar intermediários-chave à formação de $C_{2+}OH$ na reação de hidrogenação de CO_2 , realizaram-se análises de DRIFTS *in situ* empregando-se a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K, em que se obteve os resultados mais promissores (Figura 53).

Figura 53: Espectros de DRIFTS *in situ* referentes à reação de hidrogenação de CO_2 , a 0,5 MPa, sobre a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K, nas temperaturas de 200 °C, 240 °C e 280 °C.

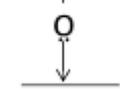


Fonte: (Arquivo pessoal)

Nos espectros da Figura 53, obtidos nas temperaturas de 200 °C, 240 °C e 280 °C, aplicando-se a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K à reação de hidrogenação de CO_2 , são observadas bandas em: 1068 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 2876 cm^{-1} , 2945 cm^{-1} e 2978 cm^{-1} referentes, respectivamente, às vibrações ν_{as} bident.(CO) / ν_{as} (CC), ν_{as} monodent.(CO), $\nu_{as}(CH_2)$, $\nu_{as}(CH_2)$ / $\nu_s(CH_3)$, $\nu_{as}(CH_3)$ das espécies etóxi;

referente à vibração $\nu(\text{CO})_{\text{linear}}$ das espécies CO_{ad} ; 3014 cm^{-1} referente ao $\text{CH}_4(\text{g})$. As atribuições são resumidamente listadas na Tabela 39.

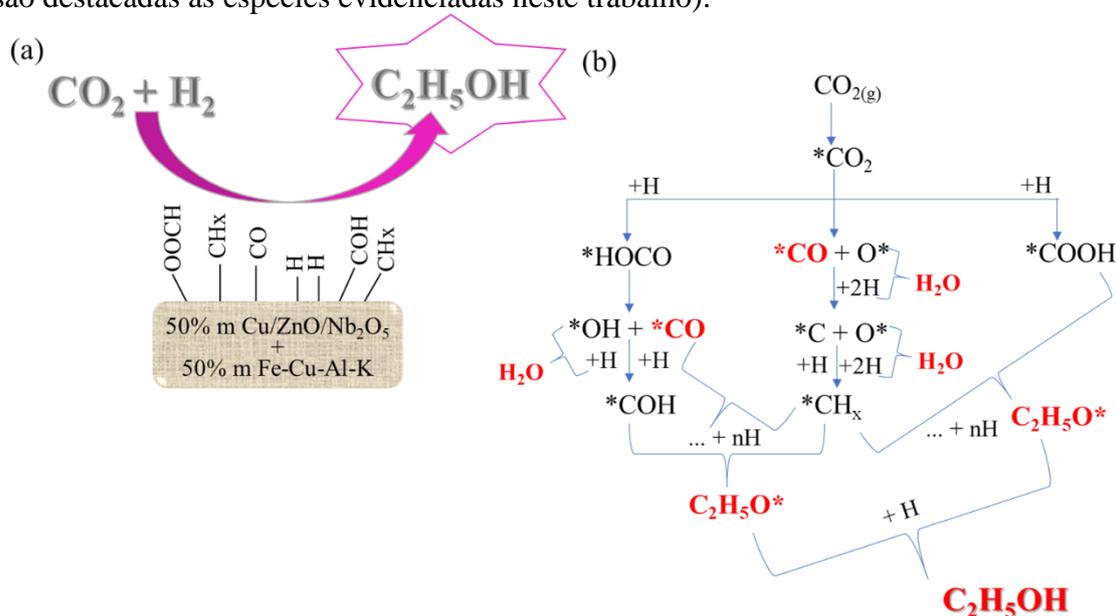
Tabela 39 – Atribuições dos sinais evidenciados nos espectros obtidos para a mistura física 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K aplicada à reação de hidrogenação de CO₂.

<i>Espécie</i>	<i>Número de onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição</i>	<i>Referência</i>
CO_(g)	2177	-	(VOGT et al., 2018)
	2105	-	(VOGT et al., 2018)
CO_{ad}	2086	$\nu(\text{CO})_{\text{linear}}$	(XU et al., 2020c)
CH_{4(g)}	3014	-	(PROAÑO et al., 2019)
Etóxi CH_3CH_2 \downarrow O \downarrow 	2978	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	(OCHOA et al., 2013)
	2945	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2) / \nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	(OCHOA et al., 2013)
	2876	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	(OCHOA et al., 2013)
	1100	$\nu_{\text{as monodent.}}(\text{CO})$	(OCHOA et al., 2013)
	1068	$\nu_{\text{as bident.}}(\text{CO}) / \nu_{\text{as}}(\text{CC})$	(OCHOA et al., 2013)
H₂O	1650	$\delta(\text{OH})$	(HERBURGER et al., 2019)

Pelos resultados apresentados na Figura 53 é perceptível que, com o aumento da temperatura reacional, houve uma mudança considerável nos espectros. Nota-se que são intensificados os sinais referentes ao $\text{CO}_{(\text{g})}$, CO_{ads} e $\text{CH}_4(\text{g})$, indicando o favorecimento de formação dessas espécies em temperaturas mais altas. Os sinais do intermediário $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$ também foram identificados. De acordo com a literatura a formação do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$ pode ocorrer: (i) pela inserção do intermediário $^*\text{COH}$ (XU et al., 2020a) ou do $^*\text{CO}$ (XU et al., 2020c) ao $^*\text{CH}_x$ e subsequente hidrogenação; (ii) pela inserção das espécies $^*\text{CH}_x$ ao intermediário HCOO^* , transformando-se em acetato, e posterior hidrogenação (WANG et al., 2018a). De acordo com os resultados apresentados na Figura 53, nas condições das análises realizadas não é possível afirmar qual rota levou à formação do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$. Entre $1300\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$ o sinal ficou bastante ruidoso devido à presença de água, que se forma como subproduto da reação de hidrogenação de CO₂. A deformação angular H-O-H da água ocorre em torno de 1650 cm^{-1} (HERBURGER et al., 2019), dificultando a identificação de espécies nessa região. Considerando-se os resultados catalíticos dos materiais avaliados individualmente, é provável que o Fe-Cu-Al-K e o CuO/ZnO/Nb₂O₅ tenham sido principalmente responsáveis pela ativação C-O dissociativa (alquilação) e não dissociativa (formação do grupamento alcólico), respectivamente. Pelos intermediários identificados nos espectros da Figura 53, é

necessário que, após a ativação das moléculas reagentes, CO_2 e H_2 , haja um equilíbrio entre a formação das espécies $^*\text{CH}_x$, $^*\text{CO}$, $^*\text{COH}$ e $^*\text{H}$ a fim de favorecer a síntese dos $\text{C}_{2+\text{OH}}$ pelo acoplamento $^*\text{CH}_x\text{-}^*\text{CO}$ ou $^*\text{CH}_x\text{-}^*\text{COH}$ e posterior hidrogenação. A Figura 54 ilustra os possíveis intermediários e caminhos reacionais à obtenção do etanol aplicando-se a mistura física 50% m $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K à reação de hidrogenação de CO_2 .

Figura 54: (a) Esquema de possíveis intermediários à formação do etanol, a partir do CO_2 e H_2 , aplicando-se a mistura física 50% m $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K como catalisador; (b) possíveis caminhos reacionais à obtenção do etanol (em vermelho destacadas as espécies evidenciadas neste trabalho).



Fonte: (Arquivo pessoal)

3.5. Conclusões parciais

Nessa segunda etapa do estudo, em que se objetivou estudar a mistura física de materiais Fe-Cu-Al-K e $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, tendo-se em vista a possível complementação de suas funções para a obtenção de álcoois $\text{C}_{2+\text{OH}}$, podemos concluir que:

- Pelos procedimentos de otimização, utilizando-se ferramentas quimiométricas, concluiu-se que a alteração dos três parâmetros investigados resultou em modificações na seletividade a $\text{C}_{2+\text{OH}}$, seguindo a seguinte ordem: temperatura reacional > pressão > teor mássico dos materiais na mistura física. Foi possível definir, dentre as variáveis experimentais exploradas, as melhores condições para otimizar a síntese de álcoois superiores a partir da mistura física dos materiais Fe-Cu-Al-K e $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Aplicando-se as condições no ponto ótimo predito pelo modelo de regressão, que foram a temperatura de 300 °C, a pressão de 3,5 MPa e o material contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K, obteve-se uma seletividade a C₂₊OH e produtividade de 9,2% e 0,94 mmol_{C₂₊OH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹, respectivamente, e verificou-se que o modelo considerado representou satisfatoriamente o comportamento do sistema nas faixas empregadas no presente estudo. Correlacionando os resultados dos ensaios catalíticos com as caracterizações por RTP-H₂ e DTP-CO₂, verificou-se que nas misturas físicas há um efeito sinérgico entre os materiais para a redução das espécies óxidas e para a adsorção e ativação do CO₂, o que contribuiu para o bom desempenho da mistura 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K.

- A configuração do sistema (mistura física vs sobreposição de leitos dos materiais) impactou diretamente nos resultados catalíticos, tanto em termos de atividade quanto em termos de seletividade a álcoois superiores. A complementação das funções dos materiais para a obtenção dos C₂₊OH foi otimizada quando os catalisadores foram combinados por mistura física, atingindo-se maiores conversões e seletividade aos álcoois superiores. Interessantemente, os resultados também mostraram que, na sobreposição de leitos dos materiais, embora não haja uma interface entre os sítios ativos responsáveis pela propagação da cadeia carbônica e formação do grupamento hidroxila, os álcoois superiores podem ser obtidos por acoplamento de reações sequenciais. Comparando-se os resultados das reações de hidrogenação de CO e CO₂ sobre o material contendo 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K, comprovou-se que o CO é um importante intermediário à síntese de C₂₊OH a partir do CO₂ e H₂.

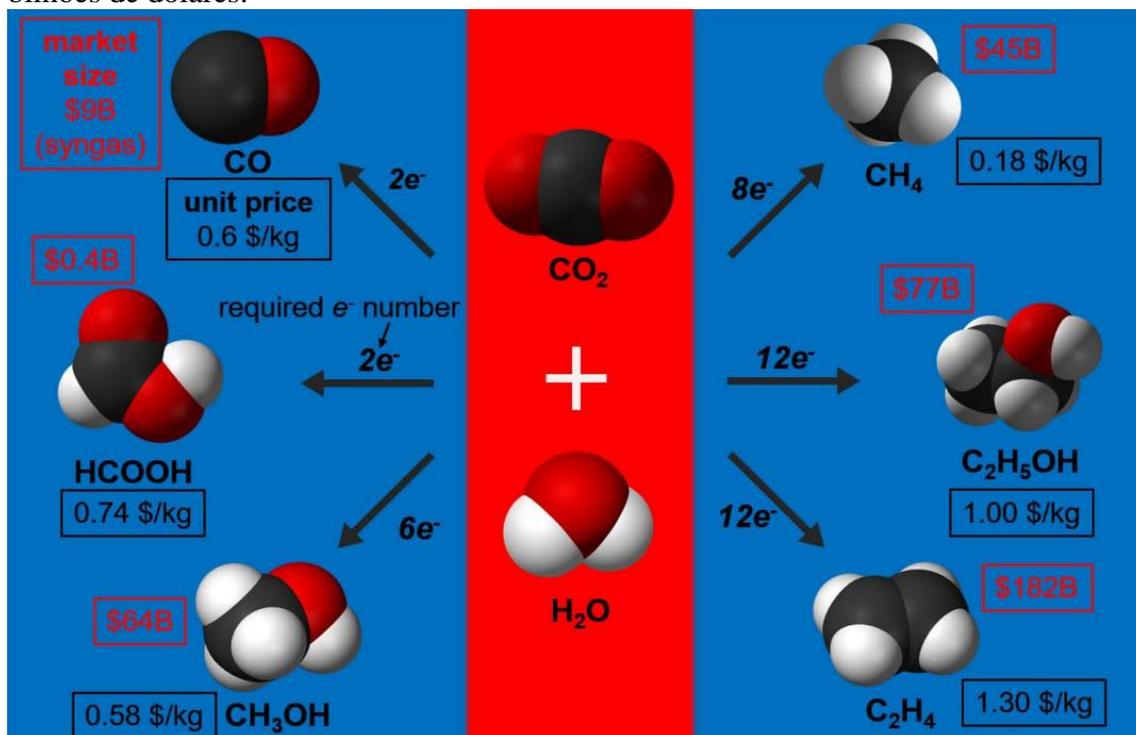
- As investigações por DRIFTS *in situ* da reação de hidrogenação de CO₂ sobre a mistura 50% m CuO/ZnO/Nb₂O₅ + 50% m Fe-Cu-Al-K confirmaram a formação de intermediários-chave à síntese dos C₂₊OH. Entretanto, considerando-se os vários intermediários possíveis para a síntese dos álcoois superiores e hidrocarbonetos a partir do CO₂ e H₂, bem como dificuldade de identificação de picos na região de números de onda entre 1800 e 1300 cm⁻¹, devido ao sinal ruidoso, torna-se bastante desafiador a definição de um mecanismo exato para os materiais investigados no presente trabalho.

CAPÍTULO 4. Avaliação do desempenho de catalisadores à base de Cu e Zn aplicados à reação de redução de CO₂

4.1. Estado da arte

Dentre as estratégias de aproveitamento do dióxido de carbono, a conversão eletroquímica do CO₂ é outra metodologia que merece destaque visto que uma ampla variedade de produtos químicos com valor agregado pode ser obtida, tais como monóxido de carbono (CO), ácido fórmico (HCOOH), metanol (CH₃OH), metano (CH₄), etanol (CH₃CH₂OH) e etileno (C₂H₄) (RESASCO; BELL, 2020; SONG et al., 2019), como ilustrado na Figura 55.

Figura 55: Alguns produtos que podem ser obtidos a partir da reação de redução do CO₂ (RRCO₂), com os respectivos valores e demandas de mercado. Os valores acima ou abaixo das setas representam o número de elétrons necessários à redução do CO₂ para a formação de cada produto. Os valores nos retângulos: (i) em preto são referentes ao preço, em dólar, por quilograma de cada produto; (ii) em vermelho a demanda de mercado em bilhões de dólares.



Fonte: Adaptação de (JOUNY; LUC; JIAO, 2018; SONG et al., 2019).

A energia necessária à redução do CO₂ pode ser obtida a partir de fontes renováveis, como solar ou eólica, o que possibilita um meio sustentável de armazenamento energético (LONIS; TOLA; CAU, 2021). A fonte de hidrogênio atômico para a reação de redução é a água. De acordo com a Figura 55 existem várias vias de redução do CO₂, com transferência de 2-, 4-, 6-, 8- e 12 elétrons, por exemplo, e, através das quais, diferentes produtos podem ser obtidos. Tais produtos são industrialmente utilizados como precursores em processos químicos, combustíveis e conservantes. Considerando a demanda de mercado, o etileno e o etanol são altamente desejáveis. Além deles, aqueles de cadeia carbônica longa (C₃₊) são bastante lucrativos visto que possuem elevada densidade energética (BUSHUYEV et al., 2018), entretanto a complexidade das vias de redução do CO₂ e o alto número de elétrons requeridos dificultam a obtenção eficiente desses produtos químicos (SONG et al., 2019). Levando-se em consideração estes desafios, o desenvolvimento de materiais com características que levem a um melhor desempenho catalítico é altamente desejável.

A maioria dos catalisadores aplicados à RRCO₂ pode ser dividida em três grupos: metálicos, não-metálicos e moleculares (DAI et al., 2017; KORTLEVER et al., 2015a; LU; JIAO, 2016). Os primeiros estudos de redução eletroquímica de CO₂ focaram principalmente em catalisadores policristalinos monometálicos, por serem estruturalmente simples, fáceis de manusear e robustos (LU; JIAO, 2016). Com base no principal produto obtido nas reações de redução de CO₂, os catalisadores monometálicos podem ser divididos em vários subgrupos: metais seletivos a CO (por exemplo: Au, Ag e Zn), metais seletivos a formato (por exemplo: Sn, In e Pb) e metais seletivos a hidrogênio que se forma como produto da reação de redução da água (por exemplo: Fe, Ni e Pt). Dentre os monometálicos, Cu e seus óxidos exibem uma capacidade catalítica distinta para produzir uma ampla gama de produtos na RRCO₂, incluindo CO, formato, etanol e etileno (LU; JIAO, 2016; REN; ANG; YEO, 2016; RESASCO; BELL, 2020).

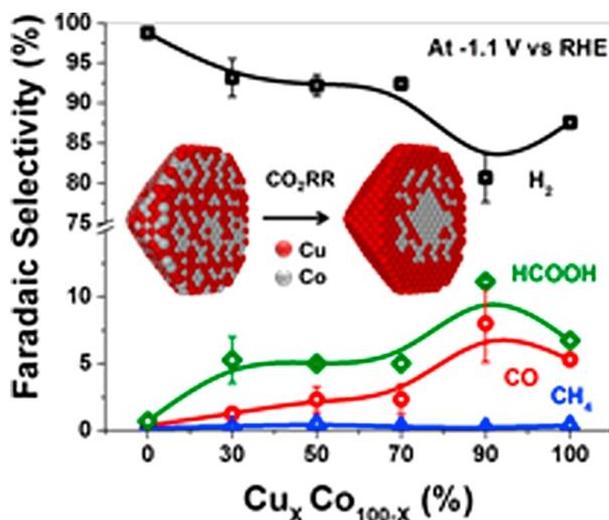
Embora o cobre seja o catalisador mais promissor à redução de CO₂, os eletrodos de Cu apresentam altos sobrepotenciais, baixas densidades de corrente e baixa estabilidade (KONDRATENKO et al., 2013; YAN et al., 2021). Além disso, ainda que vários estudos experimentais e teóricos proponham alguns caminhos da redução do CO₂ em Cu (CALLE-VALLEJO; KOPER, 2013; KORTLEVER et al., 2015b; KUHL et al., 2012; LI; CISTON; KANAN, 2014; LI et al., 2014a; VARELA et al., 2016; VERDAGUER-CASADEVALL et al., 2015), um mecanismo para essa reação continua em debate (GARZA; BELL; HEAD-GORDON, 2018; KORTLEVER et al., 2015b;

MONTOYA et al., 2015; PETERSON et al., 2010; SCHOUTEN et al., 2011). Considerando estas limitações, grande esforço vem sendo investido para a modificação das composições químicas e estruturas físicas de catalisadores à base de cobre a fim de otimizar a conversão de CO₂ e tornar estes materiais mais estáveis. Ressalta-se ainda a importância dos estudos sobre o mecanismo da redução eletroquímica de CO₂ em catalisadores à base de Cu, visando esclarecer o papel do metal e dos óxidos metálicos no processo de redução, bem como identificar as espécies intermediárias relacionadas à formação de diferentes produtos.

Levando-se em consideração que a seletividade a determinado produto pode ser modificada e melhorada pela manipulação da morfologia, estado superficial e composição química de um catalisador, uma estratégia que merece destaque refere-se ao uso de materiais bimetálicos, à base de Cu, aplicados à RRCO₂ (HUANG et al., 2019; MERINO-GARCIA et al., 2019a, 2019b; MORALES-GUIO et al., 2018; REN; ANG; YEO, 2016). No trabalho de Bernal et al. (2018), por exemplo, estudou-se o efeito da composição metálica e do tamanho das nanopartículas na atividade do CuCo aplicado à RRCO₂ (BERNAL et al., 2018). De acordo com os dados de densidade de corrente e eficiência faradaica, pequenas quantidades de Co aumentam a atividade das nanopartículas e maiores partículas desfavorecem a ocorrência da reação de evolução de hidrogênio, devido à diminuição de sítios subcoordenados. Em condições de reação, as nanopartículas foram submetidas à segregação superficial do cobre e possivelmente à sinterização, conforme observado pelos métodos espectroscópicos *in situ* e *operando*. O desempenho das nanopartículas de CuCo em relação à RRCO₂ foi explicado pela contração da distância interatômica do Cu-Cu que enfraquece a energia de ligação entre a superfície e os principais intermediários COOH*, CO* e H*. Desse modo, a -1,1 V vs ERH, em 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃, os principais produtos observados foram H₂, HCOOH e CO (Figura 56). Os autores demonstraram a relevância da aplicação de técnicas *in situ* e *operando* para caracterizar a modificação de um catalisador sob condições reacionais, pois desse modo pode-se determinar a natureza real da superfície ativa e obter parâmetros úteis à compreensão mecanística da reação em estudo. Finalmente, o trabalho demonstrou que nanocatalisadores bimetálicos mais efetivos à RRCO₂ podem ser obtidos se, sob condições reacionais, eles forem capazes de estabilizar o Cu na superfície da nanopartícula, como é o caso do CuCo em estudo, mas adicionalmente o metal no núcleo da nanopartícula deve induzir uma expansão significativa na rede Cu-Cu. Com esta

modificação na rede metálica do cobre os intermediários podem ser mais bem estabilizados, levando à formação de compostos C₂, por exemplo.

Figura 56: Eficiências faradaicas a diferentes produtos (H₂, HCOOH, CO, CH₄), apresentadas pelas nanopartículas (5,2 nm) de Cu, Co e Cu_xCo_{100-x}, após 1 h de RRCO₂, em E = -1,1 V, vs ERH, em função do teor de Cu.

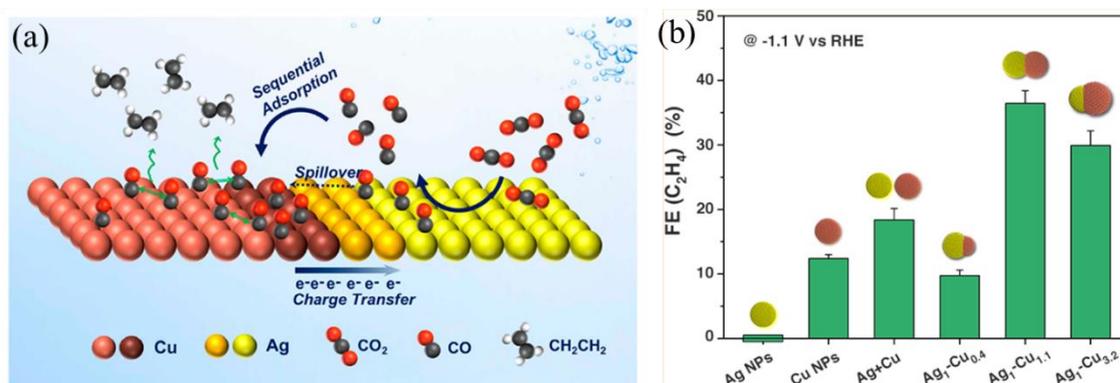


Fonte: Adaptação de (BERNAL et al., 2018).

Em outro trabalho materiais bimetálicos de Ag/Cu foram aplicados à RRCO₂ (HUANG et al., 2019). De acordo com Huang et al. (2019) os sítios de Ag fornecem um elevado fluxo de CO para os sítios de Cu adjacentes, possibilitando a formação sequencial do dímero de CO, que é então reduzido a C₂H₄, conforme ilustrado na Figura 57a. A fim de verificar essa hipótese, os autores aplicaram uma mistura física de Ag e Cu e constataram um aumento de 1,5 vezes na eficiência faradaica para a produção de C₂H₄ em relação às nanopartículas de Cu (Figura 57b). Dessa forma, confirmou-se a contribuição da Ag para promover a maior formação de CO e favorecer a produção de C₂H₄. Além disso, de acordo com os resultados apresentados na Figura 57b, destacou-se a importância de um equilíbrio da extensão da interface entre o Cu e a Ag para a produção de C₂H₄. Na interface há doação de elétrons do Cu para a Ag. Assim, o cobre diminui sua carga eletrônica e, de acordo com estudos anteriores (ZHOU et al., 2018b), esse fenômeno aumenta a força da ligação do carbono do CO na superfície catalítica, o que facilita o acoplamento do CO e posterior formação do C₂H₄. Também já foi comprovado que existe uma ótima densidade eletrônica do Cu que maximiza a produção de C₂H₄ (ZHOU et al., 2018b). Nos nano-dímeros de Ag/Cu explorados, a extensão da interface através do tamanho do domínio Cu permite que o estado parcial de oxidação do Cu seja modulado

e as condições ótimas (interface e tamanho do domínio de cobre) promovam a formação do dímero de CO. Isso justifica por que a eficiência faradaica é dependente da interface observada nos três dímeros diferentes, com a produção máxima de C₂H₄ alcançada para o Ag₁-Cu_{1.1} (Figura 57b).

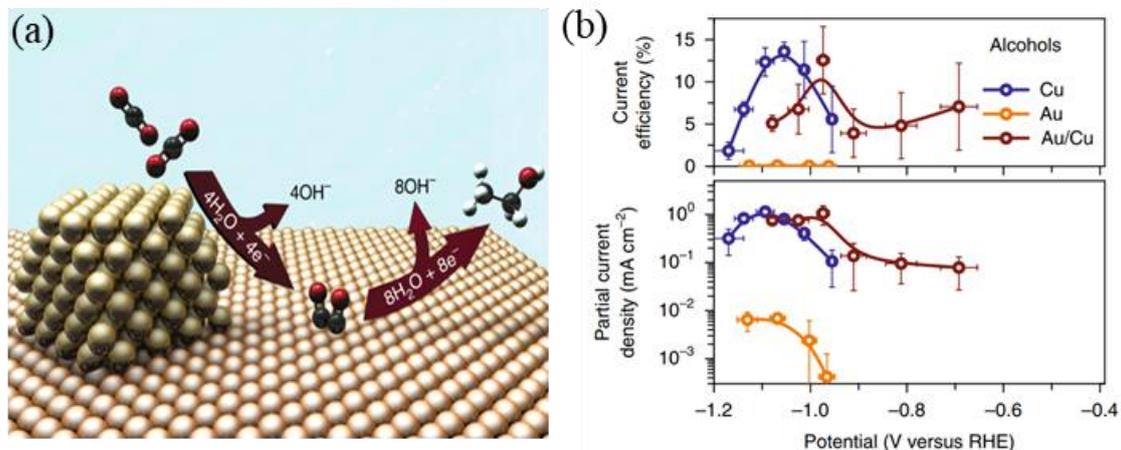
Figura 57: (a) Mecanismo proposto de formação do C₂H₄ nos nanodímeros de Ag/Cu, em que o CO₂ é reduzido a CO nos sítios de Ag e, por *spillover* ou adsorção sequencial, é transferido para os sítios de Cu para a redução a C₂H₄, e do efeito eletrônico causado pela transferência de carga na interface metálica que os conecta intimamente. (b) Desempenho dos diferentes materiais, em termos da eficiência faradaica para a produção de C₂H₄, em -1,1 V vs ERH.



Fonte: Adaptação de (HUANG et al., 2019).

Eletrodos de Au/Cu foram explorados no trabalho de Morales-Guio et al. (2018) para redução do CO₂ a álcoois. Nanopartículas de ouro foram depositadas em folha de cobre policristalino, conforme esquema ilustrativo da Figura 58a, e se mostrou que esse material é ativo em baixos sobrepotenciais e apresenta seletividade 100 vezes maior à formação de produtos contendo C₂ em relação à formação de metano ou metanol. De acordo com o que está ilustrado na Figura 58, os sítios de Au são importantes para a redução do CO₂ a CO e o intermediário CO é reduzido a álcoois, como o etanol e o n-propanol, nos sítios de cobre. Devido à sinergia entre o Au e o Cu, o material bimetálico de Au/Cu exibiu maior atividade e seletividade à formação de álcoois, em menores sobrepotenciais (Figura 58b), se comparadas ao ouro, ao cobre ou a ligas de AuCu (MORALES-GUIO et al., 2018).

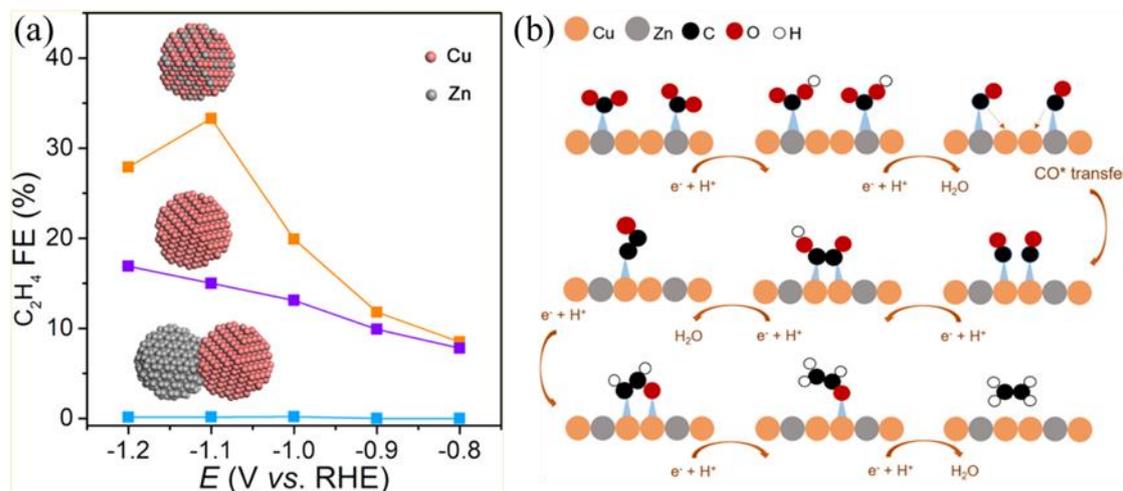
Figura 58: (a) Mecanismo proposto para a formação de álcoois em material bimetálico de Au/Cu. (b) Eficiência de corrente e densidade de corrente parcial para a formação de álcoois no Cu, Au e no material bimetálico de Au/Cu.



Fonte: Adaptação de (MORALES-GUIO et al., 2018).

Feng et al. (2018) aplicaram uma liga metálica de Cu_4Zn_1 , preparada por ablação a laser em meio aquoso, à RRCO_2 . Este material apresentou uma seletividade de 33,3% para a produção de C_2H_4 em um potencial de $-1,1 \text{ V vs ERH}$. Neste mesmo potencial, aplicando-se apenas o cobre ou a mistura física de Cu e Zn, obteve-se uma eficiência faradaica para a produção de etileno de 15% e 1%, respectivamente, conforme dados apresentados na Figura 59a. Neste estudo, os autores pontuaram que os sítios de Zn são responsáveis pela geração de grande quantidade de espécies intermediárias CO^* que são transferidas para os sítios vizinhos de Cu (Figura 59b). A dimerização deste intermediário facilita a produção de C_2H_4 . A proximidade dos átomos de Cu e Zn na superfície do catalisador é de fundamental importância para a estabilização do intermediário CO^* além de facilitar a sua transferência para os átomos vizinhos de Cu, onde ocorrem as etapas de dimerização e protonação para a síntese de etileno (FENG et al., 2018).

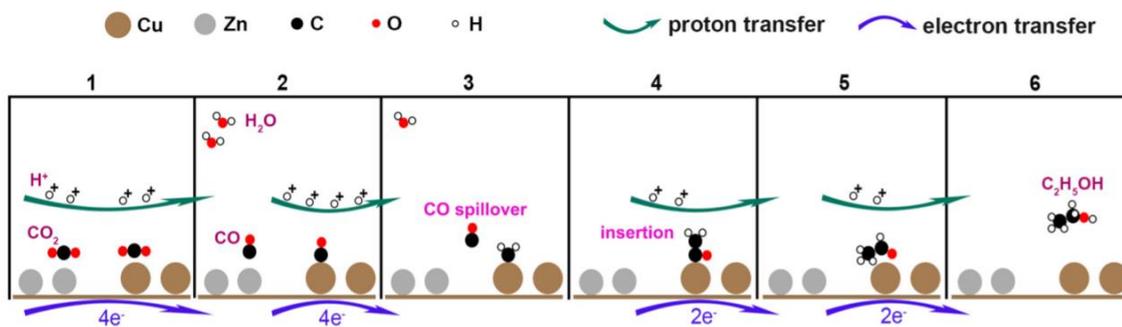
Figura 59: (a) Eficiência faradaica (FE) para a síntese de C_2H_4 em Cu, no material bimetalico de Cu/Zn e na liga Cu_4Zn_1 . (b) Proposta de mecanismo da redução catalítica do CO_2 na superfície metálica da liga CuZn.



Fonte: Adaptação de (FENG et al., 2018).

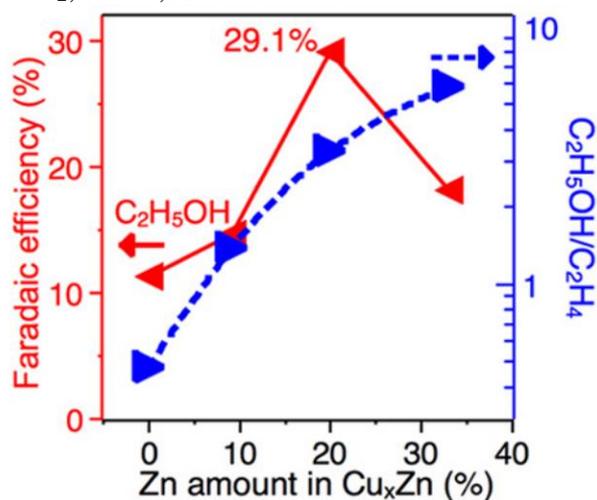
Materiais bimetalicos de Cu_xZn , preparados por eletrodeposição de Zn em folhas de Cu, foram aplicados à $RRCO_2$ no trabalho de Ren et al. (2016). Os autores mostraram que esses materiais foram mais seletivos à formação de etanol em relação ao etileno (REN; ANG; YEO, 2016). Com base em evidências espectroscópicas, os autores propuseram um mecanismo para justificar como os átomos de Cu e Zn nos catalisadores Cu_xZn atuam sinergicamente para aumentar a formação de etanol na $RRCO_2$, conforme esquema ilustrado na Figura 60. De acordo com o mecanismo proposto, do estágio 1 ao estágio 2, quatro prótons e quatro elétrons reduzem duas moléculas de CO_2 a CO em sítios de Cu e Zn; do estágio 2 ao 3, quatro prótons e quatro elétrons reduzem a molécula de CO a $*CH_2$ no Cu, enquanto o CO produzido por Zn é desorvido e migra para as proximidades do $*CH_2$; do estágio 3 ao 4, o CO é inserido no intermediário $*CH_2$ para formar $*COCH_2$; do estágio 4 ao 5, dois prótons e dois elétrons reduzem o $*COCH_2$ a $*CH_3CHO$; e, finalmente, do estágio 5 ao 6, dois prótons e dois elétrons reduzem $*CH_3CHO$ a CH_3CH_2OH (etanol). Os prótons transferidos são provenientes de moléculas de água. Os autores mostraram que, variando a quantidade de Zn no material bimetalico, a seletividade a etanol em relação ao etileno, definida pela razão entre suas respectivas eficiências faradaicas ($EF_{CH_3CH_2OH}/EF_{C_2H_4}$), pode ser aumentada em até doze vezes (Figura 61). A formação de etanol foi maximizada no Cu_4Zn em $-1,05$ V vs ERH, com notável eficiência faradaica e densidade de corrente de 29,1% e $-8,2$ mA cm^{-2} , respectivamente. Este material foi estável por 5 h.

Figura 60: Mecanismo proposto para a redução de CO₂ a etanol no material bimetálico Cu_xZn em 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃.



Fonte: Adaptação de (REN; ANG; YEO, 2016).

Figura 61: Efeito do teor de Zn na eficiência faradaica para a formação de etanol e na razão entre as eficiências faradaicas para produção de etanol e etileno, aplicando-se os materiais Cu_xZn à RRCO₂, em -1,05 V vs ERH.

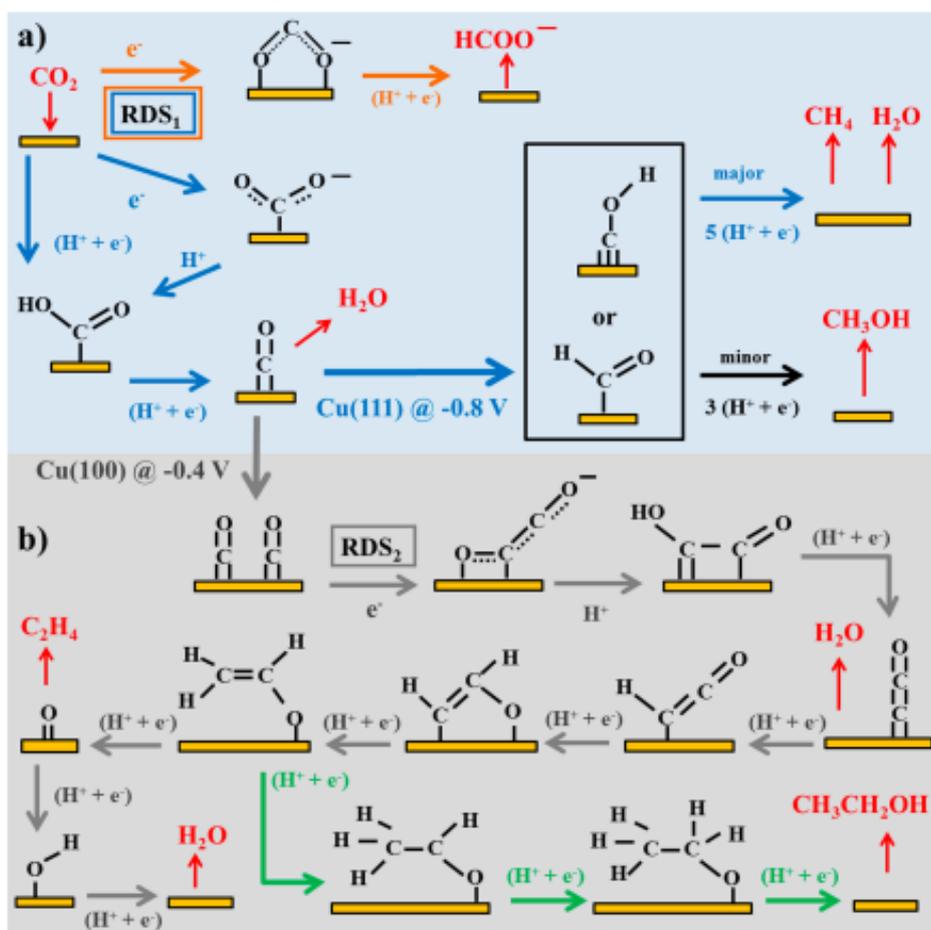


Fonte: Adaptação de (REN; ANG; YEO, 2016).

De acordo com os trabalhos supracitados e com o que vem sendo reportado na literatura, não há um consenso sobre a rota detalhada de redução do CO₂ em materiais à base de Cu (KORTLEVER et al., 2015b; MONTOYA et al., 2015; PETERSON et al., 2010; SCHOUTEN et al., 2011). Considerando-se o material bimetálico Cu/Zn, ainda existem questões em aberto a serem esclarecidas, por exemplo: como o Zn influencia as rotas do mecanismo reacional; como a quantidade de Zn pode influenciar o desempenho catalítico do material, dentre outras. Em relação à formação de compostos C₂, ainda são desconhecidos os fatores que podem determinar um melhor desempenho do Cu/Zn para a formação de etanol ou etileno. No trabalho de Kortlever et al. (2015), de acordo com os possíveis caminhos para a RRCO₂, a formação de etileno e etanol compartilha vários intermediários comuns, como ilustrado na Figura 62 (KORTLEVER et al., 2015b). De acordo com Calle-Vallejo e Koper (2013), em uma superfície de Cu (100), a redução do

CH_2CHO^* , último intermediário-chave comum à síntese de etanol e etileno, a $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ envolve uma barreira energética 0,2 eV mais alta que àquela associada à redução a C_2H_4 (CALLE-VALLEJO; KOPER, 2013). Nas rotas de redução do CO_2 propostas na Figura 62, existem duas etapas determinantes da taxa de reação, do inglês *rate-determining step* (RDS_1 e RDS_2). A RDS_1 corresponde à adsorção do CO_2 em ângulo para formação do intermediário $^*\text{CO}_2^-$ (LIU et al., 2016), enquanto a RDS_2 refere-se à formação do dímero de CO, o intermediário-chave para a síntese de compostos C_2 . Para se obter uma formação efetiva do dímero de CO é de extrema importância que se tenha uma elevada cobertura de espécies CO^* que sejam devidamente estabilizadas para serem reduzidas ao $^*\text{C}_2\text{O}_2^-$ (ZHENG et al., 2019).

Figura 62: Possíveis vias de reação para a redução eletrocatalítica do CO_2 a diferentes produtos em catalisadores metálicos e moleculares: (a) rotas de CO_2 para CO, CH_4 (setas azuis), CH_3OH (setas pretas) e HCOO^- (setas laranjas); (b) rotas de CO_2 para etileno (setas cinzas) e etanol (setas verdes). As espécies em preto são adsorbatos, enquanto aquelas em vermelho são reagentes ou produtos em solução.



Fonte: Adaptação de (KORTLEVER et al., 2015b).

Trabalhos como os de Morales-Guio et al. (2018) e Ren et al. (2016) abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de materiais a serem aplicados à RRCO_2 que sejam mais seletivos à síntese de C_{2+}OH . Nesse sentido, nesta parte do trabalho foram investigadas as propriedades de catalisadores à base de Cu/Zn, avaliando-se a influência da composição química do material bimetálico na distribuição de produtos e, um passo adiante, as propriedades dos catalisadores de Cu/Zn modificados por um promotor. Os compostos estudados como promotores foram Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2 , os quais têm sido reportados como responsáveis por melhorar o desempenho catalítico dos materiais e aumentar o rendimento aos produtos desejados. Apesar dos progressos científicos anteriores nesta área, o entendimento do impacto das propriedades dos materiais na obtenção de C_{2+}OH via RRCO_2 ainda é limitado, o que justifica a continuidade desses estudos. Nos Capítulos 2 e 3 desta tese, materiais de Cu e Cu/Zn foram aplicados à hidrogenação catalítica de CO_2 em fase gasosa. Assim, no final do Capítulo 4 os resultados correspondentes às reações em fase líquida (RRCO_2) e gasosa (hidrogenação de CO_2) serão contrastados, buscando-se explorar a influência do ambiente reacional no desempenho dos materiais investigados.

4.2. Objetivos

Nesta etapa do trabalho, objetivou-se estudar a reação de redução de CO_2 (RRCO_2) aplicando catalisadores à base de Cu/Zn, visando a obtenção de álcoois C_{2+} . Os objetivos específicos incluem:

- Sintetizar os catalisadores Cu/Zn variando-se os teores mássicos de Zn a fim de se obter os materiais: Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75;
- Caracterizar os catalisadores sintetizados por voltametria cíclica a fim de investigar suas propriedades eletroquímicas;
- Aplicar os materiais de Cu/Zn sintetizados, bem como o Cu, Zn e Cu/Zn/X (X = Al, Cr, Ga, Nb, Zr) investigados nas primeiras etapas deste trabalho, na RRCO_2 , através de testes de cronoamperometria em diferentes potenciais.
- Avaliar os produtos gasosos por cromatografia em fase gasosa (CG) e os líquidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE);

- Estudar a distribuição dos produtos reacionais e identificar potenciais similaridades e discrepâncias entre as reações de hidrogenação do CO₂, via catálise heterogênea, e de redução de CO₂, via eletrocatalise.

4.3. Experimental

Em uma etapa anterior à realização dos experimentos eletroquímicos, todas as vidrarias foram devidamente higienizadas, adotando-se o seguinte procedimento: (i) as vidrarias foram deixadas de molho por um período de 8 a 10 horas em uma solução contendo ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹ e permanganato de potássio 1 g L⁻¹; (ii) em seguida realizou-se o enxague das vidrarias e deixou-as de molho por mais 15 minutos em béqueres de 5 L, onde foram adicionados água, 32 mL de ácido sulfúrico e 8 mL de peróxido de hidrogênio 30%; (iii) realizou-se o enxague das vidrarias e todas foram submetidas a três ciclos de fervura com água, sendo que entre um ciclo e outro, as vidrarias foram enxaguadas três vezes. A água utilizada no preparo de soluções bem como no processo de higienização das vidrarias foi a ultrapura (Milipore® MiliQ; resistividade > 18,2 MΩ cm a 25°C). As medidas eletroquímicas foram conduzidas usando um potenciostato μ-Autolab Type III (Eco Chemie - Metrohm; software GPES 4.9.007) conectado a uma célula de três eletrodos. Todos os potenciais citados neste texto são reportados em relação ao eletrodo reversível de hidrogênio (ERH).

4.3.1. Síntese dos catalisadores de Cu/Zn, preparo e caracterização dos eletrodos de trabalho

4.3.1.1. Síntese dos materiais de Cu/Zn (Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75)

Os catalisadores de Cu/Zn (teores mássicos: Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75) foram sintetizados pelo método de co-precipitação (WITOON et al., 2016c). Os sais utilizados como precursores dos metais Cu e Zn foram Cu(NO₃)₂.3H₂O e Zn(NO₃)₂.6H₂O, respectivamente. As massas dos reagentes, empregadas nas sínteses dos materiais, informadas na Tabela 40, foram calculadas considerando-se os teores mássicos nominais (%) de Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75. Os demais detalhes da metodologia de preparo desses materiais são coincidentes com aqueles descritos no Capítulo 2, seção 2.3.1.1.

Tabela 40 – Massas dos sais precursores empregados na síntese dos materiais de Cu/Zn (Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75).

<i>Material</i>	<i>Massas dos sais precursores (g)</i>	
	Nitrato de Cu	Nitrato de Zn
Cu₇₅/Zn₂₅	2,9095	1,1605
Cu₅₀/Zn₅₀	1,9397	2,3212
Cu₂₅/Zn₇₅	0,9698	3,4815

Fonte: (Arquivo pessoal)

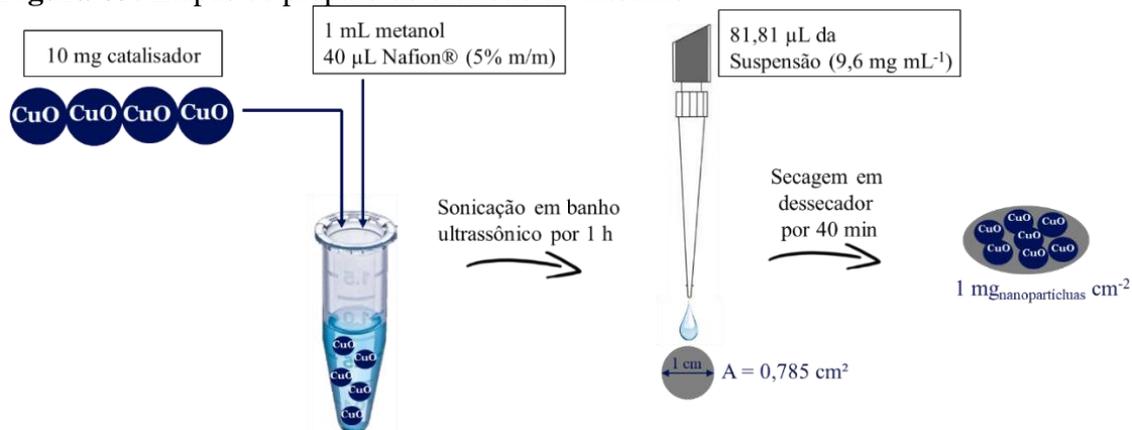
Investigou-se a composição química dos materiais de Cu/Zn (Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75) por FRX e suas características cristalográficas por DRX, seguindo a mesma metodologia descrita nos itens 2.3.2.1 e 2.3.2.2 (Capítulo 2), respectivamente.

4.3.1.2. Preparo dos eletrodos de trabalho

A fim de depositar os catalisadores na forma de pó (Cu, Zn, Cu₇₅/Zn₅₀, Cu₅₀/Zn₅₀, Cu₂₅/Zn₇₅ e Cu₅₀/Zn₄₅/X₅ – X: Al, Cr, Ga, Nb, Zr) no papel de carbono, primeiramente preparou-se uma suspensão com a seguinte composição: 10 mg de catalisador, 1 mL de metanol e 40 µL de solução de Nafion[®] (5 % m/m) (ZHUANG et al., 2018). Essa suspensão (9,6 mg_{nanopartículas} mL⁻¹) foi sonicada por 1 hora e, então, gotejada sobre o papel de carbono (A = 0,785 cm²) de modo a se obter 1 mg_{nanopartículas} cm⁻². Posteriormente, o papel de carbono contendo as nanopartículas foi seco em um dessecador por 40 minutos. A Figura 63 ilustra esquematicamente o processo de preparo dos eletrodos de trabalho. Investigou-se a dispersão das nanopartículas no papel de carbono por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um Microscópio Apreo, ThermoFisher Scientific.

Em uma etapa anterior à caracterização dos eletrodos de trabalho por voltametria cíclica em meio alcalino e aplicação dos mesmos à RRCO₂, realizou-se o pré-tratamento de redução dos materiais em 75 ciclos, aplicando-se potenciais entre -0,6 V a -1,4 V (vs ERH), a uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹, em 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃ saturada com CO₂ (pH = 6,8).

Figura 63: Etapas de preparo do eletrodo de trabalho.



Fonte: (Arquivo pessoal)

4.3.1.3. Caracterização dos eletrodos de trabalho por voltametria cíclica em meio alcalino

Nos experimentos de caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho por voltametria cíclica em meio alcalino, utilizou-se uma célula contendo 100 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ (pH =13,0) como eletrólito (P. SCHOUTEN; GALLENT; KOPER, 2013). Utilizou-se como contra eletrodo um fio de platina e como referência o eletrodo reversível de hidrogênio (ERH). A fim de eliminar o oxigênio presente no eletrólito, borbulhou-se argônio na solução por 1 h e, durante a aquisição dos voltamogramas, o fluxo deste gás foi mantido sobre a solução. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos aplicando-se uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹ em uma janela de potencial de -0,25 V a 0,45 V para o Cu e de -1,2 V a 0,45 V para o Zn, os materiais bimetálicos Cu/Zn e os Cu₅₀/Zn₄₅/X₅ - X: Al, Cr, Ga, Nb, Zr.

4.3.1.4. Determinação da capacitância da dupla camada elétrica dos eletrodos de trabalho (C_{dl})

Os experimentos para a determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos contendo 100 mL de HClO₄ 0,1 mol L⁻¹. Inicialmente, borbulhou-se argônio no eletrólito por pelo menos 15 min a fim de remover o oxigênio da solução. Durante os ensaios eletroquímicos, um fluxo de argônio foi mantido sobre a solução. Determinou-se a C_{dl} dos eletrodos de trabalho de acordo com a metodologia descrita por Li, Ciston e Kanan (2014). Tipicamente, realizou-se uma varredura de potencial no intervalo em que ocorrem apenas processos capacitivos, aplicando-se 6 velocidades distintas de varredura (10 mV s⁻¹,

20 mV s⁻¹, 40 mV s⁻¹, 60 mV s⁻¹, 80 mV s⁻¹ e 100 mV s⁻¹). A densidade de corrente da dupla camada elétrica foi, então, plotada em função da velocidade de varredura, obtendo-se uma reta. O coeficiente angular da reta é igual à capacitância da dupla camada elétrica ($j = C_{DL}dE/dt = C_{DL} \cdot v$) (LI; CISTON; KANAN, 2014).

4.3.2. Ensaios de reação de redução eletroquímica de CO₂ (RRCO₂)

Na RRCO₂ utilizou-se KHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito e uma célula H com os compartimentos catódico e anódico separados por uma membrana de Nafion. Durante os testes de cronoamperometria, realizados por 1 h, manteve-se uma vazão de 8 mL min⁻¹ de CO₂ nos dois compartimentos contendo, cada um deles, 8 mL de eletrólito. Utilizou-se uma malha de titânio revestida de platina (DSA[®]) e um eletrodo de Ag/AgCl como contra eletrodo e referência, respectivamente. Para converter os potenciais da escala do eletrodo de Ag/AgCl para a do eletrodo reversível de hidrogênio (ERH) foi utilizada a Equação 19:

$$E \text{ (vs ERH)} = E \text{ (vs Ag/AgCl)} + 0,197 \text{ V} + 0,0591 \cdot \text{pH} \quad (19)$$

Nos experimentos de cronoamperometria, foram investigados quatro diferentes potenciais: -0,9 V, -1,0 V, -1,05 e -1,1 V (vs ERH). A compensação da queda ôhmica foi feita pelo método de interrupção da corrente. As densidades de corrente foram normalizadas pela área superficial geométrica exposta do eletrodo de trabalho. Os produtos gasosos foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu modelo 2010, equipado com um detector de condutividade térmica e outro por ionização de chama. Os produtos líquidos foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), empregando-se um detector de índice refrativo diferencial (Shimadzu). Uma solução de H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹ foi usada como eluente em uma coluna Aminex HPX-87H (Biorad). Utilizou-se uma vazão volumétrica de 0,6 mL min⁻¹. O cálculo da eficiência faradaica para os produtos líquidos e gasosos foi feito de acordo com as Equações 20 e 21, respectivamente (ZHUANG et al., 2018):

$$\eta_i(\%) = \frac{(ne^-) \cdot F \cdot n_{mols}}{\int_0^t I \cdot dt} \times 100 \quad (20)$$

$$\eta_i(\%) = \frac{(ne^-).F.\dot{n}_{mols}}{\left[\int_0^t I.dt\right]/t} \times 100 \quad (21)$$

Em que η_i representa a eficiência faradaica referente à formação de determinado produto i ; (ne^-) é o número de elétrons envolvidos na formação do produto i ; F é a constante de Faraday (96485 C mol^{-1}); \dot{n}_{mols} é o número de mols do produto líquido formado, que pode ser calculado a partir de uma curva analítica, através da qual determina-se a concentração do produto i (mol L^{-1}), e do volume de eletrólito do compartimento catódico (8 mL); $\int_0^t I.dt$ é carga faradaica, determinada a partir da área definida pela curva cronoamperométrica; \dot{n}_{mols} é a vazão molar do produto gasoso formado, calculada com base em uma curva analítica e na vazão volumétrica de saída, considerando-se que ela é igual àquela de entrada ($\dot{v} = 8 \text{ mL min}^{-1}$), transformada em vazão molar pela equação dos gases ideais ($P.\dot{v} = \dot{n}_{total}.R.T$); t é o tempo total de análise (3600 segundos).

4.4. Resultados

4.4.1. Caracterização dos materiais

Posteriormente à síntese dos materiais de Cu/Zn (teores mássicos: Cu:Zn = 75:25, 50:50 ou 25:75) investigou-se a composição química por FRX e as características cristalográficas por DRX. Os resultados desses estudos são apresentados na Tabela 41 e Figura 64, respectivamente.

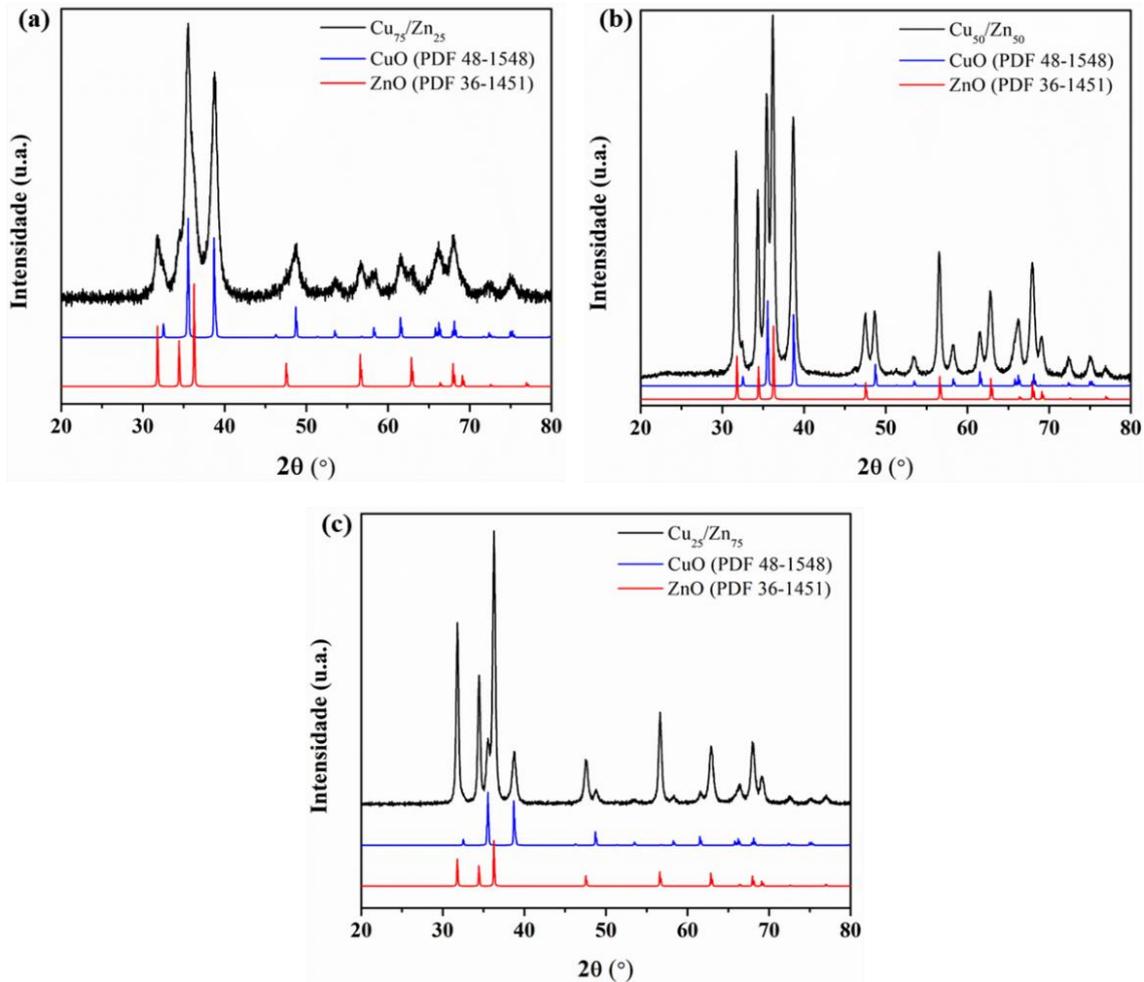
Tabela 41 – Teores mássicos nominais e experimentais dos metais nos materiais de Cu/Zn.

<i>Material</i>	<i>Teor nominal (% m)</i>	<i>Teor obtido por FRX (%m)</i>
Cu75/Zn25	75 : 25	74 : 26
Cu50/Zn50	50 : 50	48 : 52
Cu25/Zn75	25 : 75	23 : 77

Fonte: (Arquivo pessoal)

Os resultados das análises por FRX (Tabela 41) revelaram teores mássicos dos metais bem próximos aos nominais, indicando a acurácia do método de síntese empregado na preparação dos catalisadores à base de cobre e zinco.

Figura 64: Difratogramas de raios X dos materiais: (a) $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$, (b) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$, (c) $\text{Cu}_{25}/\text{Zn}_{75}$. Os picos correspondentes aos óxidos de cobre e zinco foram comparados aos dos padrões de CuO (PDF 48-1548) e de ZnO (PDF 36-1451), respectivamente.

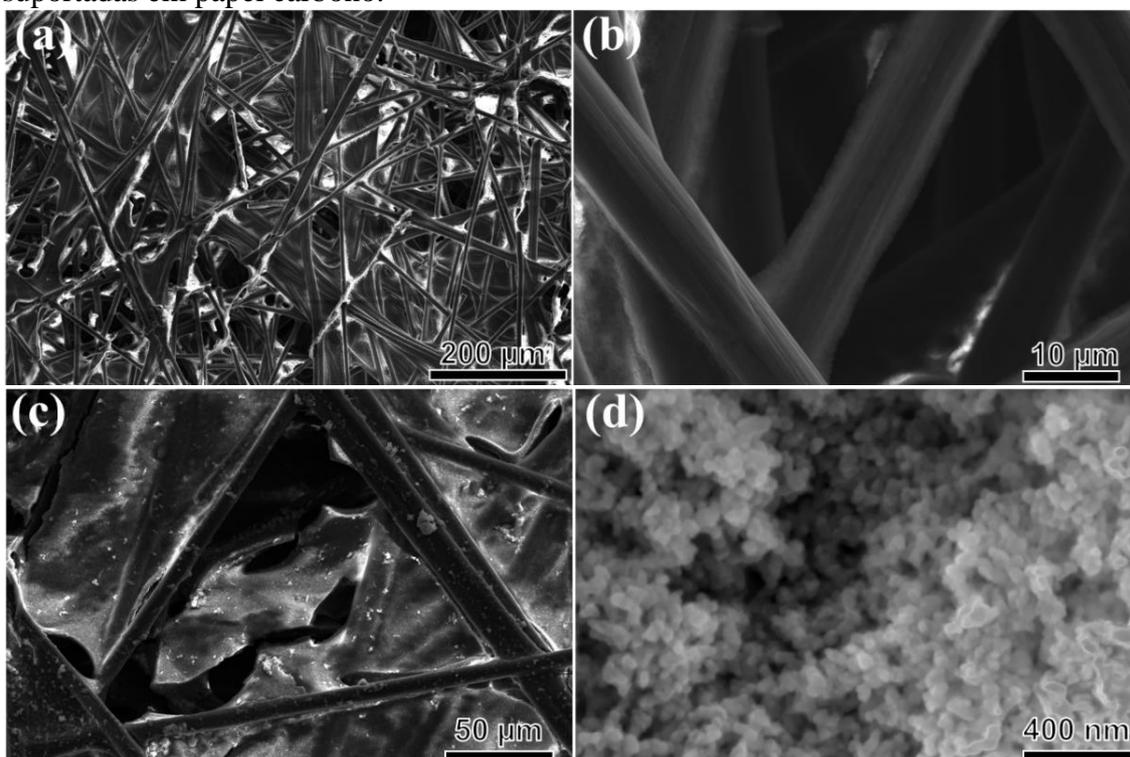


Fonte: (Arquivo pessoal)

Os difratogramas dos materiais $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$, $\text{Cu}_{25}/\text{Zn}_{75}$ (Figura 64a, 64b e 64c, respectivamente) apresentam uma série de picos entre $2\theta = 30$ e 80° . Estes resultados estão associados com a formação de materiais cristalinos. Em particular, os picos de difração em $2\theta = 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 58,3^\circ, 61,5^\circ, 66,2^\circ, 69,0^\circ, 72,4^\circ, 75,0^\circ$ correspondem respectivamente aos planos cristalinos (-111), (111), (202), (020), (202), (113), (022), (220), (311) e (222) do CuO (PDF 48-1548). Já os picos de difração em $2\theta = 31,8^\circ; 34,4^\circ, 36,3^\circ, 47,5^\circ, 56,6^\circ, 62,9^\circ, 68,0^\circ, 77,0^\circ$ são atribuídos aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (004) do ZnO (PDF 36-1451), respectivamente. As posições dos picos nos difratogramas das Figuras 64a, 64b e 64c não estão deslocadas em relação às dos padrões de CuO e ZnO . Isso indica que houve a formação de uma mistura de óxidos de CuO e ZnO nos materiais de Cu/Zn .

Por microscopia eletrônica de varredura objetivou-se obter informações morfológicas sobre a dispersão das nanopartículas depositadas no papel carbono. A Figura 65 mostra os resultados obtidos para o $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$. De acordo com as Figuras 65a e 65b o papel de carbono é um suporte composto por fibras orientadas de maneira aleatória. Pelas Figuras 65c e 65d observa-se uma boa dispersão das nanopartículas ($< 60 \text{ nm}$) nas fibras do papel de carbono.

Figura 65: Imagens de MEV de (a) baixa ampliação e (b) alta ampliação do papel de carbono e de (c) baixa ampliação e (d) alta ampliação de nanopartículas de $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$ suportadas em papel carbono.

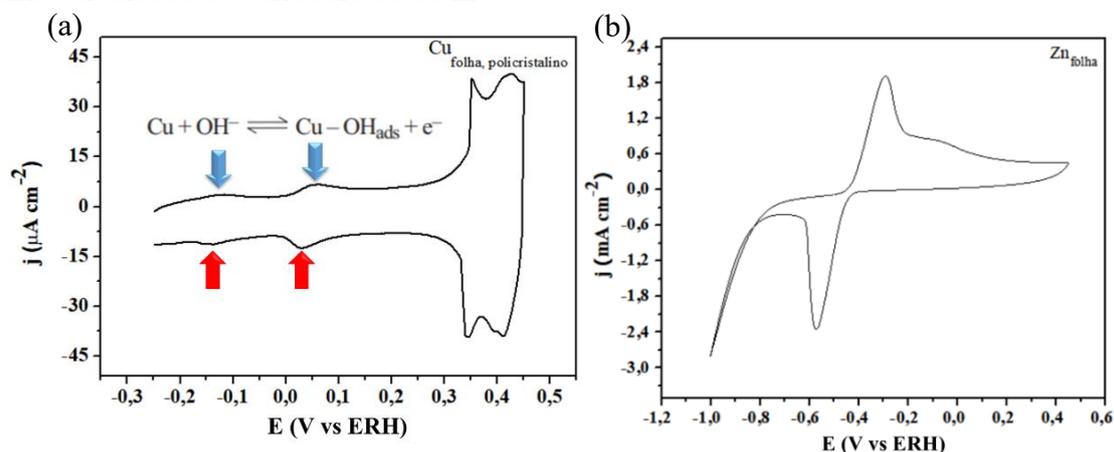


Fonte: (Arquivo pessoal)

A caracterização eletroquímica dos eletrodos de trabalho é uma importante ferramenta para fornecer informações sobre a superfície do eletrodo. Além disso, através do voltamograma obtido, tem-se uma referência para comparação entre perfis do mesmo material, obtidos em experimentos diferentes, de modo a assegurar condições similares de trabalho em termos das características superficiais do eletrodo. Alterações nos voltamogramas podem indicar que algum procedimento realizado anteriormente à caracterização, por exemplo a deposição das nanopartículas sobre o papel de carbono, não foi adequado e deve ser repetido antes do início dos estudos eletrocatalíticos sobre aquele eletrodo. Alguns trabalhos reportam a caracterização eletroquímica do cobre em

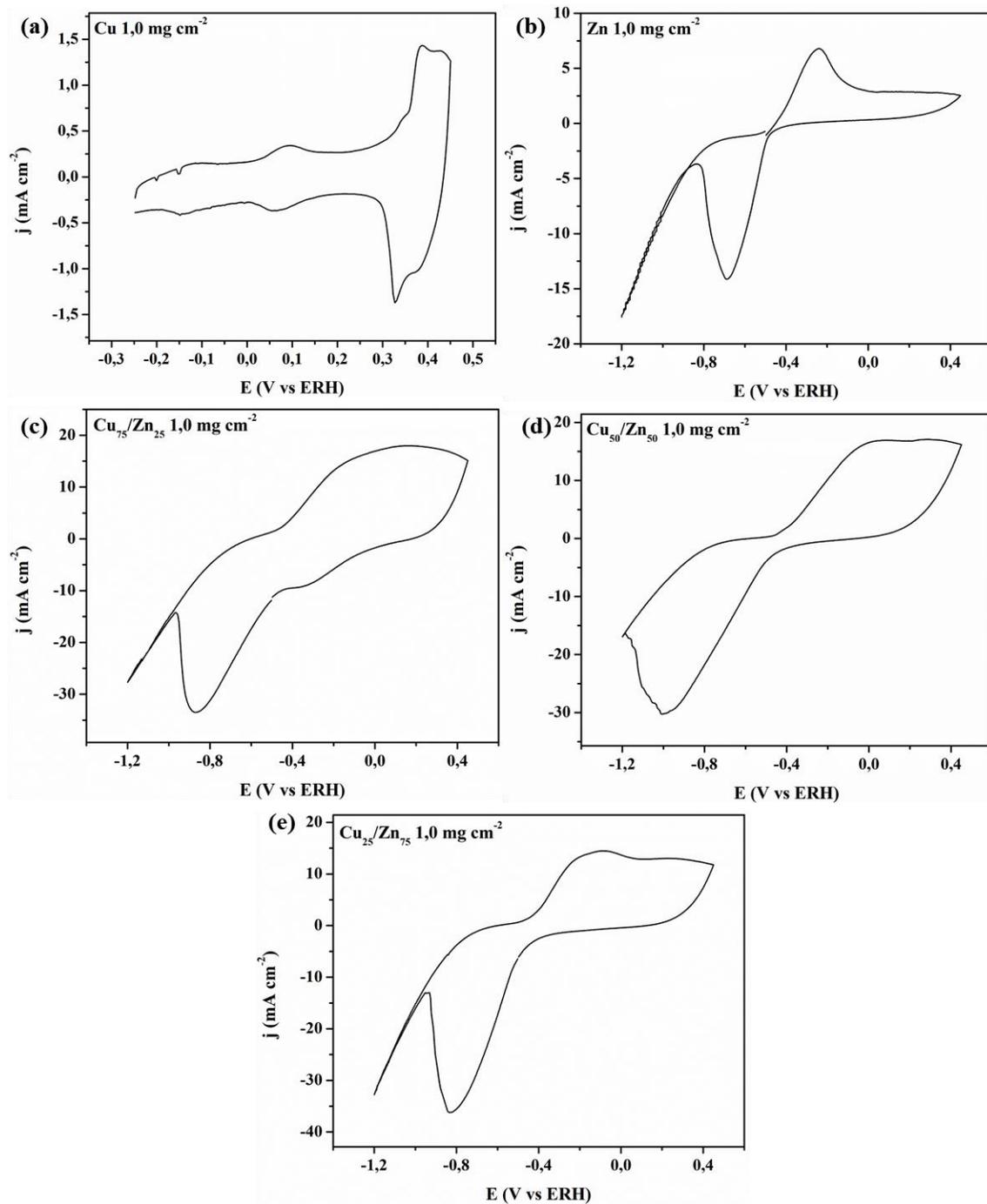
meio alcalino via voltametria cíclica (JOVIĆ; JOVIĆ, 2003; P. SCHOUTEN; GALLEN; KOPER, 2013). Através deste ensaio é possível identificar a adsorção reversível de hidroxilas em uma região de potencial inferior àquela de formação do Cu_2O (0,45 V vs ERH) (JOVIĆ; JOVIĆ, 2003; P. SCHOUTEN; GALLEN; KOPER, 2013). Para fins comparativos, inicialmente realizou-se a caracterização dos eletrodos de folha de cobre e de zinco em NaOH , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, conforme pode ser visto na Figura 66. Posteriormente, após o pré-tratamento para redução dos óxidos componentes dos materiais depositados em papel de carbono, eles também foram caracterizados em NaOH , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, nas Figuras 67 e 68, são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos.

Figura 66: Voltamogramas cíclicos do (a) eletrodo de cobre policristalino (as setas em azul e vermelho indicam os picos relacionados à adsorção e dessorção da hidroxila, respectivamente) e do (b) eletrodo de zinco, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



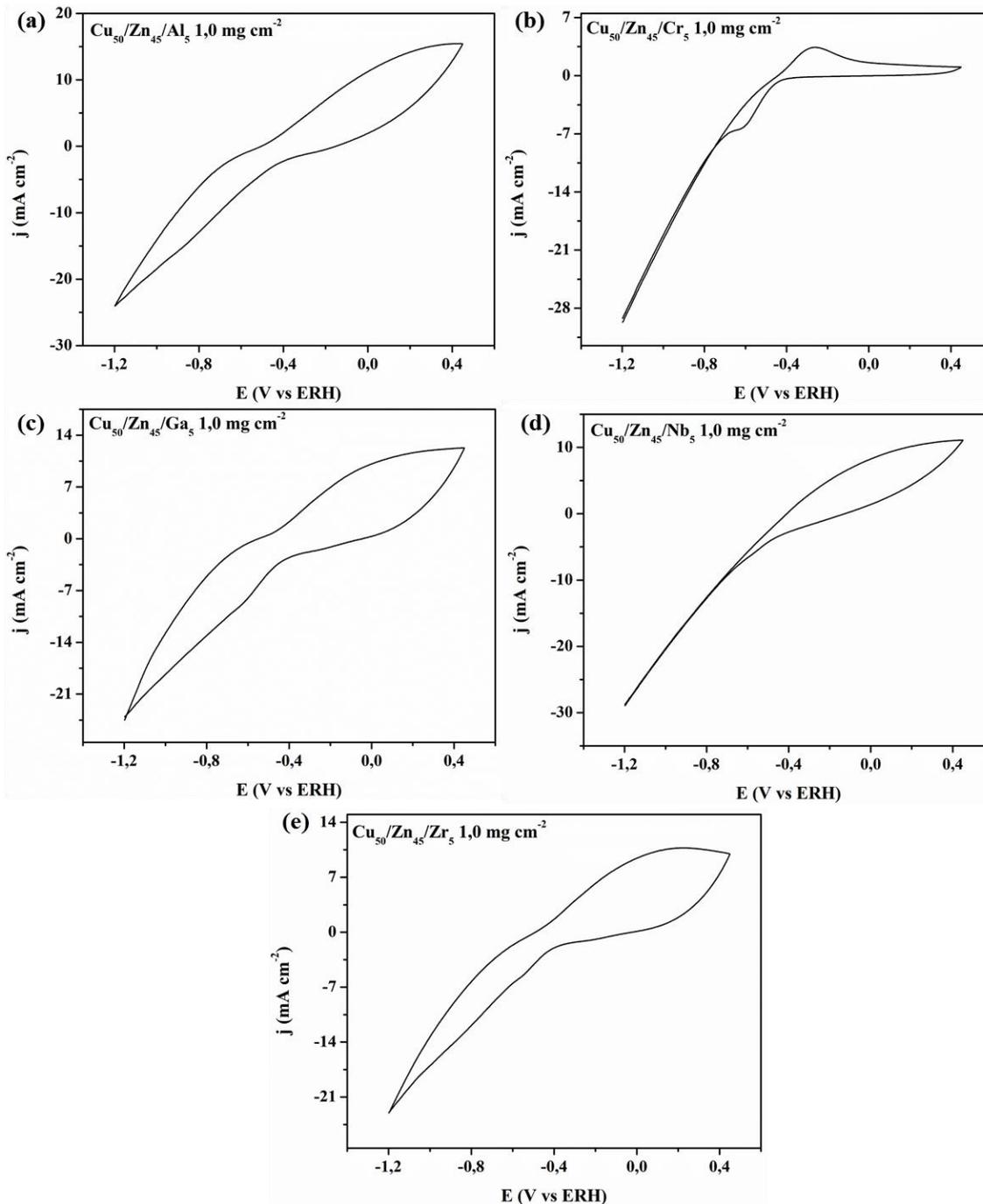
Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 67: Voltamogramas cíclicos do (a) Cu; (b) Zn; (c) Cu₇₅/Zn₂₅; (d) Cu₅₀/Zn₅₀; (e) Cu₂₅/Zn₇₅ em solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 68: Voltamogramas cíclicos do (a) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Al}_5$, (b) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Cr}_5$, (c) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Ga}_5$, (d) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Nb}_5$ e (e) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Zr}_5$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH , obtidos a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .



Fonte: (Arquivo pessoal)

O voltamograma do Cu (Figura 67a) é similar ao do eletrodo de folha de cobre policristalino (Figura 66a). Nestes voltamogramas observam-se suaves picos reversíveis em $-0,20 \text{ V}$ e $+0,05 \text{ V}$. Eles estão associados à adsorção (pico anódico) e dessorção (pico catódico) da hidroxila em terraços (100) e (111), respectivamente, presentes na superfície do cobre policristalino (JOVIĆ; JOVIĆ, 2003; P. SCHOUTEN; GALLEN; KOPER,

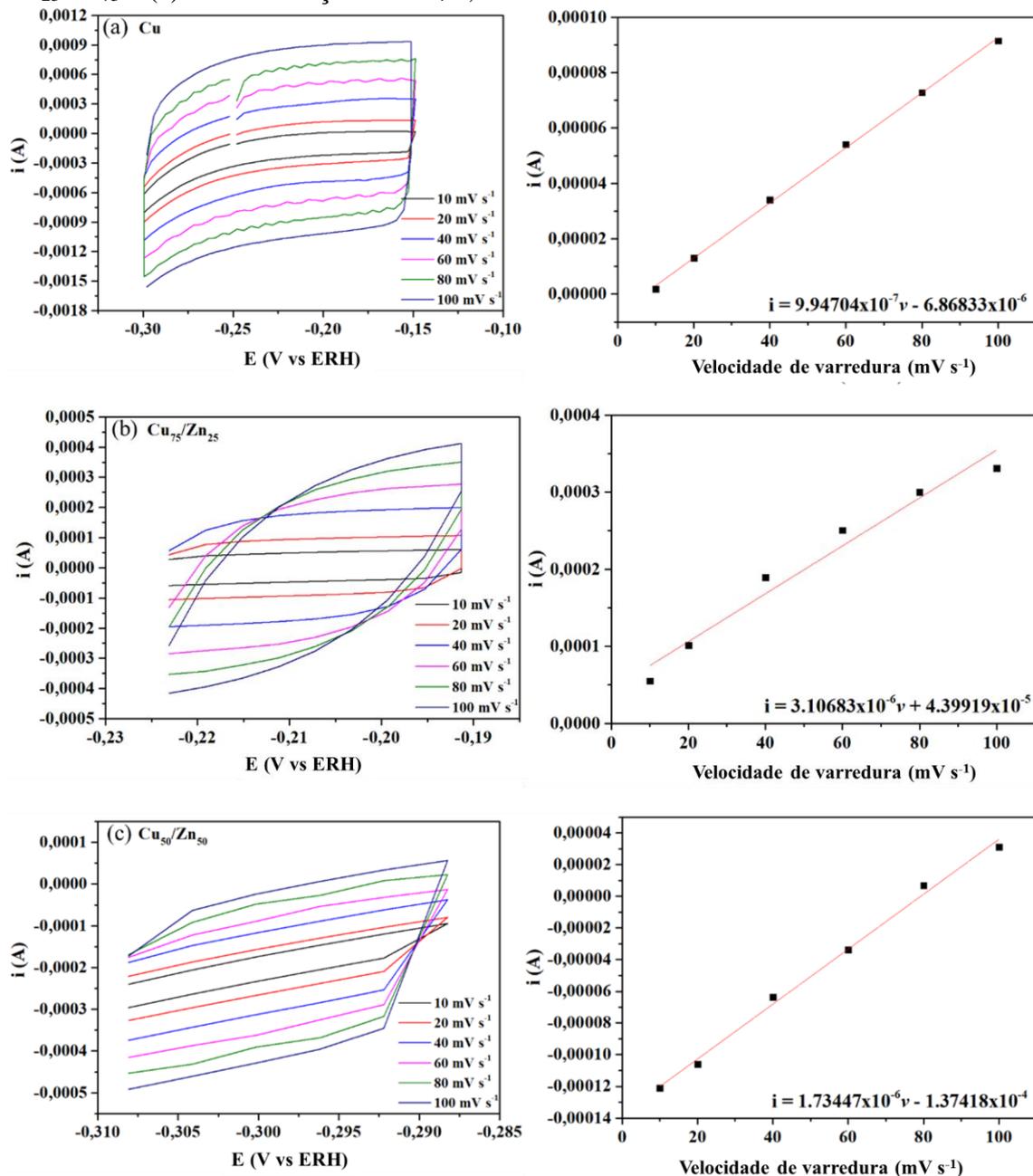
2013). Entre +0,30 V e +0,45 V (Figuras 66a e 67a) observa-se um pico anódico mais intenso, com um pequeno ombro em +0,35 V, que se relacionam à formação da espécie Cu_2O no material policristalino ($2\text{Cu} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$). O pico catódico em +0,33 V (Figuras 66a e 67a), com um pequeno ombro em +0,35 V, está associado à redução do Cu_2O . O voltamograma do Zn (Figura 67b) apresenta um perfil próximo ao do eletrodo de folha de zinco (Figura 66b). Neles são perceptíveis dois principais picos, o pico anódico em -0,30 V (Figura 66b) ou -0,25 V (Figura 67b) e o pico catódico em -0,57 V (Figura 66b) ou -0,65 V (Figura 67b), que estão relacionados, respectivamente, à oxidação e redução do zinco em meio alcalino ($\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) (MAZHAR et al., 2008). Em potenciais mais negativos que -0,8 V, em ambos os voltamogramas (Figura 66b e Figura 67b), há um aumento pronunciado no valor da corrente devido à ocorrência da reação de evolução de hidrogênio ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$).

Comparando-se os voltamogramas do Cu e do Zn (Figuras 67a e 67b, respectivamente) é perceptível que a ordem de grandeza das densidades de corrente dos picos anódico e catódico referentes ao Zn é aproximadamente dez vezes maior que aquela das densidades de corrente dos processos relativos ao Cu. Desse modo, nos perfis dos materiais bimetálicos de Cu/Zn (Figuras 67c, 67d e 67e) nota-se que, ainda que o Cu seja o componente majoritário, como é o caso do $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$ (Figura 67c), os voltamogramas são mais semelhantes ao do Zn (Figura 67b) e, aumentando-se o teor deste elemento nos materiais, os perfis (Figuras 67c, 67d e 67e) tornam-se cada vez mais similares ao do Zn (Figura 67b). Esse mesmo comportamento foi evidenciado no trabalho de da Silva et al. (2021), na caracterização de eletrodos de ligas de CuZn, com diferentes teores de Zn, em meio alcalino (DA SILVA et al., 2021). Já os perfis voltamétricos obtidos para os materiais de Cu/Zn promovidos com Al, Cr, Ga, Nb e Zr, apresentados nas Figuras 68a, 68b, 68c, 68d e 68e, respectivamente, são diferentes daqueles obtidos para os materiais de Cu/Zn não promovidos (Figura 67). Investigações adicionais são necessárias para obter mais informações sobre os perfis apresentados por esses materiais.

A área eletroquimicamente ativa (ECSA – do inglês *electrochemical surface area*) dos eletrodos pode ser estimada através da relação entre a capacitância da dupla camada elétrica do eletrodo em estudo (C_{dl}) e a capacitância de uma superfície lisa de referência (C_s), $ECSA = C_{dl}/C_s$. Dessa forma, materiais com maiores valores de C_{dl} apresentam maiores áreas eletroquimicamente ativas. Realizaram-se ensaios para a determinação da C_{dl} dos eletrodos de trabalho investigados aqui, de acordo com a metodologia proposta

por Li, Ciston e Kanan (2014). Os resultados desses estudos são apresentados nas Figura 69 e 70 e na Tabela 42.

Figura 69: Corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura e corrente capacitiva versus velocidade de varredura para: (a) Cu, (b) Cu₇₅/Zn₂₅, (c) Cu₅₀/Zn₅₀, (d) Cu₂₅/Zn₇₅ e (e) Zn em solução HClO₄ 0,1 mol L⁻¹.



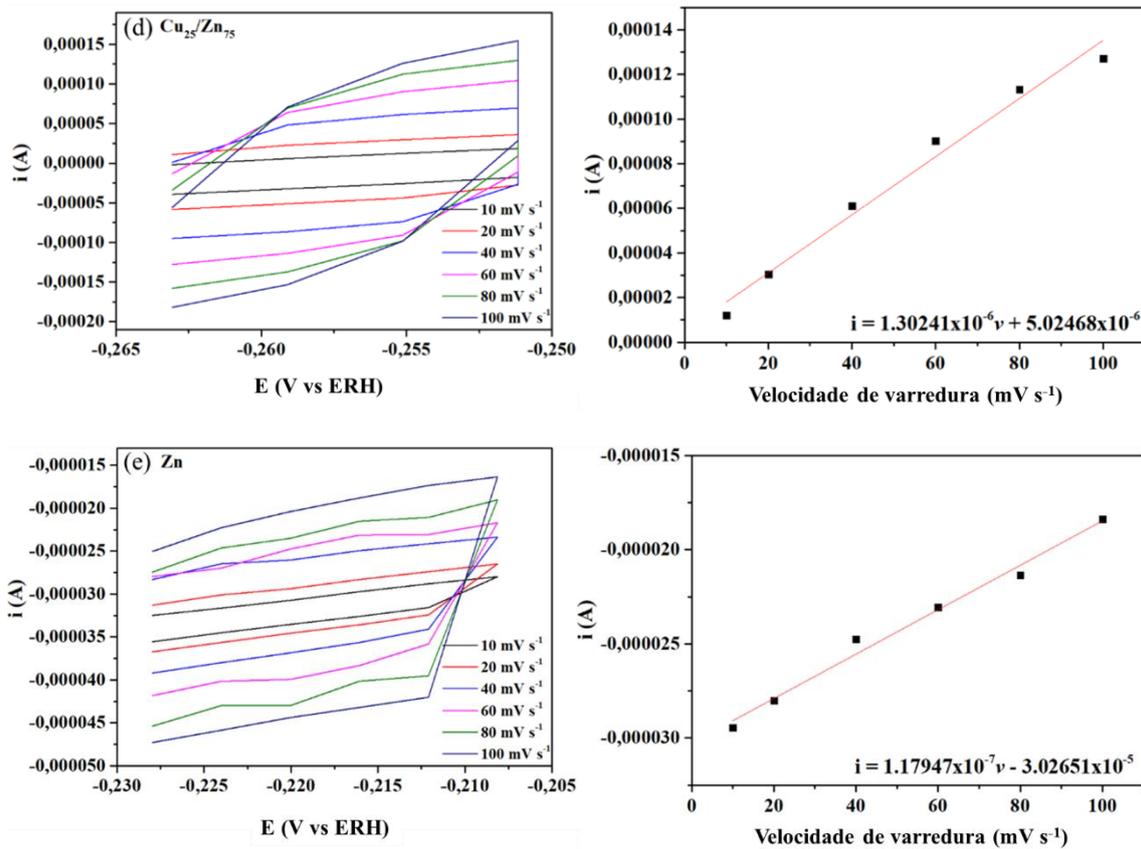
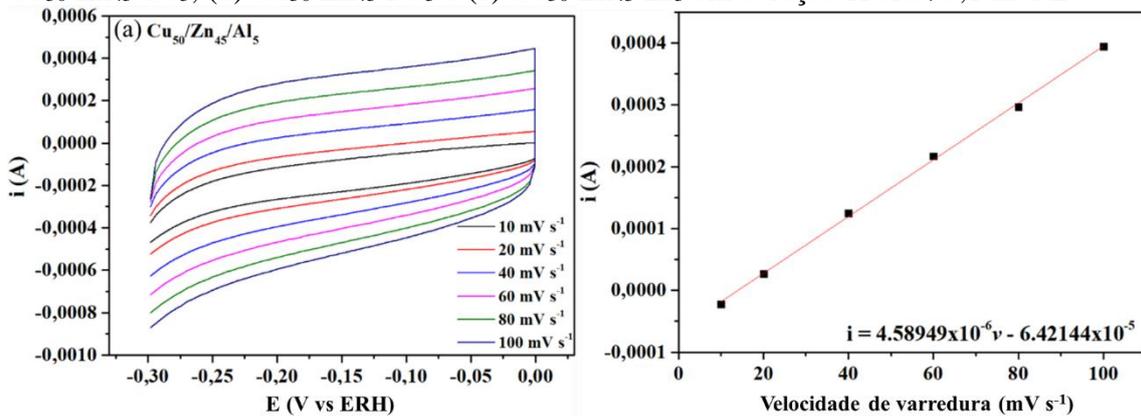
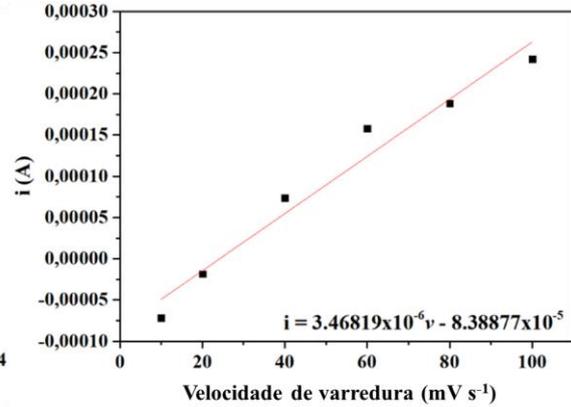
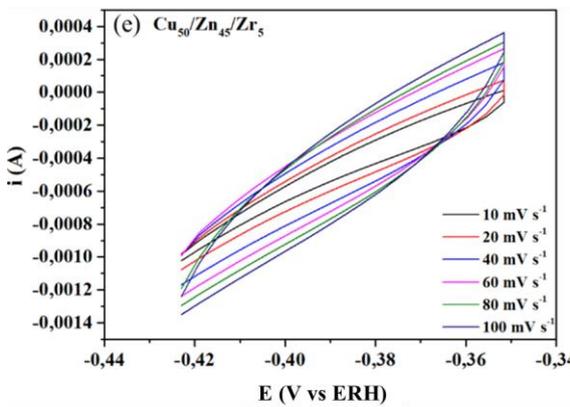
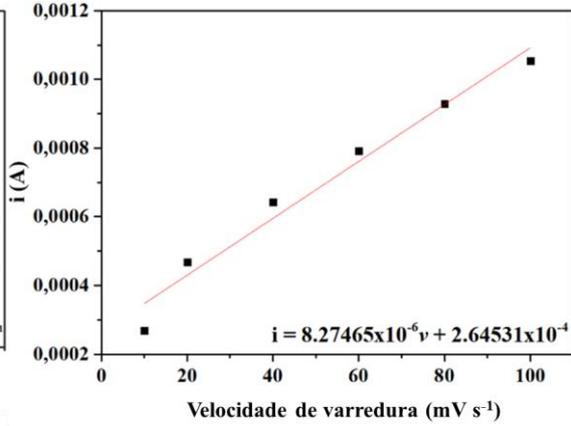
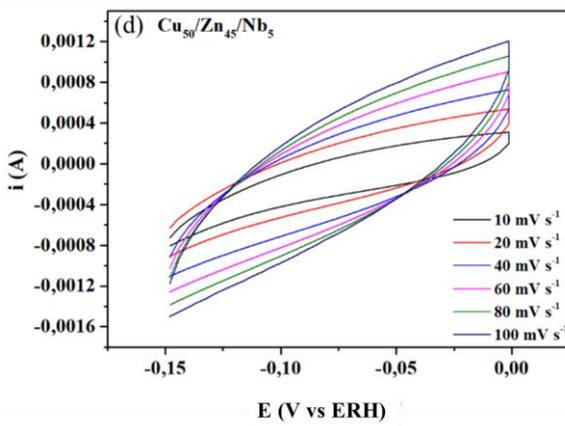
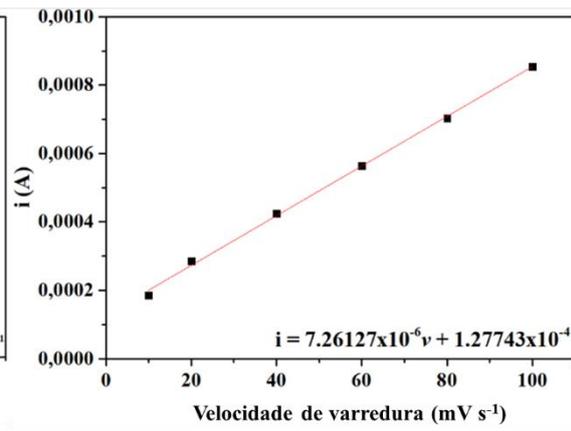
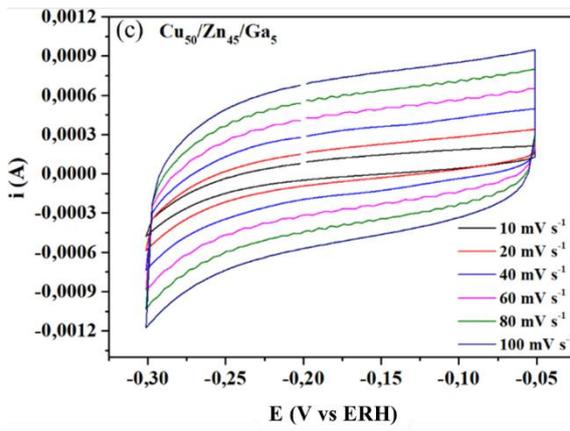
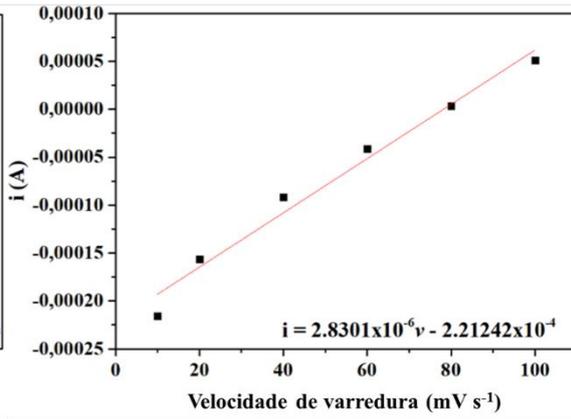
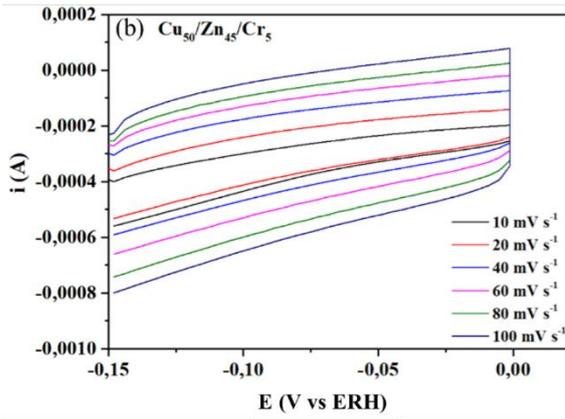


Figura 70: Corrente versus potencial em diferentes velocidades de varredura e corrente capacitiva versus velocidade de varredura para: (a) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Al}_5$, (b) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Cr}_5$, (c) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Ga}_5$, (d) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Nb}_5$ e (e) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Zr}_5$ em solução HClO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.





Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 42 – Capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) dos materiais em estudo.

<i>Material</i>	<i>C_{dl} (μF)</i>
Cu	0,99
Zn	0,12
Cu₇₅/Zn₂₅	3,11
Cu₅₀/Zn₅₀	1,73
Cu₂₅/Zn₇₅	1,30
Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅	4,59
Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅	2,83
Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅	7,26
Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅	8,27
Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅	3,47

Fonte: (Arquivo pessoal)

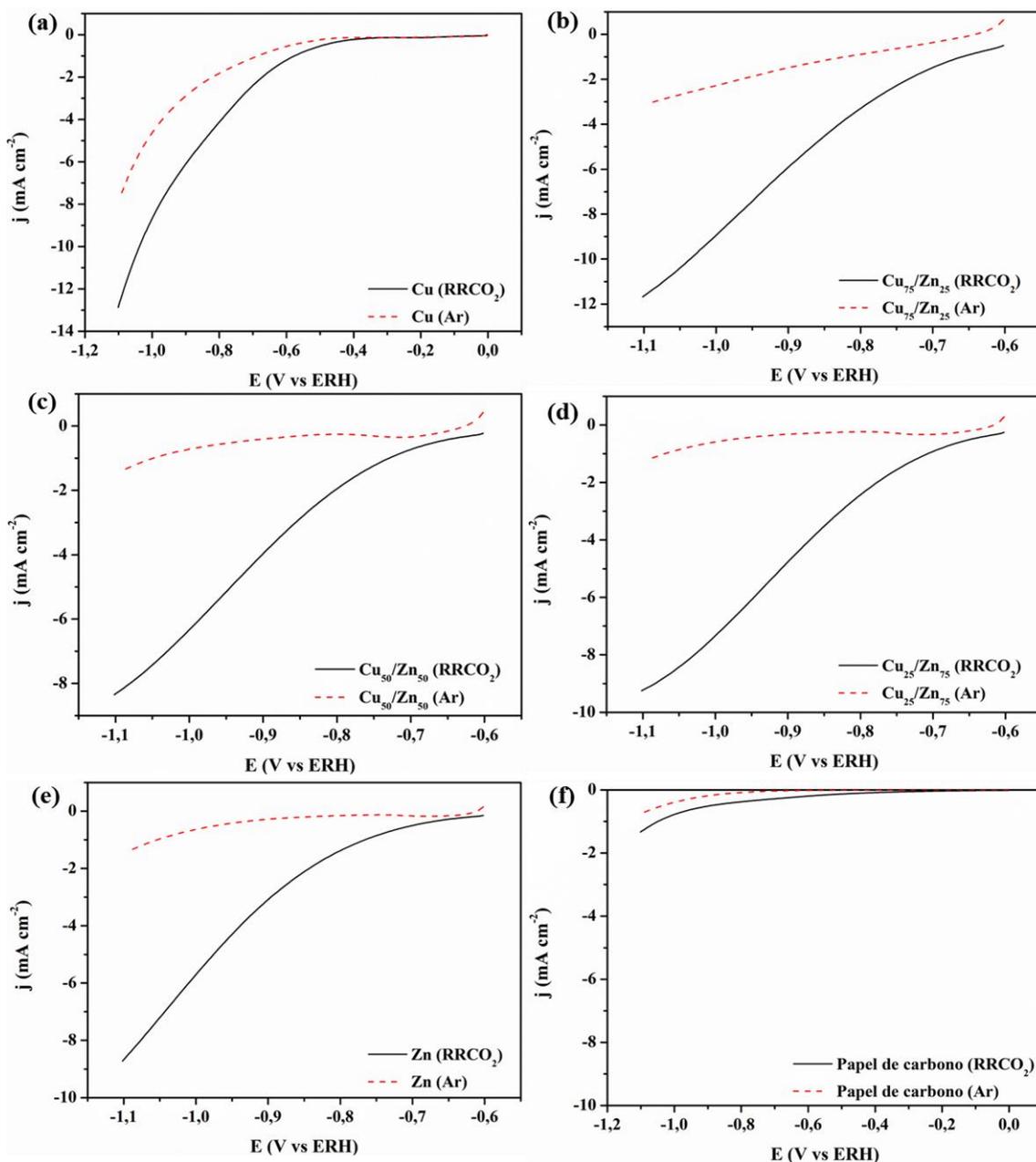
O catalisador de Cu apresentou um valor da C_{dl} cerca de dez vezes maior do que o de zinco (Tabela 42). Para os materiais bimetálicos (Cu/Zn), os valores da C_{dl} variaram entre 1,3 μF e 3,1 μF e foram maiores do que aqueles apresentados pelos materiais de Cu e Zn puros. Por exemplo, aumentando-se o teor mássico de Zn para 25% (Cu₇₅/Zn₂₅) a C_{dl} aumentou cerca de 3 e 26 vezes se comparada àquelas do Cu e do Zn puros, respectivamente. Isso significa que se obtém um efeito positivo na ECSA quando se combina Cu e Zn em materiais bimetálicos. Os materiais de Cu/Zn promovidos com Al, Cr, Ga, Nb ou Zr apresentaram um aumento significativo da C_{dl} se comparado ao valor obtido para o material com o mesmo teor mássico de cobre não-promovido (Cu₅₀/Zn₅₀). Esse resultado está de acordo com os valores das áreas específicas, determinadas pelo método BET, obtidas para os catalisadores na forma de pó (Tabela 19, seção 2.4.3, Capítulo 2). A capacitância da dupla camada elétrica e a área específica seguiram a ordem: Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ > Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅ > Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅ > Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅ > Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅ > Cu₅₀/Zn₅₀.

4.4.2. Aplicação dos materiais à reação de redução do CO₂ (RRCO₂)

Primeiramente a atividade eletrocatalítica dos materiais foi investigada em uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos por voltametria linear, realizando-se a varredura (20 mV s⁻¹) em uma solução 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃ saturada com Ar ou CO₂, como ilustrado nas Figuras 71 e 72. Nesses experimentos, a faixa de potencial variou de 0,0 V a -1,1 V (vs ERH) para o Cu, e de -0,6 V a -1,1 V (vs ERH) para o Cu₇₅/Zn₂₅, Cu₅₀/Zn₅₀, Cu₂₅/Zn₇₅, Zn, Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e

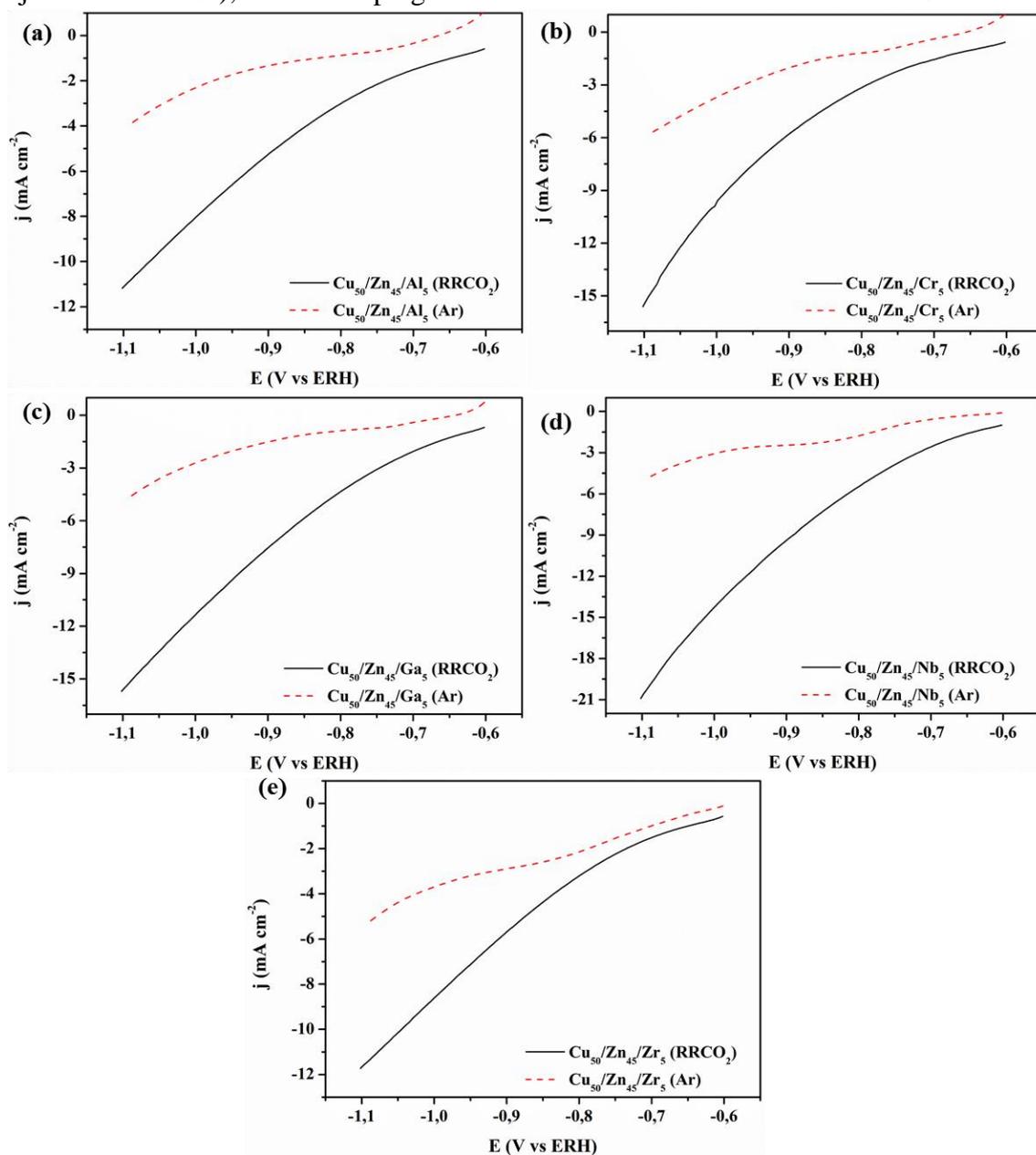
Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅, uma vez que em potenciais mais positivos que -0,6 V a formação de um precipitado foi observada para esses materiais, evidenciando a dissolução metálica do Zn ($\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$).

Figura 71: Voltamogramas lineares dos materiais: (a) Cu, (b) Cu₇₅/Zn₂₅, (c) Cu₅₀/Zn₅₀, (d) Cu₂₅/Zn₇₅, (e) Zn, (f) papel de carbono (branco), em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (RRCO₂, pH = 6,8) ou saturada com argônio (Ar, pH = 6,8 ajustado com HCl), obtidos empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 72: Voltamogramas lineares dos materiais: (a) Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, (b) Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, (c) Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, (d) Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e (e) Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅, em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (RRCO₂, pH = 6,8) ou saturada com argônio (Ar, pH = 6,8 ajustado com HCl), obtidos empregando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.



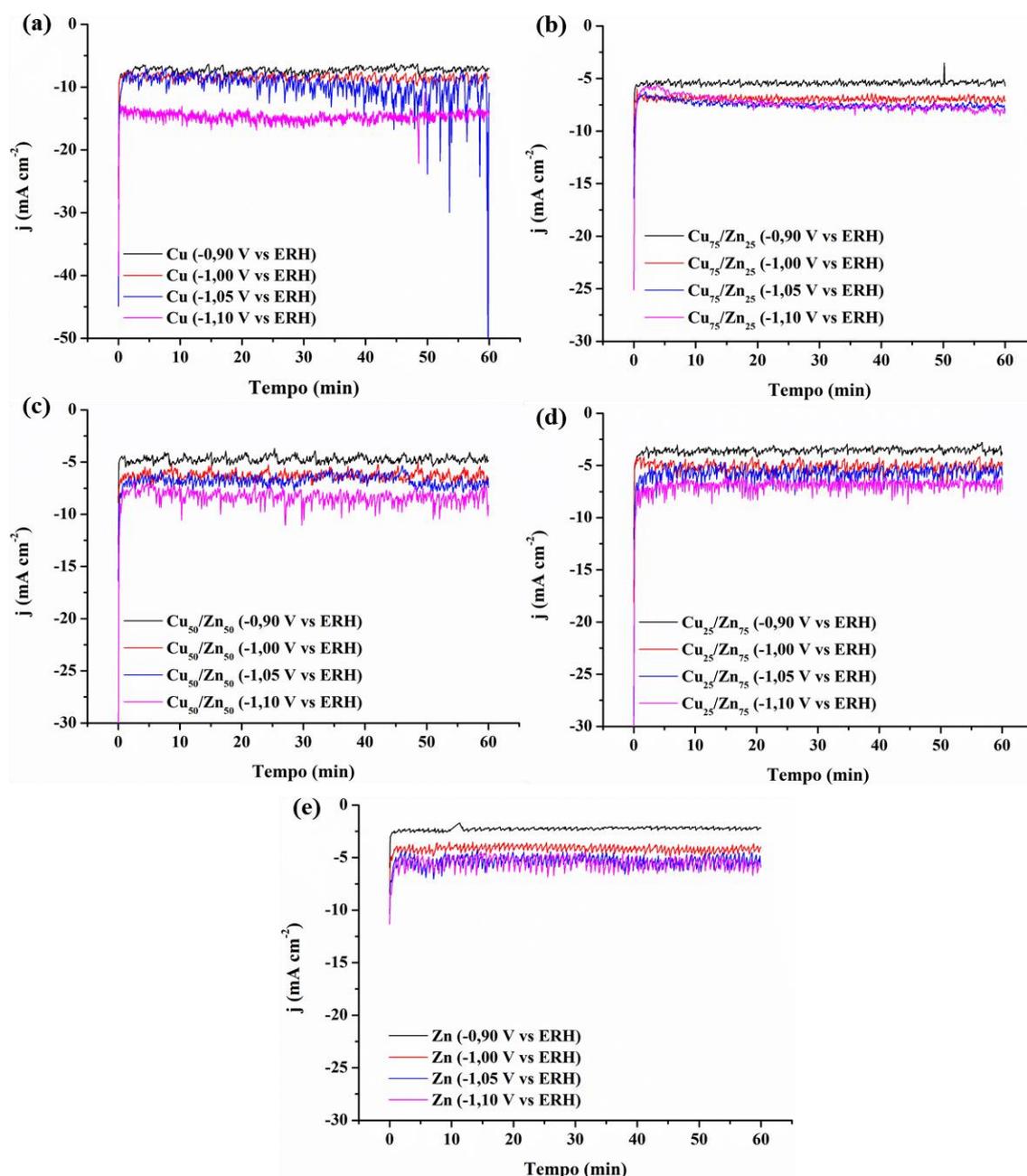
Fonte: (Arquivo pessoal)

Comparando-se os voltamogramas lineares apresentados nas Figuras 71 e 72, na presença e ausência de CO₂ entre -0,6 V e -1,1 V vs ERH, todos os materiais investigados foram mais ativos à RRCO₂ do que à reação de evolução de hidrogênio ou a possíveis reações redox na superfície do papel de carbono.

A atividade eletrocatalítica dos materiais à base de Cu, aplicados à RRCO₂, foi avaliada em -0,9 V, -1,0 V, -1,05 V e -1,1 V vs ERH, em uma solução 0,1 mol L⁻¹ KHCO₃

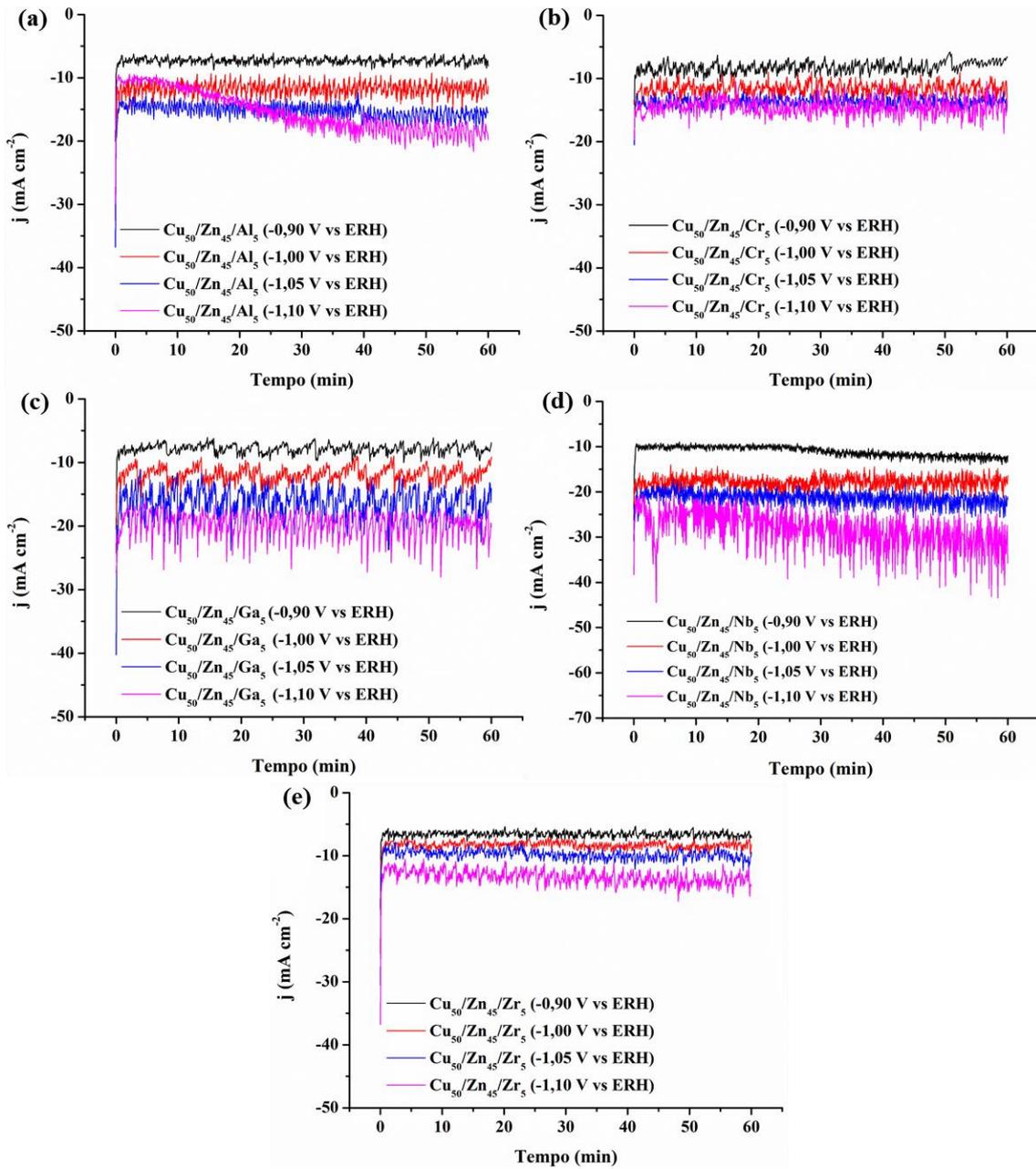
saturada com CO_2 ($\text{pH} = 6,8$). De acordo com o que vem sendo reportado na literatura, a síntese de compostos C_{2+} via RRCO_2 , utilizando-se catalisadores à base de Cu, pode ocorrer nesta janela de potencial (MORALES-GUIO et al., 2018; REN et al., 2015; REN; ANG; YEO, 2016; YAN et al., 2021). As Figuras 73 e 74 apresentam os cronoamperogramas obtidos e a Tabela 43 apresenta as eficiências faradaicas (%) aos produtos líquidos.

Figura 73: Cronoamperogramas referentes à RRCO_2 sobre (a) Cu, (b) $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$, (c) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$, (d) $\text{Cu}_{25}/\text{Zn}_{75}$, (e) Zn em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KHCO_3 saturada com CO_2 ($\text{pH} = 6,8$) a $-0,9 \text{ V}$, $-1,0 \text{ V}$, $-1,05 \text{ V}$ e $-1,1 \text{ V}$ vs ERH.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Figura 74: Cronoamperogramas referentes à RRCO_2 sobre (a) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Al}_5$, (b) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Cr}_5$, (c) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Ga}_5$, (d) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Nb}_5$ e (e) $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Zr}_5$ em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KHCO_3 saturada com CO_2 ($\text{pH} = 6,8$) a $-0,9 \text{ V}$, $-1,0 \text{ V}$, $-1,05 \text{ V}$ e $-1,1 \text{ V}$ vs ERH.



Fonte: (Arquivo pessoal)

Tabela 43 – Eficiências faradaicas (%) à geração de produtos líquidos da RRCO₂ sobre o eletrodo de Cu (Cu_{folha,policristalino}) e sobre nanopartículas de Cu, Cu₇₅/Zn₂₅, Cu₅₀/Zn₅₀, Cu₂₅/Zn₇₅, Zn, Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ ou Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅, ancoradas em papel de carbono, em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (pH = 6,8) a diferentes potenciais.

<i>Material</i>	<i>E (V) vs ERH</i>	<i>Ácido fórmico</i>	<i>Etanol</i>	<i>Propanol</i>
Cu_{folha,policristalino}	-0,90	16,21	0,80	0
	-1,00	9,82	4,22	0
	-1,10	3,54	5,25	0,32
Cu	-0,90	0,49	5,14	0,47
	-1,00	0,63	7,83	0,82
	-1,05	0,29	4,83	0,38
	-1,10	0,04	1,87	0
Cu₇₅/Zn₂₅	-0,90	0,09	0	0
	-1,00	0,08	0	0
	-1,05	0,04	0,14	0
	-1,10	0	4,24	0,91
Cu₅₀/Zn₅₀	-0,90	1,10	0	0
	-1,00	1,03	0	0
	-1,05	0,65	0	0
	-1,10	0,27	0,37	0,22
Cu₂₅/Zn₇₅	-0,90	0,68	0	0
	-1,00	0,54	0	0
	-1,05	0,30	0	0
	-1,10	0,23	0,30	0
Zn	-0,90	0,32	0	0
	-1,00	0,20	0	0
	-1,05	0,27	0	0
	-1,10	0,15	0	0
Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅	-0,90	0,24	0	0
	-1,00	0,19	0	0
	-1,05	0,13	0	0
	-1,10	0,05	0	0
Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅	-0,90	0,44	0	0
	-1,00	0,46	0	0
	-1,05	0,39	0	0
	-1,10	0,74	0	0
Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅	-0,90	0,21	0	0
	-1,00	0,20	0	0
	-1,05	0,21	0	0
	-1,10	0,23	0	0
Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅	-0,90	0,09	0	0
	-1,00	0,08	0	0
	-1,05	0,07	0	0
	-1,10	0,06	0	0
Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅	-0,90	0,44	0	0
	-1,00	0,18	0	0
	-1,05	0,14	0	0
	-1,10	0,09	0	0

Fonte: (Arquivo pessoal)

Em geral, as nanopartículas de Cu suportadas em papel de carbono foram mais seletivas à produção de etanol do que a superfície lisa do eletrodo de cobre (Cu_{folha} , policristalino). A -1,00 V, por exemplo, as nanopartículas de Cu e o Cu_{folha} , policristalino, atingiram ~ 8% e ~ 4% de eficiência faradaica para a produção de etanol, respectivamente. A eficiência faradaica à produção de ácido fórmico para as nanopartículas de Cu foi desprezível (< 1%), enquanto para o Cu_{folha} , policristalino alcançou ~ 16% em -0,90 V. Considerando a produção de propanol, ela foi insignificante (< 1%) para ambos os materiais. Esses resultados mostram que o uso de nanopartículas em vez de superfícies lisas pode ser uma boa estratégia para melhorar o desempenho do Cu na RRCO_2 à síntese de produtos C_{2+} , como etanol. Em termos da produção de compostos C_2 , nosso trabalho está em concordância com o de Loiudice et al. (2016). Naquele trabalho foram sintetizados nanocristais de Cu em forma de cubos com arestas entre 24-63 nm e os autores mostraram uma eficiência faradaica à formação de C_2H_4 de 41%, para partículas de 44 nm em -1,1 V vs ERH (LOIUDICE et al., 2016). Por outro lado, no trabalho de Manthiram et al. (2014) nanopartículas de Cu de aproximadamente 7 nm, bem dispersas no carbono vítreo, apresentaram um melhor desempenho à metanação em comparação com uma superfície lisa de Cu (MANTHIRAM; BEBERWYCK; ALIVISATOS, 2014). Reske et al. (2014), por sua vez, mostraram que nanopartículas de Cu menores que 30 nm produziam hidrogênio como o principal produto (RESKE et al., 2014). Portanto, o tamanho das nanopartículas de Cu é um parâmetro importante a ser explorado e otimizado para melhorar a produção de compostos C_{2+} .

O efeito da adição de Zn a catalisadores de Cu e o desempenho desses materiais na RRCO_2 também foi avaliado no presente trabalho. Sabe-se que o Zn é seletivo para a produção de CO na RRCO_2 (LEE et al., 2020; LI; CISTON; KANAN, 2014), e o CO é um intermediário importante para a redução eletroquímica de CO_2 a compostos C_{2+} , como etanol e etileno (REN; ANG; YEO, 2016). Por fim, em uma etapa posterior deste trabalho, foram investigadas as propriedades de materiais de Cu/Zn promovidos com Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 , Nb_2O_5 ou ZrO_2 .

Analisando-se a distribuição dos produtos líquidos para os catalisadores de $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$, $\text{Cu}_{25}/\text{Zn}_{75}$, Zn, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Al}_5$, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Cr}_5$, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Ga}_5$, $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Nb}_5$ e $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{45}/\text{Zr}_5$ aplicados à RRCO_2 (Tabela 43), verifica-se que, em geral, esses materiais não apresentaram uma eficiência faradaica considerável à produção de ácido fórmico, etanol ou propanol. De acordo com a literatura, existem alguns fatores que influenciam o desempenho das nanopartículas aplicadas à RRCO_2 , como: (i) tamanho das

nanopartículas (RESKE et al., 2014); (ii) forma (KIM et al., 2017); (iii) distância interpartículas (WITTOON et al., 2016b); (iv) material do suporte para ancorar as nanopartículas (SONG et al., 2019); (v) composição química (JEON et al., 2019; REN; ANG; YEO, 2016) entre outros.

Um suporte adequado é importante para garantir uma boa dispersão das partículas e a estabilidade mecânica do catalisador. A interação entre o suporte e as nanopartículas também pode induzir mudanças na estrutura eletrônica do catalisador e/ou criar sítios interfaciais, alterando o desempenho do catalisador. Song et al. (2019) mostraram que as nanopartículas de Cu suportadas em carbono dopado com nitrogênio em forma de agulha exibem um bom desempenho à produção de etanol, atingindo uma eficiência faradaica de 63% em -1,2 V vs ERH. Os autores atribuíram este desempenho à interação entre as nanopartículas e o material do suporte utilizado para ancorá-las (SONG et al., 2019). Na Figura 65c observa-se uma boa dispersão das nanopartículas no papel carbono, entretanto seria interessante investigar outros materiais como suporte a fim de averiguar se a interação entre as partículas à base de Cu/Zn e o papel carbono pode ter desfavorecido a formação de compostos C_{2+} .

As nanopartículas de Cu/Zn aplicadas no presente trabalho apresentaram tamanho em torno de 60 nm, sem uma forma bem definida (Figura 65d) e a quantidade de nanopartículas ancoradas no suporte foi mantida constante em $1 \text{ mg}_{\text{nanopartículas}} \text{ cm}^{-2}$. Esse parâmetro impacta na distância interpartículas, que, por sua vez, pode influenciar a atividade e a seletividade da $RRCO_2$ devido a efeitos relacionados à reabsorção de produtos/intermediários e pH local (KIM et al., 2017). Para catalisadores monometálicos de Cu, Kim et al. (2017) investigaram três cargas distintas de partículas de Cu de 6,7 nm ancoradas em papel de carbono e, a partir da análise dos produtos, mostraram que o aumento da carga resultou em um aumento significativo da eficiência faradaica a produtos C_2-C_3 , ao mesmo tempo em que a reação de evolução de H_2 foi desfavorecida. Em outro trabalho, nanopartículas cúbicas de Cu exibiram maior seletividade a produtos C_{2+} em comparação às nanopartículas de Cu sem forma definida, possivelmente pelo aumento da exposição de facetas (100) na superfície quando se tem uma geometria cúbica (KIM et al., 2017; MERINO-GARCIA et al., 2019b). Em um estudo comparativo entre diferentes monocristais de cobre aplicados à $RRCO_2$, mostrou-se que o Cu (100) forma principalmente C_2H_4 e uma menor quantidade de CH_4 , enquanto o Cu (110) e Cu (111) formam preferencialmente CH_4 e pequenas quantidades de C_2H_4 (TAKAHASHI et al., 2002). Com base nessas discussões, diferentes fatores como a carga de nanopartículas no

papel de carbono ($1 \text{ mg}_{\text{nanopartículas}} \text{ cm}^{-2}$) e a forma das nanopartículas podem ter influenciado o desempenho catalítico dos materiais investigados aqui, desfavorecendo a formação dos compostos C_{2+} .

Além dos fatores mencionados acima, Jeon et al. (2019) destacou a importância de ter se ter acesso a informações detalhadas sobre o estado de oxidação e a interação entre as diferentes espécies atômicas em nanopartículas bimetálicas aplicadas à RRCO_2 , sob condições reacionais, para compreender o desempenho catalítico apresentado por elas. Os autores realizaram um estudo com nanopartículas bimetálicas de cobre e zinco, suportadas em carbono e aplicadas à RRCO_2 . Eles mostraram que, sob as condições reacionais investigadas, o Zn se reduziu e houve formação de uma liga de CuZn (latão). Como consequência da formação dessa liga, o Cu perdeu a sua habilidade de hidrogenar o CO^* . Os autores apontaram ainda que, embora alguns trabalhos apresentem a formação de compostos C_{2+} a partir da RRCO_2 , aplicando-se materiais à base de cobre e zinco, é de fundamental importância avaliar se o sistema de trabalho envolve Cu/ZnO, CuO_x/ZnO ou a liga CuZn para entender a distribuição dos produtos. Ao aplicar o material na forma Cu/ZnO, CuO_x/ZnO produtos C_{2+} , como etanol e etileno, podem ser obtidos (KEERTHIGA; CHETTY, 2017; REN; ANG; YEO, 2016). Já quando se trabalha com a liga CuZn, observa-se a formação de CO e H_2 (JEON et al., 2019). Anteriormente aos ensaios de RRCO_2 realizados no presente trabalho, foi feito o pré-tratamento dos materiais em 75 ciclos, aplicando-se potenciais entre -0,6 V a -1,4 V (vs ERH), a uma taxa de varredura de 50 mV s^{-1} , em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KHCO}_3$ saturada com CO_2 (pH = 6,8). Nesse processo tanto o CuO quanto o ZnO se reduzem a Cu^0 e Zn^0 , respectivamente, e pode ser que tenha ocorrido a formação de liga CuZn nesse processo ou durante a RRCO_2 , desfavorecendo a síntese de compostos C_{2+} .

A análise dos produtos gasosos das reações de redução do CO_2 , aplicando-se a superfície lisa de cobre policristalino ($\text{Cu}_{\text{folha, policristalino}}$), bem como as nanopartículas de Cu, $\text{Cu}_{75}/\text{Zn}_{25}$ e $\text{Cu}_{50}/\text{Zn}_{50}$ ancoradas em papel carbono, foi realizada por cromatografia em fase gasosa. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 44.

Tabela 44 – Eficiências faradaicas (%) dos produtos gasosos gerados na RRCO₂ sobre o eletrodo de Cu (Cu_{folha,policristalino}) e sobre nanopartículas de Cu, Cu₇₅/Zn₂₅, Cu₅₀/Zn₅₀ ancoradas em papel de carbono, em solução 0,1 mol L⁻¹ de KHCO₃ saturada com CO₂ (pH = 6,8) a diferentes potenciais.

<i>Material</i>	<i>E (V) vs ERH</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>CH₄</i>	<i>C₂H₄</i>
Cu_{folha, policristalino}	-0,90	66,11	9,40	0	2,23
	-1,00	46,12	6,14	24,70	8,82
	-1,10	51,72	2,12	29,71	9,61
Cu	-0,90	68,38	14,07	0	4,31
	-1,00	71,02	11,33	0	9,24
	-1,05	76,28	9,00	0	13,66
	-1,10	81,77	8,68	0	12,32
Cu₇₅/Zn₂₅	-0,90	78,83	19,99	0	0
	-1,00	84,17	14,45	0	0
	-1,05	91,82	10,65	0	0
	-1,10	89,51	9,28	0	0,23
Cu₅₀/Zn₅₀	-0,90	84,74	18,12	0	0,04
	-1,00	76,10	24,03	0	0,64
	-1,05	72,53	33,68	0	0,24
	-1,10	46,71	55,65	2,77	2,41

Fonte: (Arquivo pessoal)

De acordo com os dados da Tabela 44, com a diminuição do potencial (de -0,9 V a -1,10 V) as eficiências faradaicas relativas à formação de CO e C₂H₄ diminuem e aumentam, respectivamente, tanto para a superfície lisa de cobre (Cu_{folha, policristalino}) quanto para as nanopartículas de cobre ancoradas em papel de carbono. A formação de CH₄ não foi observada nas nanopartículas de Cu e a eficiência faradaica à formação de H₂, devido à reação de evolução de H₂, foi mais significativa para as nanopartículas de Cu que para o Cu_{folha, policristalino}. Para os materiais de Cu/Zn, os principais produtos obtidos foram H₂ e CO e uma tendência clara pode ser observada: aumentando-se o teor de Zn no material bimetalico, a produção de CO na RRCO₂ é intensificada, conforme esperado. Entretanto, é provável que o CO formado se ligue fracamente à superfície do catalisador e se desorva como produto antes de ser transferido aos sítios de cobre e reduzido a produtos C₂₊. De acordo com estudos anteriores, a força de ligação do CO* na superfície catalítica é determinante para a formação do dímero de CO, considerado um intermediário chave à síntese dos compostos C₂₊ (KORTLEVER et al., 2015b; ZHUANG et al., 2018).

4.4.3. Similaridades e discrepâncias entre as reações de hidrogenação do CO₂ e redução eletroquímica do CO₂

As nanopartículas de Cu, Zn, Cu₅₀/Zn₅₀, Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅ investigadas nesta etapa do trabalho, em que se avaliou os respectivos desempenhos na reação de redução eletroquímica do CO₂, foram anteriormente aplicadas à reação de hidrogenação do CO₂ (Capítulo 2). Diante dos resultados obtidos, podem ser pontuadas algumas similaridades e discrepâncias entre esses sistemas.

A formação do grupamento característico dos álcoois (-OH) foi observada ao aplicar o material de Cu puro tanto na reação de hidrogenação de CO₂ quanto na RRCO₂. Na hidrogenação de CO₂ em fase gasosa, quando se compara os resultados de Cu puro e Cu/Zn, observa-se que a formação da hidroxila foi otimizada no Cu₅₀/Zn₅₀. Ou seja, a síntese de metanol foi favorecida ao aplicar o Cu₅₀/Zn₅₀ e, ainda mais, nos materiais promovidos com diferentes óxidos, que modularam as propriedades físico-químicas do Cu₅₀/Zn₅₀ (Cu₅₀/Zn₄₅/Al₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Cr₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Ga₅, Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e Cu₅₀/Zn₄₅/Zr₅). Em contrapartida, no sistema eletrocatalítico, os materiais à base de Cu/Zn foram pouco seletivos à formação do grupamento -OH nos produtos reacionais e apresentaram maior eficiência faradaica à formação de CO, especialmente quando se aumentou o teor de Zn no material. Nas condições de pré-tratamento empregadas no sistema em fase gasosa verificou-se pelas caracterizações realizadas, após a redução com H₂ à 300 °C, a presença de espécies Cu⁰ e ZnO. Já no sistema eletrocatalítico, realiza-se o pré-tratamento dos materiais em 75 ciclos, aplicando-se potenciais entre -0,6 V a -1,4 V vs ERH, e, ainda, a RRCO₂ foi avaliada em potenciais abaixo de -0,9 V (vs ERH), condições em que se tem tanto o cobre quanto o zinco em fase metálica (Cu⁰ e Zn⁰). De acordo com o que foi reportado no trabalho de Jeon et al. (2019) e discutido na seção anterior, o estado de oxidação do zinco no material de Cu/Zn impacta na produção de álcoois e, conseqüentemente, na distribuição dos produtos. Portanto, é possível que os distintos estados de oxidação das espécies de Zn dos catalisadores aplicados à reação em fase gasosa e em fase líquida possa ter contribuído para a diferença acentuada nos desempenhos dos materiais à base de Cu e Zn à formação de álcoois.

Em termos da formação da ligação -C-C- observou-se que as nanopartículas de Cu foram ativas à produção de C₂H₄ e CH₃CH₂OH no sistema eletrocatalítico, mas não foram identificados compostos C₂₊ quando elas foram aplicadas à hidrogenação de CO₂. Algumas diferenças importantes a serem destacadas entre a redução eletroquímica de CO₂ e a hidrogenação catalítica de CO₂ em fase gasosa são: (i) a fonte de hidrogênio e (ii) a

presença de íons. Na redução eletroquímica de CO_2 , a fonte de hidrogênio é a água, que se encontra em uma concentração muito superior em relação à concentração de CO_2 . Dessa forma, próximo à superfície do material catalítico há uma elevada quantidade de água, além de íons, que compõem a solução eletrolítica, de CO_2 dissolvido e de íons hidrogênio, formados *in situ* pela dissociação e oxidação da água. Em contrapartida, no sistema catalítico heterogêneo em fase gasosa, em que a fonte de hidrogênio é o H_2 gasoso, próximo à superfície catalítica, tem-se um ambiente concentrado em CO_2 , moléculas de H_2 e átomos de hidrogênio, formados *in situ* pela adsorção dissociativa do H_2 . Não há íons na interface sólido/gás. A água e os íons, presentes na redução eletroquímica de CO_2 , podem impactar na estabilização das moléculas de CO_2 e/ou dos intermediários de reação e, conseqüentemente, na formação dos produtos reacionais. Em fase gasosa, mostrou-se aqui que outras estratégias podem ser aplicadas à propagação da cadeia carbônica de produtos hidrogenação de CO_2 , como a mistura física de materiais de Cu e de Fe ou a sobreposição de leitos desses materiais.

4.5. Conclusões parciais

A partir do estudo realizado com os catalisadores à base de Cu e Zn aplicados à RRCO_2 , conclui-se que:

- Pela caracterização eletroquímica dos materiais em meio alcalino, via voltametria cíclica, obtiveram-se diferentes perfis através dos quais foi possível verificar as características superficiais dos eletrodos de trabalho (nanopartículas ancoradas em papel de carbono). Essa foi uma ferramenta valiosa, utilizada antes dos ensaios de RRCO_2 , de modo a assegurar condições similares de trabalho em experimentos distintos.
- A determinação da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) forneceu informações importantes, que foram relacionadas com a área eletroquimicamente ativa dos materiais. Nos materiais de Cu/Zn ou de Cu/Zn/X (X = Al, Cr, Ga, Nb ou Zr) verificou-se um aumento significativo da C_{dl} se comparado ao valor obtido para o Cu puro. Esses resultados são condizentes com as áreas específicas, determinadas pelo método BET, obtidas para os catalisadores na forma de pó.
- Avaliando-se os resultados obtidos por voltametria linear, em um meio saturado com CO_2 ou Ar, concluiu-se que todos os materiais investigados foram mais ativos à RRCO_2 do que à reação de evolução de hidrogênio.

- As nanopartículas de Cu foram mais seletivas à produção de compostos C_{2+} , tais como etanol e etileno, se comparadas ao eletrodo de cobre (Cu_{folha} , policristalino). Dessa forma, o uso de nanopartículas em vez de superfícies lisas pode ser uma boa estratégia para melhorar o desempenho do cobre na $RRCO_2$ à produção de produtos C_{2+} . Para os materiais à base de Cu/Zn, os principais produtos obtidos foram H_2 e CO. Uma tendência clara foi observada para esses materiais: aumentando-se o teor de Zn no eletrodo bimetalico, a produção de CO na $RRCO_2$ foi intensificada. A formação de compostos C_{2+} , entretanto, não foi observada.
- Pela comparação dos resultados da reação de hidrogenação de CO_2 e da $RRCO_2$, verificou-se que tanto o estado de oxidação do zinco quanto a fonte de H_2 e a presença de íons no sistema eletrocatalítico são fatores que podem ser correlacionados às diferenças encontradas na distribuição dos produtos obtidos nos dois ambientes reacionais.

CAPÍTULO 5. *Conclusões*

Os resultados dos materiais de Cu/Zn, obtidos na primeira etapa do presente trabalho, mostraram claramente que, em processos bifuncionais envolvendo sítios ativos constituídos por partículas metálicas de cobre e de óxido de zinco, como é o caso da síntese de metanol a partir do CO₂ e H₂, a exposição de uma maior área de cobre devido a menores tamanhos de partículas e o aumento da interface entre o Cu e o ZnO, resultante da distribuição homogênea dos elementos no material, promovem a formação do produto de interesse. Concluiu-se que o teor, a forma de incorporação e a natureza química dos promotores têm forte influência nas propriedades dos materiais à base de Cu/Zn investigados e, conseqüentemente, nos seus respectivos desempenhos, em termos de atividade e seletividade aos produtos, na reação de hidrogenação de CO₂. Nesse sentido, o Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅, preparado por co-precipitação, foi o catalisador que resultou na maior produtividade a metanol. Pelas evidências espectroscópicas, obtidas por DRIFTS *in situ*, verificou-se que, neste material, a síntese de CH₃OH ocorre pelas duas vias (“rota RWGS + hidro CO” e “rota do formiato”). Os resultados dos ensaios de adsorção de CO mostraram que o CO adsorvido sobre Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ é estável, o que ajudou a compreender, em parte, por que esse material foi mais seletivo à formação de metanol frente a CO.

A investigação do Fe-Cu-Al-K como catalisador na reação de hidrogenação de CO₂ mostrou que esse material apresenta um bom desempenho à propagação da cadeia carbônica. Concluiu-se que o pré-tratamento de redução à 300 °C leva à menor sinterização das partículas se comparado àquele realizado à 520 °C, o que explica o fato dos resultados catalíticos do material reduzido na menor temperatura terem sido melhores em termos de atividade e seletividade aos hidrocarbonetos C₂₊. As maiores temperaturas reacionais investigadas também favoreceram a propagação da cadeia carbônica aumentando a seletividade aos hidrocarbonetos C₂₊.

Após investigar os materiais à base de Cu e Fe individualmente, em uma segunda etapa deste trabalho, realizou-se a combinação, por mistura física, do Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e do Fe-Cu-Al-K. As misturas foram aplicadas à reação de hidrogenação de CO₂. Concluiu-se que o procedimento estatístico de otimização quimiométrica adotado foi uma ferramenta valiosa para indicar, dentre as variáveis investigadas, as condições mais favoráveis à obtenção dos C₂₊OH. Através do ponto ótimo, predito pelo modelo de regressão, à 300 °C, 3,5 MPa, aplicando-se a mistura física contendo 50%*m* CuO/ZnO/Nb₂O₅ +

50% m Fe-Cu-Al-K, atingiu-se uma produtividade de $0,94 \text{ mmol}_{\text{C}_2+\text{OH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Avaliou-se também a sobreposição dos leitos dos materiais e, embora os resultados, em termos de seletividade aos C_2+OH , tenham sido inferiores àqueles evidenciados para a mistura física, concluiu-se que a formação dos C_2+OH , a partir de CO_2 e H_2 , ocorre passo-a-passo e que há uma complementação das funções dos materiais $\text{CuO/ZnO/Nb}_2\text{O}_5$ e Fe-Cu-Al-K, ainda que não exista uma interface entre os sítios ativos para a formação do grupamento -OH e a propagação da cadeia carbônica. Partindo-se do CO como reagente, observou-se que a síntese de álcoois superiores é favorecida, o que é uma evidência de que ele é um intermediário à formação dos C_2+OH a partir de CO_2 e H_2 . Nos estudos por DRIFTS *in situ* da mistura 50% m $\text{CuO/ZnO/Nb}_2\text{O}_5$ + 50% m Fe-Cu-Al-K sob condições reacionais, foi possível verificar a formação de intermediários-chave à síntese de etanol, como o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^*$. Estes dados confirmam que há sinergia entre os dois materiais componentes da mistura física e que suas funções catalíticas se complementam, resultando na formação de C_2+OH quando se emprega CO_2 e H_2 como reagentes.

De um modo geral, pelas investigações que contemplam a reação de hidrogenação de CO_2 realizadas no presente trabalho e diante das diferentes estratégias que vem sendo relatadas na literatura, mostrou-se que a abordagem da combinação de materiais com funções complementares parece ser interessante à obtenção dos álcoois C_2+ . Entretanto, ainda há muito a ser explorado, a nível fundamental, para compreender o mecanismo reacional. Embora alguns intermediários tenham sido identificados, investigações sob condições reacionais por técnicas *in situ* e *operando* devem ser encorajadas. Além disso, é de suma importância avaliar o efeito de outras variáveis de processo no sistema reacional, tais como: a razão de alimentação CO_2/H_2 , a velocidade espacial, a estabilidade do material catalítico. Destaca-se ainda que um passo adiante, envolvendo estudos em escala piloto, também são importantes visando, principalmente, aplicações industriais.

Nos estudos realizados com os materiais à base de cobre, aplicados à RRCO_2 , as nanopartículas de Cu foram mais seletivas à produção de C_2+ , tais como etanol e etileno, se comparadas ao eletrodo liso de cobre (Cu_{folha} , policristalino). Concluiu-se, portanto, que o uso de nanopartículas de cobre, frente ao uso de superfícies lisas, parece ser uma estratégia interessante à obtenção de compostos de cadeia longa. As partículas de Cu/Zu promoveram a formação de CO em detrimento de compostos C_2+ . A otimização da produção de compostos C_2+ nesses materiais, a exemplo do que foi observado na reação em fase gasosa, continua sendo um desafio. Nesse sentido, verificou-se a necessidade de ajuste de algumas das propriedades do sistema, como tamanho e forma das partículas,

natureza do suporte, etc., e de investigações complementares, incluindo a aplicação de técnicas *in situ* e *operando* para caracterizar o catalisador sob condições reacionais, a fim de compreender com mais profundidade a influência de variáveis nas propriedades do material, que sejam favoráveis à síntese de C_{2+} na $RRCO_2$. Desse modo pode-se determinar as características da superfície em operação e obter parâmetros úteis à compreensão do mecanismo da reação em estudo.

Finalmente, confrontando-se os resultados da hidrogenação de CO_2 e da $RRCO_2$ nos materiais à base de Cu e Cu/Zn, concluiu-se que o ambiente reacional influencia significativamente a distribuição de produtos da reação. As diferenças podem estar associadas tanto ao estado de oxidação do zinco no material quanto à fonte de H_2 e à presença de íons no sistema eletrocatalítico. Considerando-se os resultados reportados neste trabalho, seria interessante a realização de experimentos sistemáticos a fim de avaliar a formação de um determinado composto em condições reacionais mais similares possíveis, como por exemplo utilizando-se água ao invés de H_2 no sistema em fase gasosa, aplicando-se os íons presentes no sistema eletrocatalítico como aditivos aos catalisadores aplicados à hidrogenação de CO_2 .

CAPÍTULO 6. *Perspectivas para trabalhos futuros*

Considerando-se os desafios que ainda existem em relação à conversão catalítica de CO₂ a compostos C₂₊ e o que é necessário para superá-los, abaixo destacam-se algumas estratégias que podem ser empregadas em investigações futuras:

- Síntese do material Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ por co-precipitação na presença do surfactante CTAB (brometo de cetil trimetil amônio), com o intuito de ampliar ainda mais a área específica desse material;
- Avaliação de diferentes condições de pré-tratamento do material de Fe-Cu-Al-K a fim de promover a carbetação do ferro e estudo do impacto das condições de pré-tratamento na distribuição dos produtos da reação de hidrogenação de CO₂, incluindo análises por DRIFTS;
- Síntese, por co-precipitação, de materiais que contenham simultaneamente os elementos Fe, Cu, Al, K, Zn e Nb, a fim de investigar a complementação de funções de distintos elementos (em um mesmo material) à obtenção de C₂₊OH a partir do CO₂ e H₂;
- Realização de testes de estabilidade de longa duração com os materiais contendo Fe, aplicados no presente trabalho na reação de hidrogenação de CO₂, e caracterização posterior, a fim de investigar a formação de espécies de carbetos de ferro;
- Avaliação do efeito de outras variáveis de processo no sistema reacional contendo a mistura física dos materiais Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e Fe-Cu-Al-K, tais como: a razão de alimentação CO₂/H₂, a velocidade espacial, e investigar a estabilidade do material catalítico;
- Estudo do efeito da água e do CO na corrente de alimentação contendo CO₂ e H₂. Embora a água no ambiente reacional possa induzir à aglomeração das nanopartículas e levar à desativação, alguns trabalhos prévios indicam que ela pode melhorar a atividade e a seletividade a metanol, podendo também impactar positivamente na síntese dos álcoois superiores. A presença de CO, por sua vez, pode facilitar/acelerar a formação de carbetos de ferro, otimizando a propagação da cadeia carbônica;
- Investigação de suportes, alternativos ao papel de carbono, para ancorar nanopartículas de Cu e Cu/Zn aplicadas à RRCO₂ e estudo envolvendo tamanho, forma e variadas cargas das nanopartículas no suporte, fim de compreender o impacto destas variáveis no desempenho catalítico do material à formação de compostos C₂₊;

- Caracterização por técnicas *in situ* e *operando* de catalisadores de Cu/Zn sob condições reacionais na RRCO₂, a fim de determinar as características da superfície ativa em operação e relacioná-las ao desempenho catalítico, além de obter parâmetros úteis à compreensão do mecanismo da reação em estudo.

CAPÍTULO 7. Referências bibliográficas

ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 26 jul. 2017.

AMOYAL, M. et al. Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 29–39, 2017.

ARENA, F. et al. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO₂ catalysts in the CO₂ hydrogenation to CH₃OH. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 1, p. 16–23, 2008.

ASHOK, J.; ANG, M. L.; KAWI, S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. **Catalysis Today**, v. 281, p. 304–311, 2017.

BAHRUJI, H. et al. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 133–146, 2016.

BAI, S. et al. Highly active and selective hydrogenation of CO₂ to ethanol by ordered Pd–Cu nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 20, p. 6827–6830, 2017.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BERNAL, M. et al. CO₂ electroreduction on copper-cobalt nanoparticles: Size and composition effect. **Nano Energy**, v. 53, p. 27–36, 2018.

BERNDT, H.; BRIEHN, V.; EVERT, S. Reliability of pulse-chromatographic nitrous oxide titrations of the copper surface area on Cu-ZnO-MeOx catalysts in connection with the characterization of their thermostability. **Applied Catalysis A: General**, v. 86, n. 2, p. 65–69, 1992.

BESSELMANN, S. et al. Temperature-programmed reduction and oxidation experiments with V₂O₅/TiO₂ catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 21, p. 4633–4638, 2001.

BIRDJA, Y. Y. et al. Advances and challenges in understanding the electrocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels. **Nature Energy**, v. 4, n. 9, p. 732–745, 2019.

BONURA, G. et al. The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO₂ hydrogenation reaction to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 152, p. 152–161, 2014.

BOZ, I.; SAHIBZADA, M.; METCALFE, I. S. Kinetics of the higher alcohol synthesis over a K-promoted CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 33, n. 9, p. 2021–2028, 1994.

BRADLEY, M. J. et al. The Effect of Copper Addition on the Activity and Stability of Iron-Based CO₂ Hydrogenation Catalysts. **Molecules**, v. 22, n. 9, p. 1579, 2017.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American chemical society**, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

- BUKHTIYAROVA, M. et al. Methanol Synthesis from Industrial CO₂ Sources: A Contribution to Chemical Energy Conversion. **Catalysis Letters**, p. 1–12, 2017.
- BUSHUYEV, O. S. et al. What Should We Make with CO₂ and How Can We Make It? **Joule**, v. 2, n. 5, p. 825–832, 2018.
- CAI, W. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods. **Catalysis Today**, v. 242, p. 193–199, 2015.
- CALLE-VALLEJO, F.; KOPER, M. T. M. Theoretical Considerations on the Electroreduction of CO to C₂ Species on Cu(100) Electrodes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 28, p. 7282–7285, 8 jul. 2013.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **Catalysis Today**, v. 148, n. 3, p. 191–205, 2009.
- CHAE, H. J. et al. Catalytic technologies for CO hydrogenation for the production of light hydrocarbons and middle distillates. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 99, 2020.
- CHARY, K. V. R. et al. Characterization and catalytic functionalities of copper oxide catalysts supported on zirconia. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, n. 3, p. 543–550, 2007.
- CHEN, H. B. et al. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Applied Surface Science**, v. 147, n. 1, p. 85–93, 1999.
- CHEN, K. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaOx interfaces. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 251, p. 119–129, 2019.
- CHOI, P. H. et al. Hydrogenation of carbon dioxide over alumina supported Fe-K catalysts. **Catalysis Letters**, v. 40, n. 1–2, p. 115–118, 1996.
- CHU, Z. et al. Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from syngas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 366, p. 48–53, 2013.
- CRUZ, A. R. M. et al. New insights about the effect of the synthesis method on the CuO/CeO₂ redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications. **Journal of environmental management**, v. 242, p. 272–278, 2019.
- DA SILVA, A. H. M. et al. Electrocatalytic CO₂ reduction to C₂+ products on Cu and Cu_xZn_y electrodes: Effects of chemical composition and surface morphology. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 880, p. 114750, 2021.
- DA SILVA, D. G. et al. Influência da ordem de adição da fase ativa no desempenho de materiais do tipo CuO-Fe₂O₃/ZrO₂ na redução do óxido nítrico por monóxido de carbono. **Revista Científica do Departamento de Química e Exatas**, v. 3, n. 1, p. 1–11, 2012.
- DAI, L. et al. Ultrastable atomic copper nanosheets for selective electrochemical reduction of carbon dioxide. **Science advances**, v. 3, n. 9, p. e1701069, 2017.
- DAI, Y. et al. Enhanced activity and stability of Ni/La₂O₂CO₃ catalyst for CO₂ methanation by metal-carbonate interaction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 277, p. 119271, 2020.

- DANDEKAR, A. et al. Determination of the dispersion and surface oxidation states of supported Cu catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 372, n. 2, p. 74–85, 1998.
- DE JONG, K. P. **Synthesis of solid catalysts**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2009.
- DE SMIT, E. et al. The role of Cu on the reduction behavior and surface properties of Fe-based Fischer–Tropsch catalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 3, p. 667–680, 2010.
- DEWULF, D. W.; JIN, T.; BARD, A. J. Electrochemical and surface studies of carbon dioxide reduction to methane and ethylene at copper electrodes in aqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 136, n. 6, p. 1686–1691, 1989.
- DIN, I. U. et al. Carbon nanofibers based copper/zirconia catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol: Effect of copper concentration. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 619–629, 2018.
- DONG, X. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/Zn/Al/Zr catalysts prepared by liquid reduction. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 38, n. 4, p. 717–725, 2017.
- DUBÉ, P.; BRISARD, G. M. Influence of adsorption processes on the CO₂ electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 582, n. 1, p. 230–240, 2005.
- ERTL, G.; KNÄ, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalysts**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008.
- FENG, Y. et al. Laser-Prepared CuZn Alloy Catalyst for Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to Ethylene. **Langmuir**, v. 34, n. 45, p. 13544–13549, 13 nov. 2018.
- FERRETTI, M.; TIRELLO, R. A. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, n. 7, p. 74–98, 2009.
- FIGUEIREDO, R. T.; ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. Influence of the preparation methods and redox properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts for the water gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 318, n. 1, p. 15–20, 2010.
- FUJIWARA, M. et al. CO₂ hydrogenation for C₂+ hydrocarbon synthesis over composite catalyst using surface modified HB zeolite. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 37–43, 2015.
- GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221–257, mar. 2014.
- GARZA, A. J.; BELL, A. T.; HEAD-GORDON, M. Mechanism of CO₂ Reduction at Copper Surfaces: Pathways to C₂ Products. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 2, p. 1490–1499, 2 fev. 2018.
- GERVASINI, A.; BENNICI, S. Dispersion and surface states of copper catalysts by temperature-programmed-reduction of oxidized surfaces (s-TPR). **Applied Catalysis A: General**, v. 281, n. 1–2, p. 199–205, 2005.
- GOGATE, M. R.; DAVIS, R. J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh–Fe catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 10, p. 901–906, 2010.
- GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. **Mechanism of methanol synthesis on Cu through CO₂ and CO hydrogenation**. **ACS Catal** 1 (4): 365–384, 2011.

- GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption surface area and porosity. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 114, n. 11, p. 279C-279C, 1967.
- GUIL-LÓPEZ, R. et al. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. **Materials**, v. 12, n. 23, p. 3902, 2019.
- GUO, H. et al. Roles Investigation of Promoters in K/Cu--Zn Catalyst and Higher Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Novel Two-Stage Bed Catalyst Combination System. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 620–630, 2015.
- GUPTA, M.; SMITH, M. L.; SPIVEY, J. J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts. **Acs Catalysis**, v. 1, n. 6, p. 641–656, 2011.
- HARA, K.; KUDO, A.; SAKATA, T. Electrochemical reduction of carbon dioxide under high pressure on various electrodes in an aqueous electrolyte. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 391, n. 1–2, p. 141–147, 1995.
- HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. **Catalysis, Structure & Reactivity**, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.
- HE, X. CO₂ Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. **International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering**, v. 5, n. 6, p. 145, 2017.
- HERBURGER, A. et al. Infrared Spectroscopy of Size-Selected Hydrated Carbon Dioxide Radical Anions CO₂·⁻(H₂O)_n (n= 2–61) in the C–O Stretch Region. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 25, n. 43, p. 10165, 2019.
- HINRICHSSEN, O.; GENGER, T.; MUHLER, M. Chemisorption of N₂O and H₂ for the Surface Determination of Copper Catalysts. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, v. 23, n. 11, p. 956–959, 2000.
- HORI, Y. et al. Production of methane and ethylene in electrochemical reduction of carbon dioxide at copper electrode in aqueous hydrogencarbonate solution. **Chemistry Letters**, v. 15, n. 6, p. 897–898, 1986.
- HORNÉS, A. et al. CO-TPR-DRIFTS-MS in situ study of CuO/Ce_{1-x}Tb_xO_{2-y} (x=0, 0.2 and 0.5) catalysts: Support effects on redox properties and CO oxidation catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 268, n. 2, p. 367–375, dez. 2009.
- HUANG, C. et al. Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Study of Synergistic Effect on Adsorption Properties of CO₂ and H₂ in CuO/ZnO/ZrO₂ System. **Catalysts**, v. 5, n. 4, p. 1846–1861, 2015.
- HUANG, J. et al. Structural Sensitivities in Bimetallic Catalysts for Electrochemical CO₂ Reduction Revealed by Ag–Cu Nanodimers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 6, p. 2490–2499, 13 fev. 2019.
- INOUE, T.; IIZUKA, T.; TANABE, K. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure. **Applied catalysis**, v. 46, n. 1, p. 1–9, 1989.
- INUI, T. et al. Highly effective synthesis of ethanol by CO₂-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1, p. 395–406, 1999.
- INUI, T.; YAMAMOTO, T. Effective synthesis of ethanol from CO₂ on polyfunctional

- composite catalysts. **Catalysis today**, v. 45, n. 1, p. 209–214, 1998.
- JADHAV, S. G. et al. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 11, p. 2557–2567, 2014.
- JEON, H. S. et al. Operando insight into the correlation between the structure and composition of CuZn nanoparticles and their selectivity for the electrochemical CO₂ reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 50, p. 19879–19887, 2019.
- JINGFA, D. et al. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂+ H₂: comparison of various preparation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, n. 1–2, p. 75–85, 1996.
- JOUNY, M.; LUC, W.; JIAO, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 6, p. 2165–2177, 14 fev. 2018.
- JOVIĆ, V. D.; JOVIĆ, B. M. EIS and differential capacitance measurements onto single crystal faces in different solutions: Part II: Cu(111) and Cu(100) in 0.1 M NaOH. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 541, p. 13–21, 2003.
- KANGVANSURA, P. et al. Product distribution of CO₂ hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes. **Catalysis Today**, v. 275, p. 59–65, 2016.
- KATTEL, S. et al. Optimizing binding energies of key intermediates for CO₂ hydrogenation to methanol over oxide-supported copper. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, n. 38, p. 12440–12450, 2016.
- KEERTHIGA, G.; CHETTY, R. Electrochemical reduction of carbon dioxide on zinc-modified copper electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 164, n. 4, p. H164, 2017.
- KIM, D. et al. Copper nanoparticle ensembles for selective electroreduction of CO₂ to C₂–C₃ products. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 40, p. 10560–10565, 2017.
- KONDRATENKO, E. V 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, p. 3112–3135, 2013.
- KORTLEVER, R. et al. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 1843–1849, 2013.
- KORTLEVER, R. et al. Electrochemical CO₂ Reduction to Formic Acid at Low Overpotential and with High Faradaic Efficiency on Carbon-Supported Bimetallic Pd–Pt Nanoparticles. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 3916–3923, 2 jul. 2015a.
- KORTLEVER, R. et al. Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 20, p. 4073–4082, 15 out. 2015b.
- KUHL, K. P. et al. New insights into the electrochemical reduction of carbon dioxide on metallic copper surfaces. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 5, p. 7050–7059, 2012.

- LAMY, C. et al. Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC). **Journal of Power Sources**, v. 105, n. 2, p. 283–296, 2002.
- LANDAU, M. V; VIDRUK, R.; HERSKOWITZ, M. Sustainable production of green feed from carbon dioxide and hydrogen. **ChemSusChem**, v. 7, n. 3, p. 785–794, 2014.
- LEE, M.-Y. et al. Current achievements and the future direction of electrochemical CO₂ reduction: A short review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 50, n. 8, p. 769–815, 2020.
- LEI, H.; HOU, Z.; XIE, J. Hydrogenation of CO₂ to CH₃OH over CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared via a solvent-free routine. **Fuel**, v. 164, p. 191–198, 2016.
- LI, C. W.; CISTON, J.; KANAN, M. W. Electroreduction of carbon monoxide to liquid fuel on oxide-derived nanocrystalline copper. **Nature**, v. 508, p. 504, 9 abr. 2014.
- LI, H. et al. Bond-Making and Breaking between Carbon, Nitrogen, and Oxygen in Electrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 44, p. 15694–15701, 5 nov. 2014a.
- LI, S. et al. Effects of Zn, Cu, and K promoters on the structure and on the reduction, carburization, and catalytic behavior of iron-based Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Catalysis Letters**, v. 77, n. 4, p. 197–205, 2001.
- LI, S. et al. Promoted iron-based catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis: design, synthesis, site densities, and catalytic properties. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 202–217, 2002.
- LI, S. et al. Effect of iron promoter on structure and performance of K/Cu–Zn catalyst for higher alcohols synthesis from CO₂ hydrogenation. **Catalysis letters**, v. 143, n. 4, p. 345–355, 2013.
- LI, S.; GUO, L.; ISHIHARA, T. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. **Catalysis Today**, v. 339, p. 352–361, 2020.
- LI, W. et al. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation—A thermodynamic study. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 6, n. 14, p. 34–39, 2014b.
- LI, W. et al. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. **RSC Advances**, v. 8, n. 14, p. 7651–7669, 2018.
- LIN, T. et al. Direct production of higher oxygenates by syngas conversion over a multifunctional catalyst. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 14, p. 4627–4631, 2019.
- LIU, J. et al. Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO₂ catalysts used for the CO₂+H₂ to methanol reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, n. 1–2, p. 113–119, 2001.
- LIU, J. et al. Selective CO₂ hydrogenation to hydrocarbons on Cu-promoted Fe-based catalysts: dependence on Cu–Fe interaction. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 8, p. 10182–10190, 2018.
- LIU, S. et al. Synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over Mo–Co–K sulfide-based catalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 76, p. 18–26, 2017.
- LIU, X.-M. et al. Recent advances in catalysts for methanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 25, p. 6518–

6530, 2003.

LIU, Y. et al. **Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide: Fundamentals and Technologies**. [s.l: s.n.].

LOIUDICE, A. et al. Tailoring copper nanocrystals towards C₂ products in electrochemical CO₂ reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 19, p. 5789–5792, 2016.

LONIS, F.; TOLA, V.; CAU, G. Assessment of integrated energy systems for the production and use of renewable methanol by water electrolysis and CO₂ hydrogenation. **Fuel**, v. 285, p. 119160, 2021.

LOPES, O. F. et al. Niobium oxides: an overview of the synthesis of Nb₂O₅ and its application in heterogeneous photocatalysis. **Química nova**, v. 38, n. 1, p. 106–117, 2015.

LU, Q.; JIAO, F. Electrochemical CO₂ reduction: electrocatalyst, reaction mechanism, and process engineering. **Nano Energy**, v. 29, p. 439–456, 2016.

LUNKENBEIN, T. et al. Formation of a ZnO overlayer in industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts induced by strong metal–support interactions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 15, p. 4544–4548, 2015.

MANTHIRAM, K.; BEBERWYCK, B. J.; ALIVISATOS, A. P. Enhanced electrochemical methanation of carbon dioxide with a dispersible nanoscale copper catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 38, p. 13319–13325, 2014.

MARCOS, F. C. F. et al. Insights into the methanol synthesis mechanism via CO₂ hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts: Effects of surfactant/Cu-Zn-Zr molar ratio. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 41, p. 101215, 2020.

MATTER, P. H.; BRADEN, D. J.; OZKAN, U. S. Steam reforming of methanol to H₂ over nonreduced Zr-containing CuO/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 2, p. 340–351, 2004.

MAZHAR, A. A. et al. **Corrosion Inhibition of Zn-Al-Cu Alloy by 2-Aminothiazole**. [s.l: s.n.]. v. 17

MEDINA, J. C. et al. Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO₂ hydrogenation to methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 7, n. 15, p. 3375–3387, 2017.

MELIÁN-CABRERA, I.; GRANADOS, M. L.; FIERRO, J. L. G. Pd-Modified Cu–Zn Catalysts for Methanol Synthesis from CO₂/H₂ Mixtures: Catalytic Structures and Performance. **Journal of Catalysis**, v. 210, n. 2, p. 285–294, 2002.

MERINO-GARCIA, I. et al. Cu oxide/ZnO-based surfaces for a selective ethylene production from gas-phase CO₂ electroconversion. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, p. 135–142, 2019a.

MERINO-GARCIA, I. et al. Bimetallic Cu-based hollow fibre electrodes for CO₂ electroreduction. **Catalysis Today**, 2019b.

MONTOYA, J. H. et al. Theoretical Insights into a CO Dimerization Mechanism in CO₂ Electroreduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, n. 11, p. 2032–2037, 4 jun. 2015.

- MORALES-GUIO, C. G. et al. Improved CO₂ reduction activity towards C₂+ alcohols on a tandem gold on copper electrocatalyst. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 10, p. 764, 2018.
- MOTA, C. J. A. et al. O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. Produção do Metanol Verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44–59, 2013.
- MOTA, C. J. A. et al. Carbon Dioxide as a Feedstock for the Chemical Industry. Production of Green Methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, 2014.
- MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013.
- NAKAMURA, J.; CHOI, Y.; FUJITANI, T. On the issue of the active site and the role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Topics in catalysis**, v. 22, n. 3–4, p. 277–285, 2003.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. [s.l.] Bookman Editora, 2010.
- NGUYEN, V.-H. et al. Towards artificial photosynthesis: Sustainable hydrogen utilization for photocatalytic reduction of CO₂ to high-value renewable fuels. **Chemical Engineering Journal**, p. 126184, 2020.
- NIE, X. et al. Mechanistic Insight into C–C Coupling over Fe–Cu Bimetallic Catalysts in CO₂ Hydrogenation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 24, p. 13164–13174, 2017.
- NIE, X. et al. Chapter Two - Recent advances in catalytic CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons. In: SONG, C. B. T.-A. IN C. (Ed.). . [s.l.] Academic Press, 2019. v. 65p. 121–233.
- NING, W. et al. The effect of Fe₂O₃ crystal phases on CO₂ hydrogenation. **PloS one**, v. 12, n. 8, 2017.
- NIST. **NIST Livro de Química na Web, SRD 69**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Units=SI&Type=IR-SPEC&Index=0#IR-SPEC>>. Acesso em: 18 maio. 2021.
- NITOPI, S. et al. Progress and perspectives of electrochemical CO₂ reduction on copper in aqueous electrolyte. **Chemical reviews**, v. 119, n. 12, p. 7610–7672, 2019.
- NOAA. **Trends in Atmospheric Carbon Dioxide**. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- NUNES, C. A. et al. Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 11, p. 2003–2010, 2012.
- OCHOA, J. V. et al. In situ DRIFTS-MS study of the anaerobic oxidation of ethanol over spinel mixed oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 23908–23918, 2013.
- P. SCHOUTEN, K. J.; GALLENT, E. P.; KOPER, M. T. M. The electrochemical characterization of copper single-crystal electrodes in alkaline media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 699, p. 6–9, 2013.
- PAN, W. X. et al. Methanol synthesis activity of CuZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 114, n. 2, p. 440–446, 1988.
- PETERSON, A. A. et al. How copper catalyzes the electroreduction of carbon dioxide

- into hydrocarbon fuels. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 9, p. 1311–1315, 2010.
- PHONGAMWONG, T. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂–SiO₂ catalysts: effects of SiO₂ contents. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 692–703, 2017.
- POROSOFF, M. D.; YAN, B.; CHEN, J. G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 1, p. 62–73, 2016.
- PRASAD, P. S. S. et al. Fischer–Tropsch synthesis by carbon dioxide hydrogenation on Fe-based catalysts. **Catalysis surveys from Asia**, v. 12, n. 3, p. 170–183, 2008.
- PROAÑO, L. et al. In-situ DRIFTS study of two-step CO₂ capture and catalytic methanation over Ru, “Na₂O”/Al₂O₃ Dual Functional Material. **Applied Surface Science**, v. 479, p. 25–30, 2019.
- REN, D. et al. Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Ethylene and Ethanol on Copper(I) Oxide Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 5, p. 2814–2821, 1 maio 2015.
- REN, D.; ANG, B. S.-H.; YEO, B. S. Tuning the selectivity of carbon dioxide electroreduction toward ethanol on oxide-derived Cu_xZn catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 12, p. 8239–8247, 2016.
- RESASCO, J.; BELL, A. T. Electrocatalytic CO₂ reduction to fuels: progress and opportunities. **Trends in Chemistry**, 2020.
- RESKE, R. et al. Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO₂ on Cu nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 19, p. 6978–6986, 2014.
- RODEMERCCK, U. et al. Catalyst development for CO₂ hydrogenation to fuels. **ChemCatChem**, v. 5, n. 7, p. 1948–1955, 2013.
- RODRIGUEZ, J. A. et al. Hydrogenation of CO₂ to Methanol: Importance of Metal–Oxide and Metal–Carbide Interfaces in the Activation of CO₂. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 6696–6706, 2015.
- SAEIDI, S. et al. Effect of operating conditions and effectiveness factor on hydrogenation of CO₂ to hydrocarbons. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 54, p. 28586–28602, 2019.
- SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO₂ to value-added products—a review and potential future developments. **Journal of CO₂ utilization**, v. 5, p. 66–81, 2014.
- SAITO, M. et al. Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 311–318, 1996.
- SCHMAL, M. Catálise heterogênea. **Rio de Janeiro: Synergia**, p. 33, 2011.
- SCHOUTEN, K. J. P. et al. A new mechanism for the selectivity to C₁ and C₂ species in the electrochemical reduction of carbon dioxide on copper electrodes. **Chemical Science**, v. 2, n. 10, p. 1902–1909, 2011.
- SCHUMANN, J. et al. Promoting strong metal support interaction: Doping ZnO for

- enhanced activity of Cu/ZnO: M (M= Al, Ga, Mg) catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3260–3270, 2015.
- SEMPUGA, B. C.; YAO, Y. CO₂ hydrogenation from a process synthesis perspective: Setting up process targets. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 20, p. 34–42, 2017.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid state chemistry: an introduction**. [s.l.] CRC press, 2012.
- SONG, T. J. et al. **Towards Higher Rate Electrochemical CO₂ Conversion: From Liquid-Phase to Gas-Phase Systems** Catalysts , 2019.
- SOUSA-AGUIARA, E. F. et al. Química verde: a evolução de um conceito. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1257–1261, 2014.
- STUDT, F. et al. The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. **ChemCatChem**, v. 7, n. 7, p. 1105–1111, 2015.
- TADA, S. et al. Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 351, p. 107–118, 2017.
- TAKAHASHI, I. et al. Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu (S)-[n (111)×(111)] and Cu (S)-[n (110)×(100)] electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 533, n. 1–2, p. 135–143, 2002.
- TAKHT RAVANCHI, M.; SAHEBDELFAR, S. Catalytic conversions of CO₂ to help mitigate climate change: Recent process developments. **Process Safety & Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B**, v. 145, 2021.
- THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
- TILLEY, R. J. D.; TILLEY, R. J. D. **Understanding solids: the science of materials**. [s.l.] Wiley Online Library, 2013.
- TISSERAUD, C. et al. The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 2: Origin of the methanol and CO selectivities explained by experimental studies and a sphere contact quantification model in randomly packed binary mixtures on Cu–ZnO coprecipitate catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 533–544, 2015.
- VARELA, A. S. et al. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Cu for CO₂ Electroreduction in the Presence of Halides. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 4, p. 2136–2144, 1 abr. 2016.
- VASCONCELOS, Y. Gás valorizado. **Revista FAPESP**, v. 176, p. 78–79, 2010.
- VERDAGUER-CASADEVALL, A. et al. Probing the Active Surface Sites for CO Reduction on Oxide-Derived Copper Electrocatalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 31, p. 9808–9811, 12 ago. 2015.
- VISCONTI, C. G. et al. CO₂ hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 200, p. 530–542, 2017.
- VOGT, C. et al. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 2, p. 127–134, 2018.
- WALTON, A. G. **The Formation and Properties of Precipitates. Volume 23 from**

“Chemical Analysis—a Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications” Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York, , 1967.

WANG, G. et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-M_xO_y catalysts (M=Cr, Mo and W). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 8, p. 4197–4207, 2019a.

WANG, J. et al. Synthesis of lower olefins by hydrogenation of carbon dioxide over supported iron catalysts. **Catalysis today**, v. 215, p. 186–193, 2013.

WANG, J. et al. A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. **Science advances**, v. 3, n. 10, p. e1701290, 2017a.

WANG, L. et al. Atmospheric Pressure and Room Temperature Synthesis of Methanol through Plasma-Catalytic Hydrogenation of CO₂. **ACS Catalysis**, v. 8, p. 90–100, 2017b.

WANG, L. et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over cobalt catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 21, p. 6104–6108, 2018a.

WANG, W. et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3703–3727, 2011.

WANG, W. et al. Fe-Cu Bimetallic Catalysts for Selective CO₂ Hydrogenation to Olefin-rich C₂+ Hydrocarbons. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2018b.

WANG, Y. et al. Exploring the ternary interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol. **Nature communications**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2019b.

WITOON, T. et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: Effects of zirconia phases. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 327–336, 2016a.

WITOON, T. et al. Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 21–31, 2016b.

WITOON, T. et al. Tuning of catalytic CO₂ hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts. **Energy Conversion and Management**, v. 118, p. 21–31, jun. 2016c.

WITOON, T. et al. Enhanced activity, selectivity and stability of a CuO-ZnO-ZrO₂ catalyst by adding graphene oxide for CO₂ hydrogenation to methanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, p. 1781–1791, 2018.

XIE, T. et al. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over alumina-supported iron catalyst: Effect of support pore size. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 19, p. 202–208, 2017.

XU, D. et al. Selective C₂+ Alcohol Synthesis from Direct CO₂ Hydrogenation over a Cs-Promoted Cu-Fe-Zn Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 9, p. 5250–5260, 2020a.

XU, D. et al. Advances in Higher Alcohol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Chem**, 2020b.

XU, D. et al. Mechanistic Aspects of the Role of K Promotion on Cu-Fe-Based Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 24, p. 14516–14526, 2020c.

YAN, S.-R. et al. Promotion effect of Fe-Cu catalyst for the hydrogenation of CO₂ and application to slurry reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 194, p. 63–70, 2000.

- YAN, S. et al. Slurry-phase CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over a precipitated Fe-Cu-Al/K catalyst: Investigation of reaction conditions. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 3, p. 357–361, 1999.
- YAN, Y. et al. Recent Advances in Cu-Based Catalysts for Electroreduction of Carbon Dioxide. **Materials Chemistry Frontiers**, 2021.
- YANG, C. et al. Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1, p. 222–227, 2006.
- YANG, C. et al. The interplay between structure and product selectivity of CO₂ hydrogenation. **Angewandte Chemie**, v. 131, n. 33, p. 11364–11369, 2019a.
- YANG, C. et al. Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation. **Chemical science**, v. 10, n. 11, p. 3161–3167, 2019b.
- YANG, Q. et al. Revealing property-performance relationships for efficient CO₂ hydrogenation to higher hydrocarbons over Fe-based catalysts: Statistical analysis of literature data and its experimental validation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 282, p. 119554, 2021.
- YANO, H. et al. Efficient electrochemical conversion of CO₂ to CO, C₂H₄ and CH₄ at a three-phase interface on a Cu net electrode in acidic solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 519, n. 1, p. 93–100, 2002.
- YAO, L. et al. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 372, p. 74–85, 2019.
- ZABIDI, N. A. M.; TASFY, S.; SHAHARUN, M. S. **Effects of Nb promoter on the properties of Cu/ZnO/SBA-15 catalyst and performance in methanol production.** Key Engineering Materials. **Anais...Trans Tech Publ**, 2016
- ZABILSKIY, M. et al. Nanoshaped CuO/CeO₂ materials: effect of the exposed ceria surfaces on catalytic activity in N₂O decomposition reaction. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 9, p. 5357–5365, 2015.
- ZANDER, S. et al. The role of the oxide component in the development of copper composite catalysts for methanol synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 25, p. 6536–6540, 2013.
- ZECCHINA, A.; LAMBERTI, C.; BORDIGA, S. Surface acidity and basicity: General concepts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1, p. 169–177, 1998.
- ZENG, F. et al. Catalysts Design for Higher Alcohols Synthesis by CO₂ Hydrogenation: Trends and Future Perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 120073, 2021.
- ZHANG, L.; ZHANG, Y.; CHEN, S. Effect of promoter SiO₂, TiO₂ or SiO₂-TiO₂ on the performance of CuO-ZnO-Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 415, p. 118–123, 2012.
- ZHANG, S. et al. Direct CO₂ hydrogenation to ethanol over supported Co₂C catalysts: Studies on support effects and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 382, p. 86–96, 2020.
- ZHANG, S. et al. A Short Review of Recent Advances in Direct CO₂ Hydrogenation to Alcohols. **Topics in Catalysis**, p. 1–24, 2021.
- ZHAO, K. et al. Unraveling and optimizing the metal-metal oxide synergistic effect in a highly active Co_x (CoO)_{1-x} catalyst for CO₂ hydrogenation. **Journal of Energy Chemistry**, v. 53, p. 241–250, 2021.

ZHENG, Y. et al. Understanding the Roadmap for Electrochemical Reduction of CO₂ to Multi-Carbon Oxygenates and Hydrocarbons on Copper-Based Catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 19, p. 7646–7659, 15 maio 2019.

ZHONG, J. et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO₂ hydrogenation to methanol. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 5, p. 1385–1413, 2020.

ZHOU, W. et al. Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol, and ethylene by relay catalysis via the intermediate dimethyl ether. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 37, p. 12012–12016, 2018a.

ZHOU, Y. et al. Dopant-induced electron localization drives CO₂ reduction to C₂ hydrocarbons. **Nature Chemistry**, v. 10, n. 9, p. 974–980, 2018b.

ZHUANG, T.-T. et al. **Steering post-C–C coupling selectivity enables high efficiency electroreduction of carbon dioxide to multi-carbon alcohols.** [s.l: s.n.]. v. 1

ZIELIŃSKI, J. et al. Reduction of Fe₂O₃ with hydrogen. **Applied Catalysis A: General**, v. 381, n. 1–2, p. 191–196, 2010.