

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

ANA CLARA ROCHA CALDEIRA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂
EM MATERIAIS À BASE DE Cu VIA CATÁLISE
HETEROGÊNEA**

SÃO CARLOS – SP
2022

ANA CLARA ROCHA CALDEIRA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂
EM MATERIAIS À BASE DE Cu VIA CATÁLISE
HETEROGÊNEA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS-SP
2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Ana Clara Rocha Caldeira, realizada em 07/07/2022.

Comissão Julgadora:


Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)


Prof. Dr. Jose Mansur Assaf (UFSCar)


Profa. Dra. Letícia Fernanda Rasteiro (UNESP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Janaina Fernandes Gomes, que durante todo o meu mestrado se dedicou e me ajudou de forma exaustiva a desenvolver este projeto.

Agradeço ao Prof. Dr. José Mansur Assaf e ao Dr. Dilson Cardoso, por disponibilizarem a infraestrutura de seus laboratórios para que dessa forma investigações catalíticas e análises de caracterização pudessem ser realizadas, e ao Flávio Morais de Assis, que de bom grado realizou todas as análises de caracterização solicitadas.

Agradeço a todos do grupo LabCat que de alguma forma me ajudaram e contribuíram para o desenvolvimento do meu mestrado.

Muito obrigada!!!

APOIO FINANCEIRO

Agradeço a todas as agências de fomento que financiaram de forma parcial ou integral o desenvolvimento do presente projeto e, em especial agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de mestrado (processo n° 2020/03475-3) e auxílio jovem pesquisador (processo n° 2017/08420-0).

Muito obrigada!!!

RESUMO

O CO₂ é um gás de efeito estufa, cuja produção tem se intensificado nas últimas décadas, gerando o seu acúmulo na atmosfera terrestre. Com isso, inúmeras alterações ambientais negativas, como o agravamento do efeito estufa, vêm ocorrendo por todo o planeta. Medidas mitigadoras vêm sendo adotadas em diversos países do mundo, como, por exemplo, a captura e armazenamento do CO₂ e a utilização de fontes renováveis de energia, em lugar de fontes fósseis. Além disso, a utilização desse gás como insumo carbonáceo para a produção de compostos químicos de alto valor agregado se mostra uma alternativa promissora. Nesse sentido, a hidrogenação catalítica do CO₂ é uma tecnologia de reciclagem de carbono que vem sendo bastante explorada nos últimos anos. Essa reação pode ocorrer via eletro-catálise e catálise heterogênea em fase gasosa, sendo que no presente trabalho apenas o processo catalítico em fase gasosa será abordado. No processo de catálise heterogênea em fase gasosa emprega-se H₂ como fonte de hidrogênio e a aplicação de catalisadores à base de Cu promove majoritariamente a formação de compostos C₁, como, por exemplo, o CO e o metanol. Essas reações normalmente ocorrem em temperaturas de 200 – 300 °C e sob pressões de 2 – 7 MPa. Desse modo, a investigação de condições mais favoráveis à hidrogenação do CO₂ em fase gasosa, em materiais à base de metais não-nobres, como o cobre, para a produção eficiente e seletiva de compostos de alta densidade energética, como o etanol, etileno, propano, butanol, faz-se necessária. Recentemente, no nosso grupo de pesquisa, ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ em cobre, conduzidos em fase gasosa na presença de vapor d'água, sob pressão atmosférica, levaram à formação de etanol. Há evidências de que a água atua na estabilização de intermediários adsorvidos da reação, como o CO, o que favorece a formação de etanol. Entretanto, o impacto das propriedades do catalisador nessa reação ainda foi pouco explorado. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do estado de oxidação do cobre na reação de hidrogenação do CO₂, em fase gasosa, na presença e ausência de vapor d'água, sobre materiais de Cu, visando a produção de álcoois com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊OH). Os resultados deste trabalho mostraram que a produção do etanol é maior quando se aplica vapor de água como fonte de hidrogênio e materiais com uma mistura de espécies de cobre oxidado e cobre metálico. Além disso, observou-se que a presença de espécies de cobre oxidado, juntamente com espécies de cobre metálico, fora importante também para melhorar a produtividade ao metanol, além do etanol, quando se aplicou H₂ como fonte de hidrogênio indicando, portanto, a importância de se ter uma relação entre diferentes espécies de cobre para intensificar a produção de álcoois.

Palavras-chave: Hidrogenação do CO₂. Vapor de água. Catalisadores de cobre. Álcoois superiores.

ABSTRACT

CO₂ is a greenhouse gas whose production has intensified in recent decades, generating its accumulation in the Earth's atmosphere. Thereby, numerous negative environmental changes, such as the aggravation of the greenhouse effect, have occurred all over the planet. Mitigating approaches have been adopted in several countries around the world, such as the capture and storage of CO₂ and the use of renewable energy sources instead of fossil sources. Furthermore, the use of this gas as a carbonaceous input for the production of chemical compounds with high added value is a promising alternative. In this regard, the catalytic hydrogenation of CO₂ is a carbon recycling technology that has been explored in recent years. This reaction can occur via electro-catalysis and heterogeneous catalysis at gas-phase. In the present work only the catalytic process at gas-phase will be focused. In this process H₂ is used as a hydrogen source and the application of Cu-based catalysts promotes mainly the formation of C₁ compounds, such as CO and methanol. These reactions typically occur at temperatures of 200 – 300 °C and under pressures of 2 – 7 MPa. Thus, the investigation of more favorable conditions for the hydrogenation of CO₂ at gas-phase on non-noble metals-based materials, such as copper, for the efficient and selective production of high energy density compounds, such as ethanol, ethylene, propane and butanol, is necessary. Recently, in our research group, catalytic studies of CO₂ hydrogenation on copper, conducted at gas-phase in the presence of water steam under atmospheric pressure, led to the formation of ethanol. There are evidences that water acts in the stabilization of adsorbed intermediates of the reaction, such as CO, favoring the formation of ethanol. However, the impact of the catalyst properties in this reaction has been poorly explored. In this context, the objective of this work is to study the influence of the copper oxidation state on the CO₂ hydrogenation reaction at gas phase in the presence and absence of water steam on Cu materials, aiming at the production of alcohols with two or more carbon atoms (C₂₊OH). Results of this work showed that ethanol production is more pronounced when we used water steam as a hydrogen source and catalysts with a mixture of oxidized and metallic copper species. Furthermore, it was observed that the presence of oxidized copper species together with metallic copper species was important to improve the productivity of methanol, in addition to ethanol, when H₂ was applied as a hydrogen source, indicating the importance of having different copper species to intensify the production of alcohols.

Keywords: CO₂ hydrogenation. Water steam. Copper catalysts. Higher alcohols.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dados de CO ₂ atmosférico relatados pelo observatório Mauna Loa.	12
Figura 2 - Taxa de aumento médio anual de CO ₂ de acordo com os dados relatados pelo observatório de Mauna Loa.	12
Figura 3 - Conversão de CO ₂ a produtos químicos e combustíveis via hidrogenação catalítica.	13
Figura 4 - Representação esquemática da conversão do CO ₂ a CO, CH ₄ e CH ₃ OH.	19
Figura 5 - Possíveis vias de reação de hidrogenação de CO ₂	20
Figura 6 - Difratoogramas de raios X do composto formado na etapa pré calcinação da síntese do CuO, curva em preto, e do composto padrão de carbonato básico de cobre (Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ , PDF – 76-660), curva em vermelho.	30
Figura 7 - Termograma da malaquita.	31
Figura 8 - Difratoogramas de raios X do catalisador de CuO sintetizado por precipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho).	32
Figura 9 - Perfil de redução do CuO, sintetizado pelo método de precipitação, a uma vazão de 10% H ₂ /N ₂ (v/v) de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min.	33
Figura 10 - Difratoogramas de raios X do material de cobre após a etapa de pré-tratamento de redução sob atmosfera de H ₂ a 300 °C por 1h (curva em preto) e de uma amostra padrão de Cu metálico (PDF – 85-1326, curva em vermelho).	33
Figura 11 - Isotherma de adsorção e dessorção do CuO pós tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 1h.	34
Figura 12 - Produtividade do etanol referente à hidrogenação de CO ₂ com vapor d'água a uma vazão total de 40mL/min, CO ₂ /H ₂ O = 1, pressão atmosférica e com 0,5g de catalisador de CuO.	35
Figura 13 - Difratoogramas das amostras pós reação de hidrogenação de CO ₂ com vapor d'água nas temperaturas de (A) 180 °C, (B) 190 °C, (C) 200 °C, (D) 210 °C, (E) 220 °C.	36
Figura 14 - Relação entre produtividade de etanol e a intensidade relativa (cobre oxidado/cobre reduzido).	38
Figura 15 - Difratoogramas das amostras pós reação de hidrogenação de CO ₂ com H ₂ nas temperaturas de (A) 180 °C, (B) 200 °C e (C) 220 °C.	40

Figura 16 - Difratoogramas do catalisador de CuO após o pré tratamento com H₂ a 300 °C por 1h (A), e após hidrogenação de CO₂ com H₂ na temperatura de 200 °C pelo período de 1h (B) 2h (C) e 3h (D). Para comparação, são apresentados também os difratogramas de amostras padrão de Cu e CuO. 42

Figura 17 - Difratoogramas dos catalisadores após a exposição do material pré-tratado ao vapor d'água nas temperaturas de (A) 180 °C, (C) 200 °C e (E) 220 °C e após a exposição do material pré-tratado ao vapor d'água e a hidrogenação de CO₂ com H₂ nas temperaturas de (B) 180 °C, (D) 200 °C e (F) 210 °C. Para comparação, são apresentados também os difratogramas de amostras padrão de Cu e Cu₂O. 45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados relatados anteriormente na literatura para a hidrogenação de CO ₂ com H ₂	15
Tabela 2 - Método cromatográfico empregado na obtenção das curvas analíticas e nas investigações de hidrogenação de CO ₂	28
Tabela 3 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO ₂ com H ₂	39
Tabela 4 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO ₂ com H ₂ em catalisadores de cobre, na temperatura de 200 °C, em diferentes tempos reacionais.	41
Tabela 5 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO ₂ com H ₂ em catalisadores de cobre pré-tratados expostos ao vapor d'água.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	MOTIVAÇÃO	11
1.2	ENUNCIADO DO PROBLEMA	11
1.3	ESTADO DA ARTE	14
2	OBJETIVO DO TRABALHO	21
3	METODOLOGIA DE TRABALHO	22
3.1	SÍNTESE DO CATALISADOR DE Cu	22
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS	22
3.2.1	Análise Termogravimétrica (ATG)	22
3.2.2	Difratometria de Raios X	23
3.2.3	Redução a Temperatura Programada com Hidrogênio (RTP-H ₂)	24
3.2.4	Fisissorção de Nitrogênio	25
3.3	ENSAIOS CATALÍTICOS	26
3.3.1	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Vapor D'água Sobre Cu	26
3.3.2	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Hidrogênio Molecular Sobre Cu	29
3.3.3	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Hidrogênio Molecular Sobre Cu Previamente Exposto ao Vapor D'água	29
4	RESULTADOS	30
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE COBRE	30
4.2	ENSAIOS CATALÍTICOS	34
4.2.1	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Vapor D'água Sobre Cu	34
4.2.2	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Hidrogênio Molecular Sobre Cu	39
4.2.3	Hidrogenação de Dióxido de Carbono com Hidrogênio Molecular Sobre Cu Previamente Exposto ao Vapor D'água	43
5	CONCLUSÕES	46
6	PERSPECTIVAS	46

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Motivação*

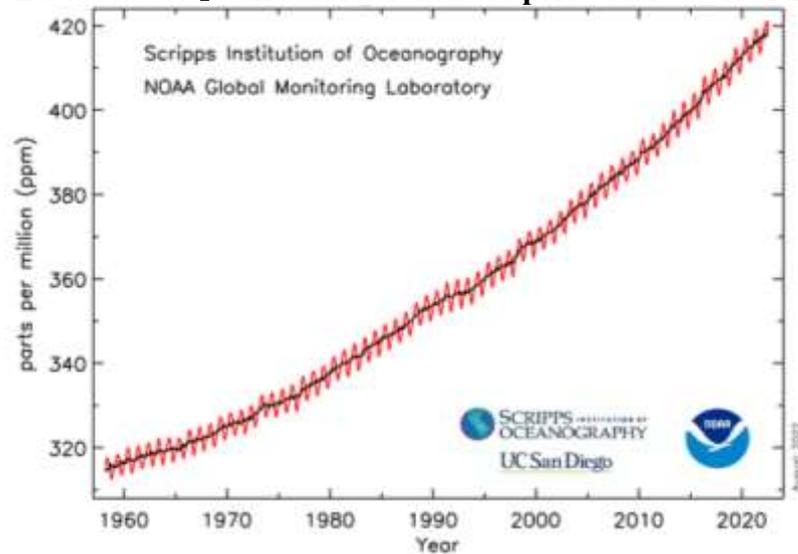
A sustentabilidade e a Química Verde são dois tópicos inter-relacionados que vem sendo discutidos, nos últimos anos, nas indústrias e universidades mediante a preocupação com o meio ambiente e com as gerações futuras. A Química Verde consiste no desenvolvimento de técnicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso e a produção de substâncias tóxicas, tendo como vertente principal a preocupação com o desenvolvimento de tecnologias e processos incapazes de causar poluição (GOMES, 2018). A Química Verde foi inicialmente desenvolvida nos Estados Unidos da América, em meados da década de noventa, pelo órgão ambiental desse país (Environmental Protection Agency, EPA), juntamente com a American Chemical Society (ACS) e o Green Chemistry Institute. Essa iniciativa norte americana despertou o interesse de diversas instituições governamentais e não-governamentais de outros países (TIRONI VIEIRA et al., 2014). No Brasil a Química Verde foi marcada pela criação do documento "Química Verde no Brasil 2010-2030"(MOTA; MONTEIRO, 2013), que foi uma ação do Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI) para a produção limpa de bens e a reciclagem. O processo de hidrogenação do dióxido de carbono (CO_2) se adequa ao contexto de Química Verde por se tratar de uma tecnologia de reciclagem de carbono, uma vez que o CO_2 é um gás de efeito estufa.

1.2. *Enunciado do problema*

O CO_2 , assim como o CH_4 , consiste em um gás de efeito estufa responsável pelo aquecimento da superfície terrestre, sendo liberado naturalmente nos processos biológicos e consumido pelas plantas durante a fotossíntese. Em meados do século XVIII, durante o período de pré-revolução industrial, a concentração de CO_2 atmosférico era de aproximadamente 270 ppm (ZHANG et al., 2021 a). Entretanto, após a revolução industrial, houve um aumento gradual e significativo dos níveis de CO_2 na atmosfera, o que tem ocasionado alterações ambientais, como modificações climáticas, aumento contínuo da temperatura da superfície terrestre e dos oceanos, estresses abióticos, como inundações, salinidade e tensão de congelamento, e acidificação dos oceanos (ZANDALINAS; FRITSCHI; MITTLER, 2021; ZHANG et al., 2021 a). O Observatório Mauna Loa, subordinado à *National Oceanic and Atmospheric Administration* (NOAA), investiga as concentrações de CO_2 atmosférico, e de outros gases do efeito estufa, desde 1958. Com bases nos dados da NOAA, a evolução da concentração de CO_2 atmosférico em função do tempo é apresentada na Figura 1. Nota-se que em julho de 2022 a concentração de CO_2 na atmosfera atingiu cerca de 418,90 ppm. A Figura

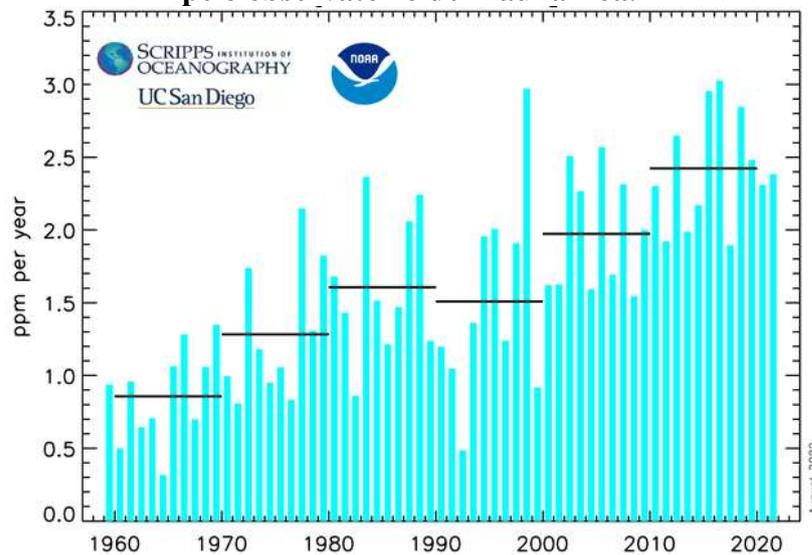
2 mostra o acúmulo atmosférico desse gás com o passar dos anos. Observa-se uma média de aumento de 1,57 ppm ao ano, sendo que nas últimas duas décadas esses valores foram mais elevados.

Figura 1 - Dados de CO₂ atmosférico relatados pelo observatório Mauna Loa.



Fonte: NOAA (2022)

Figura 2 - Taxa de aumento médio anual de CO₂ de acordo com os dados relatados pelo observatório de Mauna Loa.

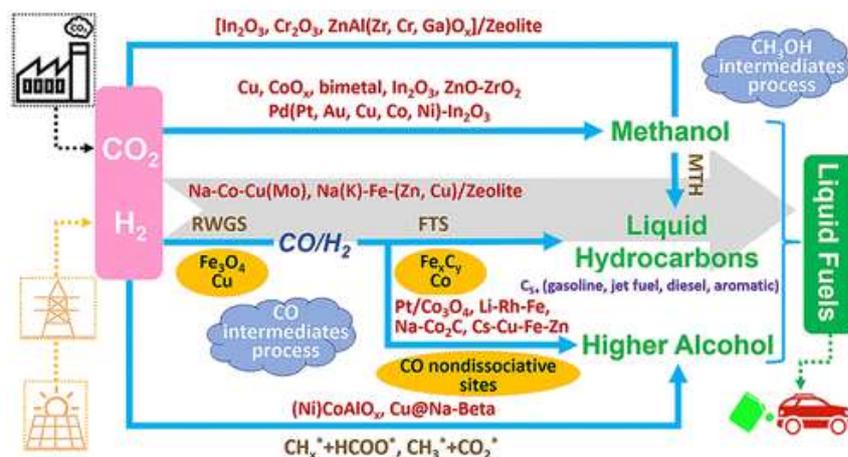


Fonte: NOAA (2022)

Os motivos associados à elevação da concentração do CO₂ na atmosfera estão relacionados com o grande aumento populacional e, conseqüentemente, com a ampliação das atividades industriais e comerciais que demandam uma grande quantidade de energia, tendo como fonte principal os combustíveis fósseis (JEFFRY, et al., 2021). Os processos de combustão são os principais responsáveis pela grande emissão dos gases do efeito estufa, como

o CO₂. Neste processo ocorre a reação de oxidação do combustível, pelo oxigênio, gerando o despreendimento de grandes quantidades de energia e de CO e CO₂ (CRUZ; JUNIOR, 2013). Com isso, inúmeras alternativas vêm sendo desenvolvidas com o intuito de reduzir o aumento das concentrações atmosféricas do CO₂, entre elas, o aperfeiçoamento da eficiência energética dos automóveis, a captura e armazenamento do CO₂, e a utilização de fontes limpas e renováveis de energia, como o biogás, o etanol, a energia solar e eólica, as hidrelétricas, biomassa entre outras (AZETA et al., 2021; RAFIEE et al., 2018). Industrialmente, uma alternativa atrativa seria a utilização do CO₂ como insumo carbonáceo à produção de combustíveis e outros produtos químicos de alto valor agregado. Nesse sentido, a hidrogenação catalítica do CO₂ é uma tecnologia de reciclagem que vem ganhando grande atenção. Conforme ilustrado na Figura 3, a utilização dessa tecnologia possibilita a síntese de diversas substâncias, como por exemplo metanol, etanol, gasolina, diesel, entre outras (GAO et al., 2020). A distribuição de produtos depende (i) da composição química do catalisador (LI et al., 2018), (ii) da estrutura do suporte (ZHOU et al., 2013) e promotores (CENTI; PERATHONER, 2009), (iii) do ambiente químico (DUBÉ; BRISARD, 2005; KORTLEVER et al., 2013), (iv) das condições do meio reacional, como: temperatura (HORI et al., 1986), pressão (HARA; KUDO; SAKATA, 1995), composição da corrente de alimentação (STUDT et al., 2015), entre outros fatores.

Figura 3 - Conversão de CO₂ a produtos químicos e combustíveis via hidrogenação catalítica.



Entre os compostos que podem ser formados pela hidrogenação catalítica do CO₂ destacam-se as moléculas com maior densidade energética, como o etanol. O etanol é um composto orgânico usado industrialmente como aditivo da gasolina, melhorando a octanagem e reduzindo a emissão de óxidos nitrosos e de hidrocarbonetos não queimados, combustível renovável em

motores de combustão interna, molécula base para a fabricação de produtos químicos finos e polímeros, combustível em células a combustível, entre outros empregos (ZHANG et al., 2021 a; ZHANG et al., 2021 b; BAI et al., 2017; LUK et al., 2017). Entretanto, ainda não existe uma tecnologia consolidada, com conversões e seletividades consideráveis, para a produção de etanol e de outros álcoois superiores por meio da hidrogenação direta do CO₂, sendo que esses processos empregam pressões acima de 2 MPa (ZENG et al., 2021). Além disso, a fonte de hidrogênio utilizada é o H₂, que usualmente é produzido a partir da reforma a vapor do gás natural. Esse processo é endotérmico e requer uma grande quantidade de energia, o que o torna um processo caro. O H₂ é um combustível de alta densidade energética que durante o seu processo de combustão libera apenas água como produto. Assim, para viabilizar a hidrogenação direta do CO₂, é necessário desenvolver catalisadores que apresentem baixo custo, conversões e seletividades apreciáveis em condições brandas de operação, que sejam estáveis a longo prazo sob condições reacionais e compatíveis com o emprego de fontes alternativas de hidrogênio, como a H₂O.

1.3. Estado da arte

O processo de hidrogenação catalítica do CO₂ em fase gasosa é uma tecnologia de reciclagem de CO₂ que compreende uma reação termoquímica que ocorre na interface sólido-gás. Nesse processo, a fonte de hidrogênio é o H₂ (MARCOS et al., 2022) e os catalisadores mais empregados são os compostos de Cu ou Cu/ZnO, dado o desempenho de materiais de cobre na síntese industrial de metanol a partir da hidrogenação catalítica de gás de síntese. O processo de hidrogenação catalítica do CO₂ em materiais à base de cobre vem sendo estudado há mais de três décadas, porém a reação ainda não foi totalmente elucidada e compreender esse processo é de extrema importância para se desenvolver catalisadores mais seletivos e eficazes (NITOPI et al., 2019). Na tabela 1 são apresentados resultados relatados anteriormente na literatura.

Tabela 1 - Resultados relatados anteriormente na literatura para a hidrogenação de CO₂ com H₂.

Material	Condições reacionais				Conversão de CO ₂ (%)	MtOH (%)	EtOH (%)	Referência Bibliográfica
	P	GHSV	T	Alimentação				
Cu/ZnO	3	3600 ^a	240	69:23:8 ^c	2,9	91,0 ^e	-	HUANG et al., 2019
AE-Cu/SiO ₂	3	2040 ^b	190	3 ^d	-	31,5 ^e	-	YU et al., 2020
FSP-Cu/SiO ₂	3	2040 ^b	190	3 ^d	-	79,3 ^e	-	YU et al., 2020
Cu/ZnO	3	-	240	3 ^d	16,5	78,2 ^e	-	LEI et al., 2015
Cu/ZrO ₂ (III)	8	3600 ^b	260	3 ^d	15	86 ^e	-	SAMSON et al., 2014
Cu/ZnO/ZrO ₂ -5	5	4600 ^b	270	3 ^d	23	56,8 ^e	-	DONG et al., 2016
CZA-US	2	2000 ^b	250	3 ^d	5,2	67,5 ^e	-	DASIREDDY; LIKOZAR, 2019
Pd-Cu	4,1	3600 ^a	250	3 ^d	6,8	35,42 ^e	-	JIANG et al., 2018
Pd-Cu	4,1	3600 ^a	250	1 ^d	5,9	25 ^e	-	JIANG et al., 2018
K/Cu-Zn	6	5000 ^b	300	3 ^d	25,1	64 ^f	15 ^h	LI et al., 2013

P – Pressão em Mpa; GHSV (do inglês gas hourly space velocity) em mL/gcat*h (a) e l/h (b) ; T – Temperatura em °C; Alimentação – Razão volumétrica de H₂:CO₂:N₂ em porcentagem (c) e razão molar de H₂:CO₂ (d), MtOH – Metanol em seletividade (e) e porcentagem em peso (f), EtOH – Etanol em seletividade (g) e porcentagem em peso (h).

Huang et al. (2019) estudaram a hidrogenação do CO₂ em catalisador de Cu/ZnO à pressão de 3 MPa, GHSV (do inglês, gas hourly space velocity) = 3600 mL/g_{cat}*h, razão volumétrica de H₂:CO₂:N₂ = 69:23:8 e temperatura de 240 °C, e obtiveram uma conversão de 2,9% de CO₂ e uma seletividade de 91,0% ao CH₃OH. Com a utilização de um catalisador de AE-Cu/SiO₂ na pressão de 3 MPa, temperatura de 190 °C, GHSV = 2040/h e razão de H₂/CO₂ = 3 observou-se uma seletividade ao CH₃OH de 31,5% e, aplicando-se as mesmas condições reacionais, porém, com o catalisador FSP-Cu/SiO₂ obteve-se uma seletividade ao CH₃OH de 79,3%, sendo que a diferença entre esses dois materiais foi o método de síntese. O material com as iniciais AE foi sintetizado pelo método de evaporação da amônia (do inglês, ammonia evaporation) e o material com as iniciais FSP foi sintetizado pelo método de pirólise por spray de chama (do inglês, flame spray pyrolysis) (YU et al., 2020). Já em catalisadores de Cu/ZnO

em forma de bastão a uma pressão de 3 MPa, razão de $H_2/CO_2 = 3$ e temperatura de 240 °C verificou-se uma conversão de CO_2 de 16,5% e uma seletividade ao CH_3OH de 78,2% (LEI et al., 2015). Estes resultados, resumidos na Tabela 1, mostram que materiais à base de Cu (principalmente catalisadores de Cu/ZnO) são promissores à síntese de metanol a partir da hidrogenação catalítica do CO_2 .

Estudos relatam que o cobre metálico é o sitio ativo para a dissociação do H_2 , enquanto que as espécies de cobre com estado de oxidação +1 são as responsáveis por ativar a espécie de CO_2 e estabilizar intermediários reacionais (DASIREDDY; LIKOZAR, 2019; YU et al., 2020; ZHENG *et al.*, 2021). Wang e colaboradores (2015) realizaram um estudo utilizando um catalisador de Cu/SiO₂, preparado pelo método de evaporação de amônia, e pesquisaram a influência da relação entre as espécies de Cu^+ e ($Cu^0 + Cu^+$), que variou de 0,68, 0,9 e 1,0, na ativação e conversão do CO_2 em condições reacionais de 0,3 g de catalisador, pressão de 3 MPa, WHSV (do inglês weight hour space velocity) = 16 L/gcat*h, $H_2/CO_2 = 4:1$ e temperatura de 200 °C. Eles observaram que, ao aumentar a relação entre Cu^+ e ($Cu^0 + Cu^+$), a conversão de CO_2 aumentou, sendo máxima para o valor de 1,0, reforçando, portanto, que as espécies de Cu^+ são elementos ativos do catalisador e responsáveis pelo bom desempenho desse material no processo de hidrogenação do CO_2 . Yu et al. (2020), que também utilizaram um catalisador de Cu/SiO₂, relataram que as espécies de Cu^+ são as responsáveis por dissociar o CO_2 e estabilizar intermediários reacionais, como o CO. Com o intuito de analisar a força de adsorção de espécies de CO sobre os sítios ativos de Cu^0 e Cu^+ , os autores realizaram investigações de dessorção a temperatura programada com CO (DTP-CO). Eles verificaram que as espécies de CO se adsorvem de forma mais intensa nos sítios de Cu^+ do que nos de Cu^0 e, dessa forma, podem ser hidrogenados ao metanol ao invés de se dessorverem como espécies CO. Além disso, os autores enfatizaram que as espécies de cobre metálico são responsáveis pela ativação do H_2 . Esta etapa é de extrema importância para se manter a alta conversão do CO_2 , e, portanto, deve-se manter o Cu^0 como um dos principais sítios ativos do catalisador.

Samson et al. (2014) obtiveram resultados similares. Nesse estudo, foram empregados catalisadores de Cu/ZrO₂, pressão de 8 Mpa, temperatura entre 200 a 260 °C, GHSV igual a 3600/h e razão de H_2/CO_2 de 3. Ao utilizarem um catalisador de Cu/ZrO₂ (III), preparado pelo método de complexação com ácido cítrico e calcinado a 350 °C, na temperatura de reação de 260 °C, eles obtiveram uma conversão de CO_2 de 15% e uma seletividade ao metanol de 86%. *Os autores observaram que os materiais com espécies de Cu^+ em sua composição levaram a maiores produções de metanol e explanaram que essas espécies atuam como um receptor de*

elétrons, enquanto as espécies de Cu^0 são responsáveis por produzir hidrogênio atômico ao dissociarem o H_2 .

Outros relatos da literatura também evidenciam o impacto das espécies Cu^0 e Cu^+ na produção do metanol a partir da hidrogenação catalítica de CO_2 . No trabalho de Dong et al. (2016), foram utilizados catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{ZrO}_2$ com diferentes razões de Cu^0/Cu^+ , que variaram de 12,0 a 3,14, pressão de 5 MPa, $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3:1$, GHSV = 4600/h e temperatura entre 230 e 270 °C. À temperatura de 270 °C, o material com razão entre o Cu^0/Cu^+ no valor de 6,88 foi o que levou aos resultados mais promissores, com uma conversão de CO_2 de 23% e uma seletividade ao metanol de 56,8%. Já em outro estudo, desenvolvido por Dasireddy e Likozar (2019), foram empregados catalisadores de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sintetizados a partir de diferentes métodos. Em condições reacionais de pressão de 2 MPa, GHSV de 2000/h, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:3$ e temperatura 250 °C, o material que levou à maior conversão do CO_2 (5,2%) e maior seletividade ao metanol (67,5%) foi o catalisador de $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado pelo método de co-precipitação ultrassônica. As diferenças observadas no desempenho catalítico foram relacionadas com as características físico-químicas dos materiais investigados, entre elas, a relação entre as espécies de Cu^+ e Cu^0 . Observou-se que a conversão do CO_2 e a seletividade ao metanol foram melhoradas quando a relação entre as espécies de Cu^+ e Cu^0 foi aumentada. Ao se comparar o desempenho do catalisador preparado por co-precipitação ultrassônica (CZA-US) e do catalisador preparado por co-precipitação (CZA-CP) verificou-se que quando o valor de Cu^+/Cu^0 aumentou de 0,58 (CZA-CP) para 0,67 (CZA-US) houve um aumento em torno de 0,5% na conversão de CO_2 e de 5% na seletividade ao metanol (DASIREDDY; LIKOZAR, 2019). Em suma, os trabalhos discutidos acima mostram a importância de se ter tanto espécies de Cu^0 quanto espécies de Cu^+ no processo de hidrogenação do CO_2 a metanol e indicam que a proporção adequada entre essas espécies depende do sistema reacional investigado.

A produção de metanol via hidrogenação catalítica do CO_2 em fase gasosa, além de sofrer influência da composição do catalisador, também é afetada pelas variáveis de processo como, por exemplo, a razão entre o H_2/CO_2 . Um estudo desenvolvido por Jiang et al. (2018) mostrou o efeito da razão entre o H_2/CO_2 na reação de hidrogenação de CO_2 em materiais compostos de Pd-Cu, em temperatura de 250 °C, pressão de 4,1 MPa, GHSV de 3600 ml/gcat*h e razão de H_2/CO_2 de 3/1 ou 1/1. Eles observaram que, ao se diminuir a proporção de hidrogênio na mistura reacional, ocorreu uma redução da taxa de formação e seletividade a CH_3OH , sendo que, para uma razão de Pd/(Pd+Cu) igual a 0,34, a seletividade do CH_3OH passou de 35,42 %

para 25 %. Comportamento semelhante também foi observado no trabalho desenvolvido por Marcos et al. (2022), que estudaram os efeitos dos parâmetros operacionais na conversão de H_2/CO_2 em catalisadores compostos de Cu-Zn suportados em polimórficos de ZrO_2 . Eles observaram que, ao se aplicar os catalisadores compostos de Cu-Zn/ ZrO_2 na reação de hidrogenação do CO_2 , sob pressão de 3 MPa, temperatura de 275 °C e razão de H_2/CO_2 entre 1:1 a 4:1, a taxa de formação do metanol foi aumentada com o aumento da proporção de hidrogênio, enquanto a taxa de formação do CO foi reduzida. Portanto, o estudo dos parâmetros operacionais se torna importante para se determinar as condições ótimas de síntese do composto de interesse.

A síntese do metanol via hidrogenação do CO_2 , em materiais à base de Cu, pode ocorrer por duas vias principais de síntese. A primeira envolve a reação reversa a de deslocamento gás-água (reação 1), do inglês *Reverse Water Gas-Shift* (RWGS), seguida da hidrogenação do CO a metanol (reação 2). A segunda via consiste na hidrogenação direta do CO_2 ao intermediário formiato ($HCOO^*$) (reação 3) e, posteriormente, sua hidrogenação e dissociação a metanol (reação 4). Por meio dessas duas vias de síntese pode ocorrer também a formação do metano, como descrita na reação 5. O mecanismo da hidrogenação catalítica de CO_2 em materiais à base de cobre está esquematizado na Figura 4.

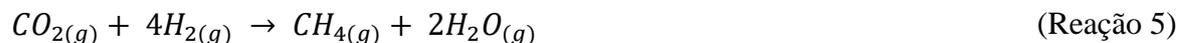
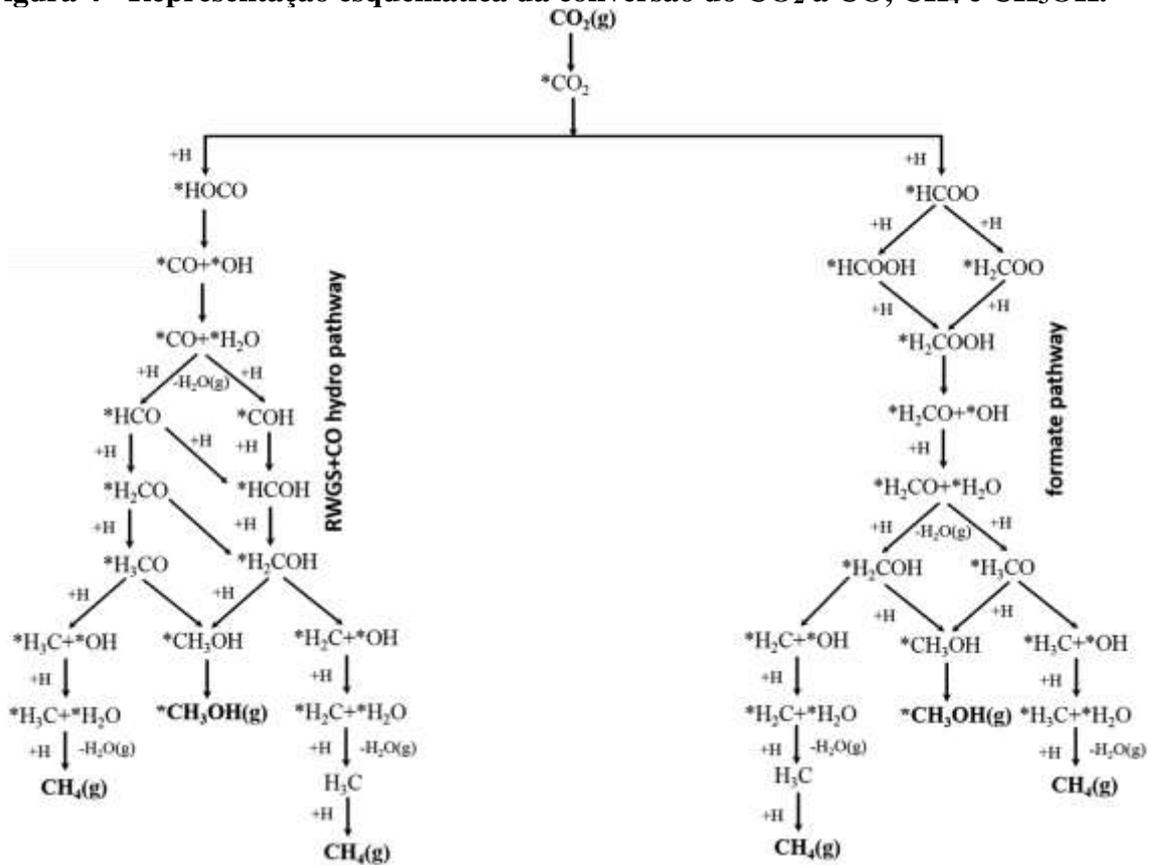


Figura 4 - Representação esquemática da conversão do CO₂ a CO, CH₄ e CH₃OH.

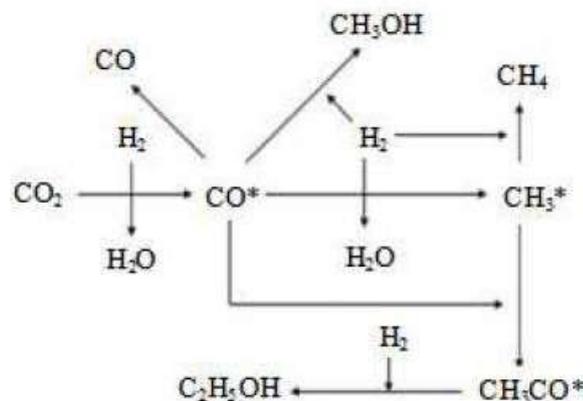


Para promover a produção de compostos C₂₊, como etanol, propanol, butanol e etileno, em materiais de Cu ou Cu/ZnO, uma alternativa que vem sendo empregada é a adição de elementos químicos como cobalto (Co) e ferro (Fe) (HUANG; YIN; WANG, 1995; LI et al., 2013; SUN et al., 2019). Por exemplo, em catalisadores de K/Cu-Zn na pressão de 6,0 MPa, temperatura = 300 °C, GHSV = 5000 h⁻¹ e razão de H₂/CO₂ = 3 há uma distribuição, em porcentagem em massa, de 64% ao CH₃OH e de aproximadamente 15% ao C₂H₅OH. Com a adição de Fe a esse catalisador, a produção de CH₃OH foi reduzida em mais de 38% e a do C₂H₅OH foi aumentada em mais de 250% (LI et al., 2013). Já com a utilização de catalisadores de Cu/Co foi observada uma seletividade de mais de 10% ao etanol, a uma temperatura de 270 °C e pressão de 2,5 MPa (HUANG; YIN; WANG, 1995). De acordo com Gao et al. (2018) utilizando um catalisador de Cu-FeO₂ na temperatura de 300 °C e pressão de 1,0 MPa obteve-se uma conversão de CO₂ de 18,1% e uma seletividade de mais de 60% a alcanos C₅₊. Esses resultados indicam que a presença dos elementos químicos Fe e Co em catalisadores à base de Cu é responsável pelo prolongamento da cadeia carbônica, ou seja, o acoplamento da ligação C-C.

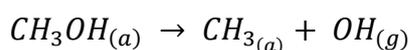
Outra estratégia que vem sendo explorada, inclusive no nosso grupo de pesquisa, é o emprego de misturas físicas de catalisadores de cobre e ferro. Santana (2021) estudou a hidrogenação de CO_2 com H_2 a uma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, pressão de $3,5\text{ MPa}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2= 1:3$ e velocidade espacial de $6\text{ L/g}\cdot\text{h}$ sobre catalisadores de cobre ou ferro e misturas físicas destes materiais. Ela observou que os catalisadores de cobre ou ferro não resultaram na formação de etanol, enquanto que a mistura física deles levou à formação de álcoois superiores. O catalisador contendo 50% em massa de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e 50% em massa de Fe-Cu-Al-K foi, dentre os materiais investigados, o mais promissor. Para este material, observou-se uma conversão de CO_2 próxima de 23% e uma seletividade ao etanol de 6,8% (SANTANA, 2021).

A produção do etanol pode ocorrer por meio de duas vias de síntese: a hidrogenação do CO (HE, 2017) e a homologação de um álcool (LI et al., 2019). O mecanismo reacional da hidrogenação de CO pode ser representado pela Figura 5, tendo como passo inicial a RWGS (HE, 2017). Já na via da homologação de um álcool primeiro forma-se metanol (segundo as rotas descritas anteriormente) que poderá se dissociar em um radical metil ($^*\text{CH}_3$) e uma hidroxila ($^*\text{OH}$), via de síntese do etanol, ou se dissociar em um radical metóxi (CH_3O^*) e um hidrogênio adsorvido (H^*), a depender das condições reacionais e do catalisador empregado. A partir da dissociação do CH_3OH em metil e hidroxila, ocorre a formação do acetil (CH_3CO), intermediário chave para produção do etanol, pela incorporação de uma molécula de CO , seguida pela sua hidrogenação a etanol, como ilustrado nas reações 6, 7, 8 e 9 (HE et al., 2016; HE, 2017; ZHAO et al., 2018).

Figura 5 - Possíveis vias de reação de hidrogenação de CO_2



Fonte: (HE, 2017)



(Reação 6)



Outra alternativa que vem sendo estudada para a produção de álcoois superiores, considerando-se a hidrogenação catalítica do CO₂ em fase gasosa, é a utilização de vapor de água ao invés do H₂. Estudos desenvolvidos por Zhao et al. (2018), empregando catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ sob pressão atmosférica, temperatura entre 160 e 260 °C, na presença de vapor de água, resultaram na produção de etanol. Recentemente, no nosso grupo, ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ em cobre puro, conduzidos em fase gasosa na presença de vapor d'água, sob pressão atmosférica, também levaram à formação de etanol (SILVA, 2020). Há evidências de que a água atua na estabilização de intermediários adsorvidos da reação, como o CO, o que favorece a formação de etanol (SILVA, 2020). Entretanto, o impacto das propriedades do catalisador nessa reação ainda foi pouco explorado.

2. OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é estudar a influência do estado de oxidação do cobre em catalisadores de cobre na reação de hidrogenação catalítica do CO₂, em fase gasosa, na presença de vapor de água, visando a obtenção de compostos C₂₊OH.

Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- i. Sintetizar catalisadores à base de Cu, pelo método de precipitação, e caracterizar esses materiais por difratometria de raios-X (DRX), redução a temperatura programada com H₂ (RTP-H₂), análise termogravimétrica e fisissorção de nitrogênio;
- ii. Aplicar os catalisadores de Cu na reação de hidrogenação de CO₂, em fase gasosa, com vapor de água ou H₂, sob diferentes condições de temperatura, e identificar e quantificar os produtos reacionais líquidos por cromatografia em fase gasosa;
- iii. Realizar a reação de hidrogenação de CO₂ sobre Cu por diferentes tempos reacionais.

3. METODOLOGIA DE TRABALHO

3.1. Síntese do catalisador de Cu

O óxido de cobre foi sintetizado pelo método tradicional de precipitação, conforme descrito anteriormente (PEREGO; VILLA, 1997). A síntese de 2g de catalisador de CuO foi iniciada pela preparação de 500 mL de uma solução de 0,2 mol/L de NaHCO₃ que foi mantida em um banho de glicerina, entre 60-70 °C, sob agitação constante. A essa solução foram gotejados, posteriormente, 20 mL de uma solução de Cu (NO₃)₂.3H₂O (Sigma-Aldrich 98% de pureza) a uma concentração de 1,606 mol/L. Essa solução foi mantida em uma faixa de pH entre 7 e 8. O pH foi aferido por um pHmetro. Para ajuste do pH, quando necessário, adicionou-se à mistura uma solução de 0,5 mol/L de NaHCO₃. Ao finalizar o gotejamento do precursor de Cu, o meio reacional permaneceu nas mesmas condições de pH, temperatura e agitação por um período de uma hora para o envelhecimento do material. Após o envelhecimento, o material foi filtrado a vácuo e lavado com aproximadamente 2L de água deionizada, para a retirada de íons de sódio. Nesta fase, espera-se que se forme um composto intermediário, denominado de malaquita, constituído de carbonato básico de cobre (Cu₂(OH)₂CO₃). Por fim, o material foi calcinado na mufla a 350°C por 5h a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min. A temperatura de calcinação foi determinada com base em uma análise termogravimétrica do material.

3.2. Caracterização dos materiais sintetizados

Nessa seção serão abordados conceitos teóricos referentes às técnicas e condições experimentais utilizadas na caracterização dos materiais sintetizados.

3.2.1. Análise termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica consiste em uma técnica de análise térmica que foi introduzida no Brasil no início da década de 60. Essa técnica consiste na medição contínua da massa do material, perda ou ganho, em função da programação da temperatura ou tempo de aquecimento (GOMES, 2013; PEREIRA, 2013; SAADATKHAH et al., 2020). A ATG pode ser classificada como dinâmica, ou não isotérmica, isotérmica e quase-isotérmica, sendo que no processo dinâmico a massa é continuamente medida a partir do aumento linear da temperatura; no processo isotérmico a variação da massa é quantificada em função do tempo, mantendo-se constante a temperatura; e no processo quase-isotérmico a temperatura é variada linearmente até que se observe a variação mássica, nesse ponto a temperatura se mantém constante até a estabilização da massa, quando isso ocorre, o aquecimento é retomado e esse procedimento

pode ser repetido a cada evento de variação de massa (PEREIRA, 2013; SAADATKHAH et al., 2020).

A curva característica da análise termogravimétrica é denominada de termograma e é a relação entre a perda de massa (no eixo vertical) e a temperatura e/ou tempo (no eixo horizontal), podendo sofrer influências instrumentais e/ou ligadas às características da amostra. Os parâmetros instrumentais que podem influenciar no termograma são: razão de aquecimento do forno; atmosfera do forno; geometria e composição do porta amostra e a sensibilidade da balança. Já em relação às características do material, podemos citar a qualidade da amostra, solubilidade dos gases envolvidos, tamanho das partículas, calor de reação, empacotamento e natureza da amostra e a condutividade térmica (PEREIRA, 2013). A ATG pode ser aplicada no estudo da decomposição térmica das amostras durante os processos de calcinação e combustão (SCHMAL, 2012).

Diante do exposto, o material resultante da etapa de síntese, anterior à calcinação, foi submetido a uma análise termogravimétrica dinâmica para o estudo da sua decomposição térmica a óxido de cobre. O ensaio foi inicializado pelo preenchimento do porta-amostra com cerca de 24 mg do material investigado. Em seguida, a análise foi iniciada pela passagem de uma vazão de ar sintético de 50 mL/min, sobre a amostra à uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente até 500 °C. A massa da amostra foi pesada continuamente, através de uma balança de alta precisão, durante todo o ensaio. A partir da curva de perda de massa em função da temperatura, identificou-se a temperatura-limite para uma perda significativa de massa do material. Essa temperatura-limite foi adotada como a temperatura de calcinação do processo de síntese.

3.2.2. Difractometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica utilizada para a caracterização de materiais em relação à sua composição química, estrutura cristalográfica, análise quantitativa das fases cristalinas e determinação do tamanho médio de cristalitos. A técnica consiste na emissão de ondas eletromagnéticas de comprimento de onda da ordem de grandeza de 0,1 nanômetros, os raios X, sobre o material. A interação dos raios x com os elétrons presentes no material de análise irão promover difrações e interferências construtivas e destrutivas, gerando o difratograma característico do material. Ao se comparar o difratograma com o de um material padrão, disponível em bancos de dados, poderá ser feita a análise química e estrutural do material (SCHMAL, 2012).

Diante do exposto, os materiais sintetizados pelo método de precipitação foram caracterizados por DRX com o intuito de investigar suas composições químicas e a formação de fases cristalinas. A análise de amostras de 50 mg, referentes aos materiais obtidos nas etapas anterior e posterior à calcinação, pós-redução e pós-reação, foi realizada utilizando-se um equipamento Rigaku Miniflex 600 com radiação de transição K-alfa do cobre, com comprimento de onda de 0,154 nm pelo método de pó. Aplicou-se um intervalo de ângulo de 2θ entre $10-80^\circ$, velocidade do goniômetro de $5^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ$. Além disso, para os ensaios catalíticos de hidrogenação do CO_2 com vapor de água foi realizado o cálculo da intensidade relativa entre os picos referente ao Cu^+ , $2\theta = 36,6$, ou Cu^{2+} , $2\theta = 35,7$ e ao Cu^0 , $2\theta = 43,5$.

3.2.3. Redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP- H_2)

A redução a temperatura programada teve seu primeiro uso em 1972 por Robertson e colegas (NELE; MORENO. ANDRADE, 2006). A técnica foi empregada em um equipamento similar ao desenvolvido por Cvetanovic e Amenomiva para estudos de dessorção a temperatura programada (DTP), 1963 (JONES, 1986; SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008). Desde então, a técnica de RTP vem sendo empregada por diversos pesquisadores para caracterizar materiais e catalisadores mássicos ou suportados. A análise se processa pela passagem de um gás redutor, como H_2 , diluído em um gás inerte, como o N_2 , sobre o material a ser estudado, enquanto a temperatura da amostra é aumentada linearmente (NELE; MORENO; ANDRADE, 2006; SCHMAL, 2012). Mediante a utilização dessa técnica é possível investigar as propriedades de redução do catalisador, bem como averiguar detalhadamente o mecanismo e a cinética do processo de redução (FEDOROV et al., 2020). Em particular, o estudo dos perfis de redução possibilita determinar a quantidade de hidrogênio consumido e a temperatura máxima de redução, identificar as espécies precursoras das fases ativas, calcular o grau de redução de óxidos metálicos, explorar a redutibilidade de suportes e a formação de ligas metálicas em catalisadores bimetálicos e determinar a energia de ativação (E_a) (FLORES, 2018; GAIOTO, 2012; SCHMAL, 2012).

O óxido de cobre (CuO) foi submetido a uma análise de RTP- H_2 com o objetivo de determinar o perfil de redução dos óxidos e a temperatura a ser empregada no tratamento de redução do material, que precede os ensaios catalíticos. A análise de RTP- H_2 foi realizada em um equipamento da Micromeritics AutoChem II Chemisorption Analyzer RS232 acoplado a um detector de condutividade térmica. Para essa análise 50 mg de CuO foram previamente

aquecidas sob vazão de 30 mL/min de N₂ a 200 °C por 10 minutos para a eliminação de gases adsorvidos sobre o material. Após o pré-tratamento a amostra foi resfriada em atmosfera inerte até a temperatura de 50 °C. Posteriormente, a amostra foi reduzida sob uma vazão de 30 mL/min com concentração de 10% H₂/N₂ (v/v) a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de 50 °C até 500 °C. Pela análise da curva de consumo de hidrogênio em função da temperatura, identificou-se a temperatura-limite para a redução do material. A partir desta temperatura, o consumo de hidrogênio foi desprezível. Essa temperatura foi adotada como a temperatura de pré-tratamento dos materiais.

3.2.4. Fisissorção de nitrogênio

A adsorção física ou fisissorção consiste em uma fraca interação entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. As forças envolvidas nestas interações são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals. Nesse processo, não há a formação de uma ligação eletrônica, ocorre uma polarização entre a superfície do adsorvente e o adsorbato, ou seja, a natureza das moléculas adsorvidas não se altera. É um processo que apresenta baixo calor de adsorção (de 0,5 a 5 kcal/mol), ocorre em temperaturas próximas a temperatura de ebulição do gás, não possui energia de ativação e apresenta baixa especificidade (SCHMAL, 2012; COELHO et al., 2014; NASCIMENTO et al., 2020). A fisissorção, por apresentar baixa especificidade, pode ocorrer em todas as superfícies sólidas e com a maioria dos fluidos gasosos. Entretanto, gases como nitrogênio (N₂), dióxido de carbono (CO₂) e argônio (Ar) são preferidos, pois penetram mais facilmente nos poros da superfície e se adsorvem de forma não específica. Nesse processo pode ocorrer a formação de múltiplas camadas. Por meio do processo de fisissorção de gases é possível determinar a área específica e a distribuição de tamanhos de poros de materiais catalíticos (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001; SCHMAL, 2012).

Dito isso, a área específica do óxido de cobre (CuO) e cobre metálico (Cu⁰) foram determinadas pelo método de fisissorção, utilizando-se como fluido gasoso o nitrogênio, a uma temperatura de -196 °C, por meio da aplicação do método BET (Brunauer-Emmett-Teller), que considera a adsorção em múltiplas camadas (SCHMAL, 2012). Os ensaios foram realizados em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Em cada análise, foram utilizados aproximadamente 0,1g de CuO e Cu⁰, pré-aquecidas a 200 °C por um período de 2h para a eliminação de água e de gases fisicamente adsorvidos.

3.3. Ensaios Catalíticos

3.3.1. Hidrogenação de dióxido de carbono com vapor d'água sobre Cu

A hidrogenação do CO₂ com o vapor d'água foi realizada utilizando-se um reator tubular de leito fixo de pirex em fluxo contínuo de diâmetro externo de 5 mm. O primeiro passo consistiu na montagem do reator com uma camada de lã de quartzo seguida da colocação de 0,5 g de CuO, e ajuste no forno. Em seguida, realizou-se um teste de vazamento, que consistiu na passagem de um gás inerte, nitrogênio, a uma vazão de 30 mL/min, durante 20 minutos, para assegurar que não havia pontos de escape na linha reacional. Posteriormente, o CuO foi pré-tratado, *in situ*, com uma corrente de H₂ puro a uma vazão de 30 mL/min, na temperatura de 300 °C e pressão atmosférica, por 1h. O aquecimento foi realizado sob atmosfera redutora desde temperatura ambiente até 300 °C a uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Após o período de 1h a 300 °C, a amostra foi resfriada sob atmosfera de hidrogênio até a temperatura reacional, que variou entre 180 a 220 °C, com uma rampa de 5°C/min. Ao se atingir a temperatura reacional desejada foi realizada a troca do gás hidrogênio pelos gases reagentes, que consistiram em uma mistura de CO₂ com vapor d'água a uma razão molar igual a 1. Essa mistura foi arrastada para o reator a uma vazão total de 40 mL/min por meio do borbulhamento do CO₂ em um saturador encamisado, contendo água na temperatura de 81,8 °C. A temperatura da água foi definida por meio da Equação de Antoine, Equação 1, e pela Lei de Raoult ($p_i = x_i P_i^{Sat}$) combinada com a Lei de Dalton ($p_i = y_i P$), expressa pela Equação 2.

$$\ln P_i^{Sat} = A - (B/(T+C)) \quad \text{Equação (1)}$$

$$y_i P = x_i P_i^{Sat} \quad \text{Equação (2)}$$

Sendo que:

P_i^{sat} – Pressão de vapor da espécie i pura na temperatura do sistema, kPa;

A, B e C – Coeficientes empíricos dependentes da espécie i e da temperatura, sendo A = 5,084, B = 1663,13 e C = -45,62, para temperaturas entre 71 e 100 °C (BRIDGEMAN; ALDRICH, 1964);

T – Temperatura, Kelvin;

$y_i P$ – Pressão parcial da espécie i;

x_i – Fração molar de i na fase líquida.

O passo inicial consistiu no cálculo da pressão parcial do componente i (água pura, neste caso), dependente da fração molar desejada desse composto. Como mencionado anteriormente,

empregou-se $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$. Substituindo-se a pressão parcial na Equação 2, determinou-se a pressão de vapor do componente *i*. Em seguida, aplicou-se a pressão de vapor encontrada na Equação de Antoine e calculou-se a temperatura a ser utilizada no banho que controlou a temperatura da água no saturador.

Os produtos gasosos da reação, juntamente com o CO_2 que não reagiu, foram conduzidos em linha para um cromatógrafo a gás (CG) para a sua análise online. Já os produtos líquidos foram coletados após o fim do tempo de reação de 3h, em um condensador, e analisados posteriormente em um CG pela injeção de $1\mu\text{L}$ do condensado. O equipamento utilizado para a análise dos produtos gasosos e líquidos foi um CG Shimadzu 2014 com três detectores, sendo dois TCDs equipados com 5 colunas empacotadas (2 Porapak Q, Porapak N, 1 MS – 13X e 1 MS – 5^a) e um FID equipado com coluna capilar (Stabilwax) de 30 metros de comprimento e com diâmetro interno de 0,53 milímetros. As condições cromatográficas empregadas são apresentadas na Tabela 2.

A produtividade dos produtos líquidos foi calculada pela Equação 3, sendo que as concentrações dos produtos foram determinadas por meio de curvas analíticas. Para metanol e etanol, as curvas analíticas foram obtidas utilizando-se o cromatógrafo a gás, o mesmo dos experimentos, pela injeção de $1\mu\text{l}$ de seis soluções padrões de metanol e etanol, em triplicata, com concentrações variando de 0,064 a 0,402 mM para o metanol e de 0,078 a 0,492 mM para o etanol. Após a obtenção das áreas correspondentes a cada concentração, de etanol e metanol, um gráfico foi construído relacionando-se a área do pico, eixo y, e a concentração do álcool, eixo x, gerando assim uma equação do primeiro grau que foi utilizada para se determinar a concentração dos álcoois produzidos.

$$Produtividade_{Liq.} \left(\frac{mol_{Liq.}}{h. g_{cat}} \right) = \frac{[Liq.]}{Tempo * m_{cat}} * V_{Total} \quad \text{Equação (3)}$$

em que:

m_{cat} – Massa de catalisador, em gramas (g);

V_{Total} – Volume total do condensado, em litros (L);

[Liq] – Concentração dos produtos líquidos, em mols/L;

Tempo – Tempo de reação correspondente à coleta do condensado, em horas (h).

Tabela 2 - Método cromatográfico empregado na obtenção das curvas analíticas e nas investigações de hidrogenação de CO₂.

Parâmetros Split	Condições
Temperatura	200 °C
Modo de injeção	Split
Tempo dividido	1,0 min
Gás de arraste	He
Pressão	41,7 kPa
Fluxo total	50,9 mL/min
Fluxo da coluna	7,98 mL/min
Fluxo de purga	3 mL/min
Velocidade Linear	56,2 cm/s
Razão do Split	5
Parâmetros FID	Condições
Taxa de amostragem	40 mseg
Tempo de corrida	9,33 min
Tempo de atraso	0
Parâmetros TCDs	Condições
Temperatura	150 °C
Temperatura da coluna	120 °C
Pressão He	290 kPa
Pressão He	160 kPa

3.3.2. Hidrogenação de dióxido de carbono com hidrogênio molecular sobre Cu

A hidrogenação do CO_2 com H_2 foi realizada usando-se um reator tubular de leito fixo de pirex em fluxo contínuo de diâmetro externo de 5 mm, seguindo-se o procedimental experimental descrito no item 3.3.1, até a etapa de ajuste da temperatura de trabalho. Após atingir a temperatura de trabalho substituiu-se o fluxo gasoso de hidrogênio pelo de gases reagentes, que consistiu em uma mistura de CO_2 e H_2 ($\text{CO}_2/\text{H}_2=1$ v/v) com vazão total de 40 mL/min. Para isso, as vazões de cada gás, CO_2 e H_2 , foram ajustadas para o valor de 20 mL/min. Os produtos líquidos dessa reação foram coletados ao final do tempo de reação de 1, 2 e 3h, e analisados no CG pela injeção de 1 μ L do condensado. A coleta foi realizada em um recipiente de vidro, contendo aproximadamente 2 mL de água ultra pura, visando-se desta maneira aprimorar o processo de condensação dos produtos líquidos. Em outra série de experimentos, para o tempo reacional de 3h, os produtos reacionais líquidos foram coletados em um frasco de vidro isento de água ultra pura, possibilitando a comparação destes resultados com os de outros estudos deste trabalho, em que esta metodologia foi aplicada. Os produtos gasosos e os reagentes não convertidos foram conduzidos em linha para o CG e analisados de forma online, sendo que o equipamento utilizado para esse processo foi o mesmo descrito no item 3.3.1. A produtividade dos compostos líquidos foi calculada segundo a equação 3.

3.3.3. Hidrogenação de dióxido de carbono com hidrogênio molecular sobre Cu previamente exposto ao vapor d'água

O processo reacional descrito nesta seção foi realizado em um reator tubular de leito fixo de pirex em fluxo contínuo de diâmetro externo de 5 mm. O procedimental experimental adotado foi o mesmo descrito no item 3.3.1, até a etapa de ajuste da temperatura de trabalho. Ao se atingir a temperatura de trabalho substituiu-se o fluxo gasoso de hidrogênio pelo de uma mistura de H_2O e N_2 , com razão molar igual 1, e vazão total de 40 mL/min. A superfície foi exposta a esta mistura por 3 horas. Arrastou-se a mistura para o reator por meio do borbulhamento de nitrogênio em água em um saturador encamisado, em que a temperatura da água foi mantida constante em 81,8 °C. A temperatura da água foi definida segundo o procedimento descrito no item 3.3.1. O objetivo desta etapa foi oxidar parcialmente a superfície do cobre metálico de forma a se obter espécies de Cu^+ e Cu^0 . Os produtos líquidos dessa etapa foram coletados ao final do tempo de reação e analisados no CG pela injeção de 1 μ L do condensado. Já os produtos gasosos foram conduzidos em linha para o CG e analisados de forma online. Ao término dessa etapa substituiu-se o fluxo de vapor d'água e nitrogênio pelo de gases reagentes, que consistiu em uma mistura de CO_2 e H_2 ($\text{CO}_2/\text{H}_2=1$ v/v) com vazão total de 40 mL/min, como informado no item 3.3.2. Os produtos líquidos dessa reação foram

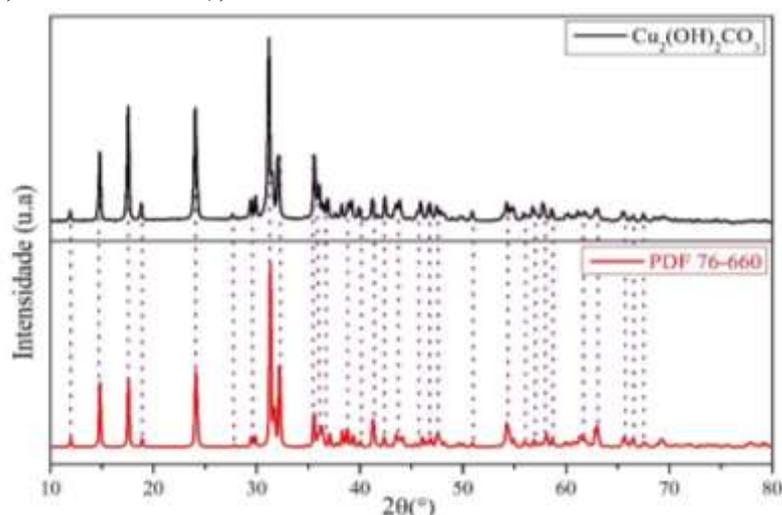
coletados ao final do tempo de reação, 3h, e analisados no CG pela injeção de 1µL do condensado. Os produtos gasosos e os reagentes não convertidos foram conduzidos em linha para o CG e analisados de forma online. O equipamento utilizado para a quantificação dos produtos foi o mesmo utilizado no item 3.3.1, e a produtividade dos compostos líquidos foi calculada segundo a equação 3.

4. RESULTADOS

4.1. Síntese e caracterização do material de cobre

O estudo da reação de hidrogenação do CO₂ a compostos C₂₊OH se inicia pela síntese e caracterização do material de cobre, empregado como catalisador. Na síntese deste material, na etapa que antecede a calcinação, obteve-se um sólido úmido sob a forma de pó e de coloração esverdeada. A natureza química deste composto foi investigada por DRX. O difratograma dele é apresentado na Figura 6, juntamente com o do composto padrão de Cu₂(OH)₂CO₃, disponível na base de dados Powder Diffraction File (PDF – 76-660). Ao se comparar os dois difratogramas observa-se que eles são similares, o que indica que o composto formado na etapa pré-calcinação da síntese do CuO é Cu₂(OH)₂CO₃ (malaquita), resultante da reação entre Cu(NO₃)₂*3H₂O e NaHCO₃.

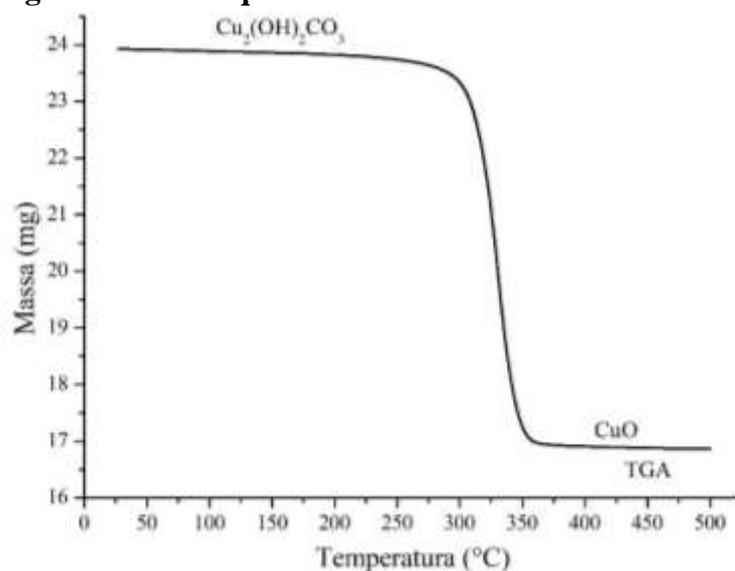
Figura 6 - Difratogramas de raios X do composto formado na etapa pré-calcinação da síntese do CuO, curva em preto, e do composto padrão de carbonato básico de cobre (Cu₂(OH)₂CO₃, PDF – 76-660), curva em vermelho.



Fonte: Próprio autor.

A calcinação da malaquita leva à formação de CuO. Para se determinar a temperatura ideal do processo de calcinação foi realizada uma análise termogravimétrica e o resultado dessa análise se encontra na Figura 7.

Figura 7 - Termograma da malaquita.



Fonte: Próprio autor.

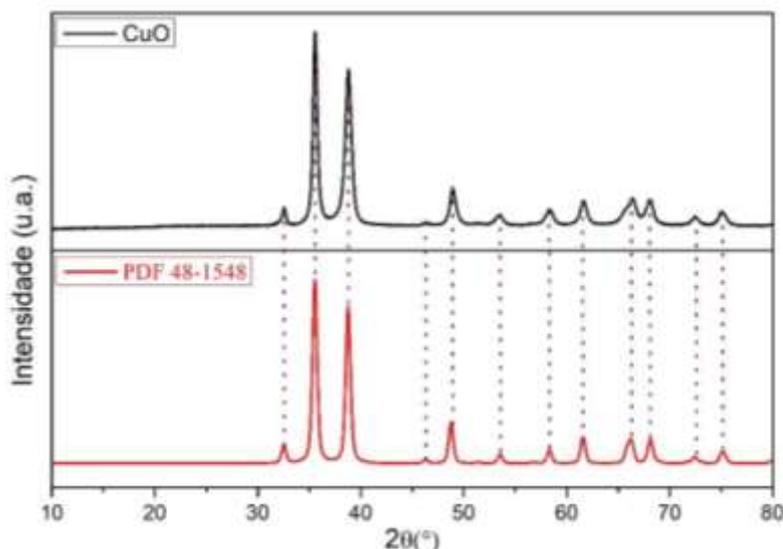
Por meio da análise do termograma mostrado na Figura 7 nota-se a presença de apenas um evento de decomposição térmica, que representa a transformação de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ em CuO pela perda de CO_2 e H_2O , como descrito na reação 10. O processo de perda mássica foi iniciado em torno de $290\text{ }^\circ\text{C}$ e finalizado por volta de $350\text{ }^\circ\text{C}$. A perda de massa observada no processo de decomposição térmica foi de aproximadamente 29,7% (7,1 mg). Estes resultados concordam com os de outro estudo reportado anteriormente (POURMORTAZAVI et al., 2019). No estudo em questão, foi observada uma perda de massa de 30,5% e temperatura final da decomposição térmica de $350\text{ }^\circ\text{C}$. Esses resultados também foram similares aos do trabalho desenvolvido por Zhang, Ni e Ye (2016) que sintetizaram microesferas hierárquicas de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ para posterior obtenção do CuO . Nesse trabalho, os pesquisadores observaram uma perda de massa de aproximadamente 28% na transformação térmica do carbonato básico de cobre a óxido de cobre e temperatura final da decomposição em torno de $350\text{ }^\circ\text{C}$. A partir destas análises, determinou-se que a temperatura de calcinação para a formação do CuO seria de $350\text{ }^\circ\text{C}$.



O material resultante da etapa de calcinação também foi investigado por DRX. A Figura 8 apresenta o perfil de difração do composto estudado e o de um padrão de CuO (PDF 48-1548). Os picos evidenciados em $2\theta = 32,6^\circ, 35,6^\circ, 38,8^\circ, 49,0^\circ, 53,5^\circ, 58,4^\circ, 61,6^\circ, 66,5^\circ, 68,1^\circ, 72,5^\circ, 75,2^\circ$ correspondem à difração dos planos cristalinos (110), (002/-111), (200/111), (-202), (020), (202), (-113), (022/31-1), 113/220), (311) e (004/22-2) do CuO ,

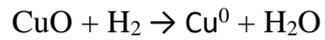
respectivamente. A similaridade entre os difratogramas indica que a síntese de CuO foi realizada com êxito.

Figura 8 - Difratogramas de raios X do catalisador de CuO sintetizado por precipitação (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO (curva em vermelho).



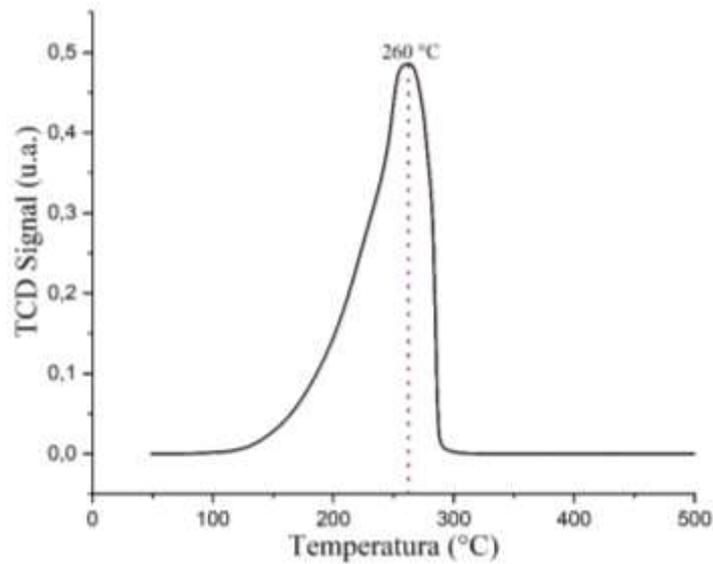
Fonte: Próprio autor.

Além da caracterização por DRX foram realizadas também análises de redução a temperatura programada com hidrogênio e de fisissorção de nitrogênio. A análise de RTP-H₂ foi realizada com o objetivo de determinar o perfil de redução dos óxidos e a temperatura a ser empregada no tratamento de redução do material, realizado antes dos ensaios catalíticos. A Figura 9 apresenta o perfil de redução do catalisador de CuO. Através da análise da Figura 9 observa-se a presença de um pico assimétrico de redução centrado em 260 °C. Este pico está associado à redução do CuO a cobre metálico, de acordo com a reação 11, em concordância com estudos anteriores, que reportaram temperaturas de redução do CuO a cobre metálico em torno de 220-450 °C (WANG et al., 2019 b). Após a análise desse resultado, determinou-se que a temperatura a ser utilizada no pré-tratamento de redução do material seria de 300 °C, em concordância com o trabalho de Zhao e colegas (2018). Determinada essa temperatura, realizou-se uma análise de DRX de uma amostra pré-tratada com o intuito de se investigar o estado de oxidação das espécies de cobre após esta etapa. O resultado desta análise encontra-se na Figura 10, juntamente com difratograma de uma amostra padrão de Cu metálico (PDF 85-1326). Pode-se observar que, devido à similaridade com o difratograma da espécie padrão, a amostra investigada foi majoritariamente reduzida de Cu²⁺ a Cu⁰, indicando a eficácia do processo de redução empregado neste trabalho.



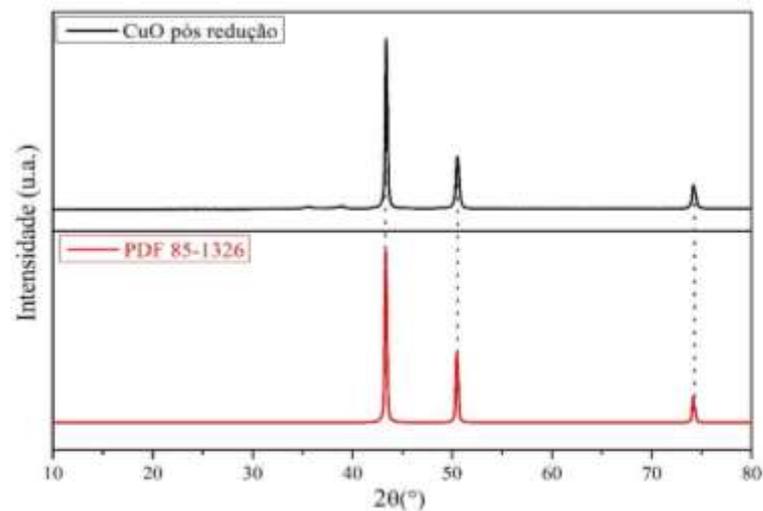
Reação (11)

Figura 9 - Perfil de redução do CuO, sintetizado pelo método de precipitação, a uma vazão de 30 mL/min de 10% H₂/N₂ (v/v) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.



Fonte: Próprio autor.

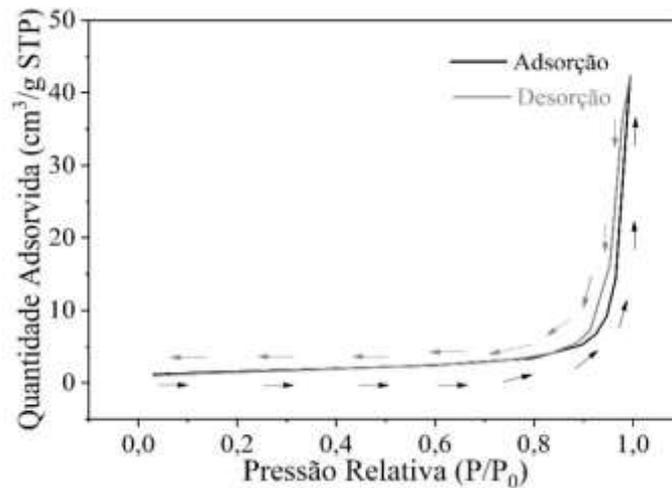
Figura 10 - Difratomogramas de raios X do material de cobre após a etapa de pré-tratamento de redução sob atmosfera de H₂ a 300 °C por 1h (curva em preto) e de uma amostra padrão de Cu metálico (PDF – 85-1326, curva em vermelho).



Fonte: Próprio autor.

Por fim a fisissorção de nitrogênio foi empregada para se determinar as propriedades texturais do catalisador. As áreas específicas do CuO e do Cu⁰, após redução sob atmosfera de hidrogênio, foram obtidas pelo método de BET, sendo a área específica do CuO de 11,9 m²/g e do Cu⁰ de 5,6 m²/g. Os resultados obtidos nesse trabalho são condizentes com os da literatura. Em trabalhos anteriores, relatou-se áreas específicas de CuO acima de 10 m²/g, que, por sua vez, são bem maiores que a do pó de CuO comercial (0,1 m²/g) (WANG et al., 2014; DEKA et al., 2016; DAS et al., 2018). A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção foi realizada empregando-se o cobre metálico e o resultado dessa análise encontra-se na Figura 11. Na isoterma de adsorção, mostrada na Figura 11, observa-se que a quantidade de nitrogênio adsorvido é praticamente constante no intervalo de P/P₀ entre 0,03 e 0,39 e aumenta subitamente a partir de 0,6, assemelhando-se a uma isoterma do tipo III, que se refere a um material não poroso (SCHMAL, 2012). Além disso, o perfil da isoterma de dessorção é similar ao perfil da isoterma de adsorção.

Figura 11 - Isoterma de adsorção e dessorção do CuO pós tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio a 300 °C por 1h.



Fonte: Próprio autor.

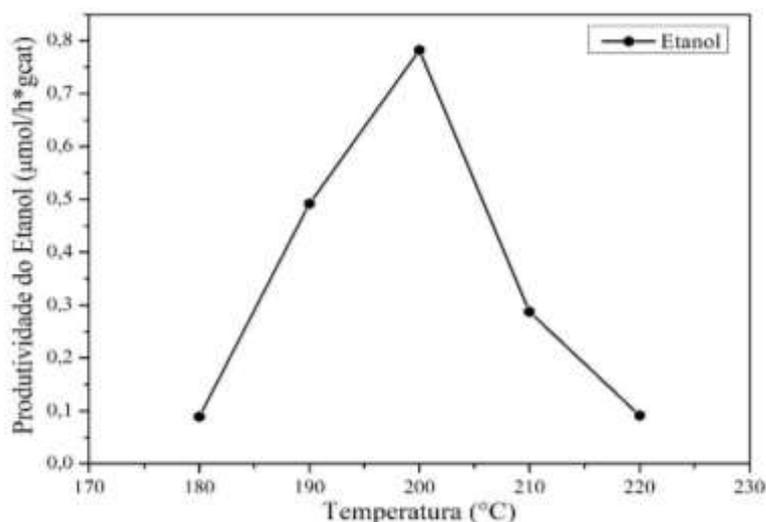
4.2. Ensaios Catalíticos

4.2.1. Hidrogenação de dióxido de carbono com vapor d'água sobre Cu

O catalisador de cobre foi empregado em ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ com vapor de água, na proporção molar de CO₂/H₂O = 1. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 180 °C a 220 °C, sob pressão atmosférica, e os resultados de produtividade

do etanol, que foi o único produto líquido detectado nas condições investigadas, encontram-se na Figura 12. Observa-se que os dados de produtividade do etanol em função da temperatura têm um comportamento crescente até 200 °C e decrescente após essa temperatura. A produtividade do etanol manteve em torno de 0,09 $\mu\text{mol/h.gcat}$ em 180 °C e 220 °C, passando por um máximo de 0,78 $\mu\text{mol/h.gcat}$ em 200 °C. Uma tendência similar foi evidenciada no trabalho de Silva (2020), desenvolvido anteriormente no nosso grupo de pesquisa. Entretanto, as produtividades do etanol reportadas aqui foram relativamente inferiores. No trabalho de Silva (2020) as produtividades oscilaram de 1,20 $\mu\text{mol/h.gcat}$, na temperatura de 180 °C, a 1,08 $\mu\text{mol/h.gcat}$, em 220°C, tendo um valor máximo de 1,82 $\mu\text{mol/h.gcat}$ a 200 °C. A diferença entre os dois trabalhos pode estar associada às características dos catalisadores de cobre empregados, como, por exemplo, a área específica. Embora as condições de síntese destes materiais tenham sido similares, no presente estudo a área específica do CuO foi de 11,9 m^2/g , enquanto a do CuO empregado no estudo anterior foi de 20,7 m^2/g . De acordo com o trabalho de Silva (2020), a área específica do CuO influencia no desempenho catalítico à produção de etanol. Em particular, naquele trabalho, foram investigados materiais com áreas que variaram de 2,3 a 20,7 m^2/g e se observou que a produtividade do etanol aumentou com o aumento da área específica.

Figura 12 - Produtividade do etanol referente à hidrogenação de CO_2 com vapor d'água a uma vazão total de 40mL/min, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1$, pressão atmosférica e com 0,5g de catalisador de CuO.

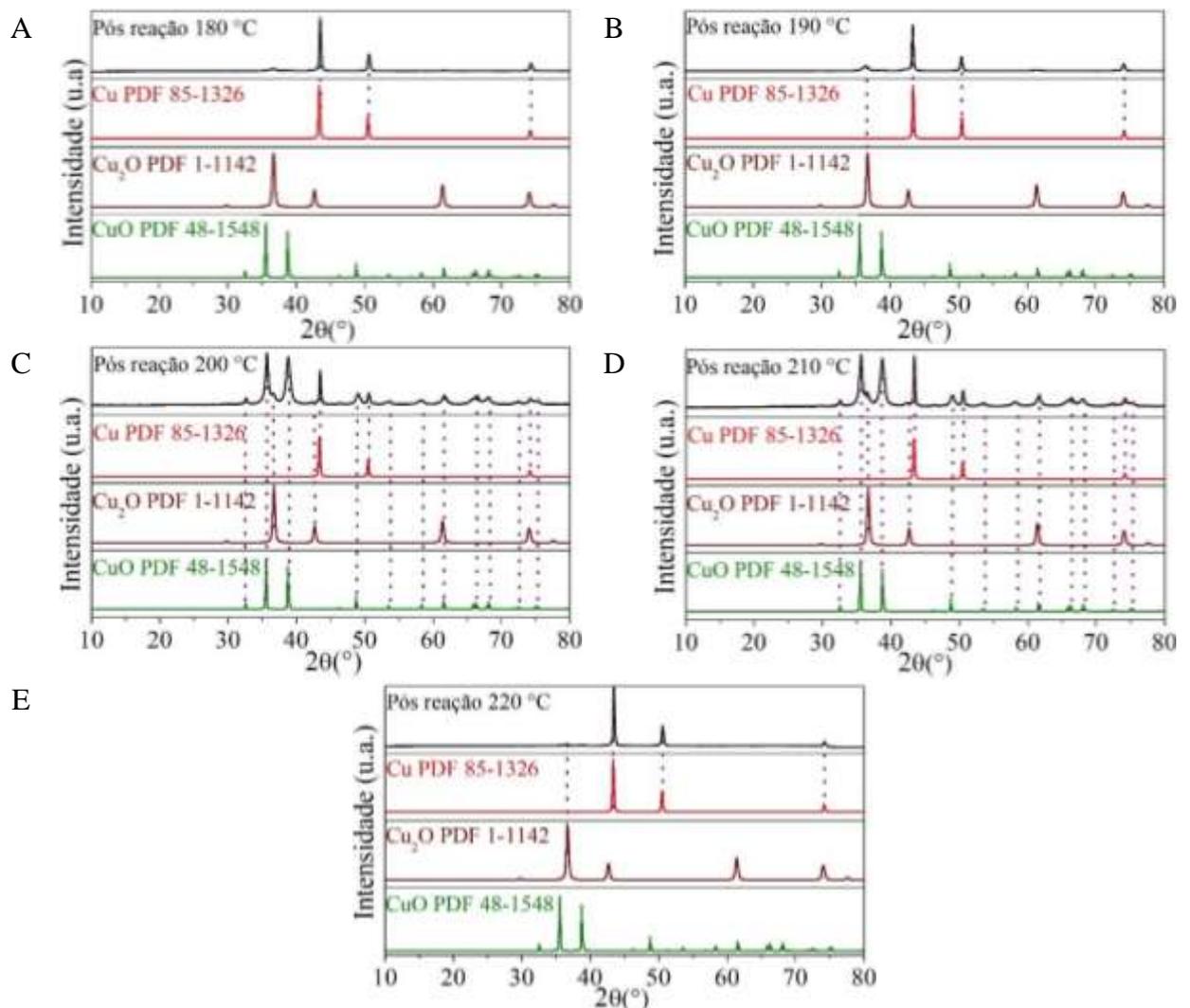


Fonte: Próprio autor.

Com o intuito de se compreender a relação entre a produtividade do etanol e o estado de oxidação do cobre em condições reacionais, os catalisadores de cobre, após terem sido

empregados na reação de hidrogenação do CO_2 com vapor de água nas temperaturas de $180\text{ }^\circ\text{C}$ a $220\text{ }^\circ\text{C}$, foram analisados por difratometria de raios X. Os resultados destas análises encontram-se na Figura 13, juntamente com os difratogramas dos padrões de Cu, Cu_2O e CuO . Convém destacar que, nas reações de hidrogenação de CO_2 investigadas aqui, o material de cobre de partida foi tratado sob atmosfera de hidrogênio em uma etapa anterior à da reação. Segundo os dados de DRX (Figura 10) este material apresentou principalmente uma fase cristalina de Cu metálico.

Figura 13 - Difratogramas das amostras pós reação de hidrogenação de CO_2 com vapor d'água nas temperaturas de (A) $180\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $190\text{ }^\circ\text{C}$, (C) $200\text{ }^\circ\text{C}$, (D) $210\text{ }^\circ\text{C}$ e (E) $220\text{ }^\circ\text{C}$.



Fonte: Próprio Autor

O que se observa na Figura 13 é que, dependendo das condições reacionais, ou seja, na presença de CO_2 e vapor d'água em diferentes temperaturas, o estado de oxidação do cobre foi alterado em relação ao do material de partida. Na temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 13A), a

amostra pós-reação apresentou picos referentes ao cobre metálico e também ao Cu^+ . Considerando-se os picos em $2\theta = 36,6$ e $43,5$, correspondentes ao Cu^+ e Cu^0 , respectivamente, a relação entre as intensidades dos picos de cobre parcialmente oxidado e reduzido é de aproximadamente 0,08. De $180\text{ }^\circ\text{C}$ a $190\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 13B) a relação entre as intensidades dos picos de Cu^+ e Cu^0 aumentou para cerca de 0,15. Em $200\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 13C), além de Cu^+ e Cu^0 , a amostra apresentou também Cu^{2+} com uma intensidade relativa de 1,39, considerando-se como referência o pico em $2\theta = 43,5$, referente ao cobre reduzido, e o pico de $2\theta = 35,7$ referentes ao Cu^{2+} . De $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $210\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 13D), houve uma diminuição da relação entre as intensidades dos picos de Cu^{2+} e Cu^0 para cerca de 1,02. Finalmente, em $220\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 13E), observa-se principalmente uma fase cristalina de Cu^0 . Portanto, estes resultados mostram que de $180\text{ }^\circ\text{C}$ a $200\text{ }^\circ\text{C}$, houve um aumento gradual da oxidação das espécies de cobre. Por outro lado, a partir de $200\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra passou a ser progressivamente reduzida sob condições reacionais.

A oxidação de cobre metálico a Cu_2O e CuO pode ser expressa pelas reações 12 e 13, mostradas abaixo.

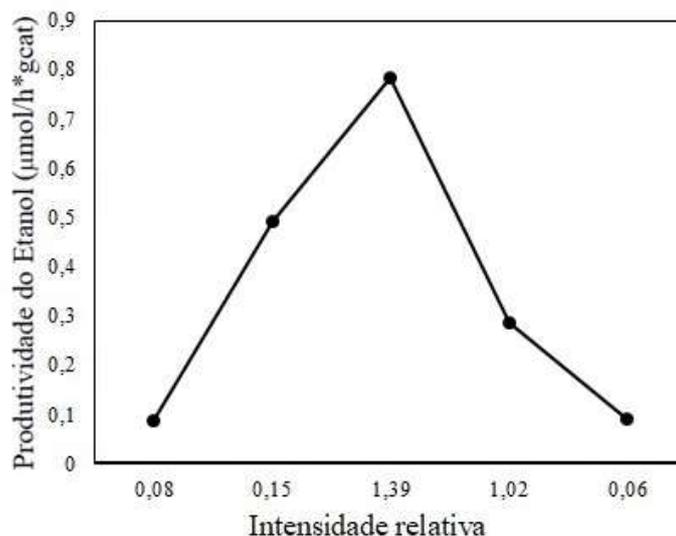


Nota-se que, nas reações 12 e 13, produz-se H_2 , além de óxido de cobre. Estas reações são endotérmicas, o que pode explicar o aumento gradual da oxidação do cobre até $200\text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, a partir desta temperatura, em presença de H_2 , a intensificação da redução da amostra pode estar associada a condições propícias à redução de óxidos de cobre, de acordo os dados de RTP- H_2 (Figura 9).

A tendência de grau de oxidação do material de cobre em condições reacionais em função do aumento de temperatura é consistente com a de produtividade do etanol em função do aumento de temperatura, Figura 14. Estes resultados indicam que, na reação de hidrogenação de CO_2 na presença de vapor d'água, óxidos de cobre são importantes para a produção de etanol, embora neste trabalho não se tenha informações sobre o papel dos óxidos de cobre nesta reação. Estes resultados concordam com aqueles relatados por Zhao et al. (2018) sobre a reação de hidrogenação de CO_2 com H_2O em $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$ e com o trabalho de An et al. (2019) sobre a reação de hidrogenação de CO_2 com H_2 em $\text{Zr}_{12}\text{-bpdc-Cu}^{\text{II}}\text{Li}$ na temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 2 MPa . Eles observaram que o estado de oxidação do cobre

é importante para a reação de hidrogenação do CO₂ a etanol, sendo que, o Cu⁺ foi considerado um sítio ativo para a reação. Além de impactar no estado de oxidação do cobre do catalisador, os resultados do presente trabalho também sugerem que a água participa da reação de hidrogenação de CO₂ (Reação 14) como fonte de hidrogênio. De acordo com esta hipótese, a reação global, pode ocorrer em duas etapas, a primeira etapa envolve a oxidação do cobre metálico e a formação de hidrogênio e a segunda etapa compreende a reação entre o hidrogênio e o CO₂. Não se pode descartar a possibilidade de espécies de hidrogênio residual da etapa de pré-tratamento de redução também participarem da reação de hidrogenação de CO₂ como fonte de hidrogênio. Estas espécies podem se adsorver estavelmente sobre a superfície do material reduzido (SAMSON et al., 2014).

Figura 14 - Relação entre produtividade de etanol e a intensidade relativa (cobre oxidado/cobre reduzido).



Fonte: Próprio autor.



Para confirmar a importância dos óxidos de cobre na hidrogenação de CO₂, investigou-se a reação com hidrogênio molecular, na ausência de vapor d'água. Nestas condições, esperava-se que a oxidação do catalisador de cobre fosse menos pronunciada que aquela observada nos estudos desenvolvidos com vapor d'água e, se a hipótese de que os óxidos de cobre são importantes para a formação de etanol é válida, não haveria produção relativamente significativa de etanol.

4.2.2. Hidrogenação de dióxido de carbono com hidrogênio molecular sobre Cu

A hidrogenação de CO₂ com H₂ foi investigada nas temperaturas de 180 °C, 200 °C e 220 °C, sob pressão atmosférica, com razão em volume de CO₂/H₂ = 1, a um fluxo total de 40 mL/min. Previamente aos ensaios catalíticos, o CuO foi tratado, *in situ*, com H₂ a uma vazão de 30 mL/min na temperatura de 300 °C por um período de 1 hora para a redução do Cu²⁺ a Cu⁰. Os resultados dos produtos líquidos obtidos na hidrogenação de CO₂ com hidrogênio molecular sobre o catalisador de cobre pré-tratado estão descritos na Tabela 3. Observa-se que houve produção de metanol, além de etanol, nas condições investigadas. A produtividade do metanol se manteve constante entre as temperaturas de 180 °C e 200 °C, no valor de 0,0089 μmol/h.gcat, e aumentou para 0,0126 μmol/h.gcat a 220 °C. Já a produtividade do etanol aumentou de 0,0038 μmol/h.gcat a 180 °C para 0,0098 μmol/h.gcat a 200 °C, decaindo, em seguida, para 0,0039 μmol/h.gcat a 220 °C. Ao se comparar os resultados de produtividade do etanol obtidos nessa seção com os da seção 4.2.1 (Hidrogenação de dióxido de carbono com vapor d'água sobre Cu), observa-se que, nas temperaturas de 180 °C, 200 °C e 220 °C, a produtividade do etanol foi consideravelmente mais elevada quando o processo de hidrogenação do CO₂ ocorreu com o vapor de água. Em particular, a 200 °C a produtividade do etanol foi cerca de 80 vezes maior na reação com vapor d'água.

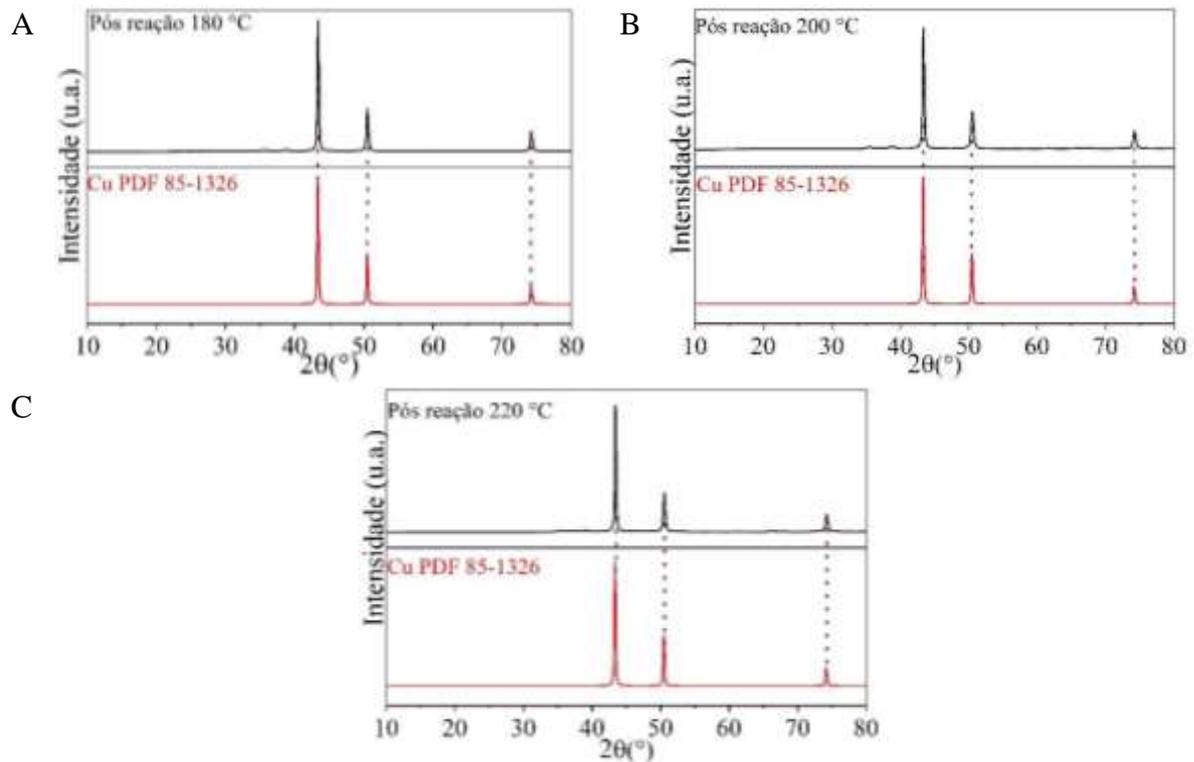
Tabela 3 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO₂ com H₂.

Temperatura (°C)	Metanol (μmol/h.gcat)	Etanol (μmol/h.gcat)
180	0,0089	0,0038
200	0,0089	0,0098
220	0,0126	0,0039

O desempenho do catalisador na hidrogenação catalítica de CO₂ com H₂, na ausência de vapor d'água, pode estar associado ao estado de oxidação das espécies de cobre que compõe o catalisador. A Figura 15 mostra os difratogramas de raios X dos materiais de cobre após a reação de hidrogenação de CO₂ com H₂ nas temperaturas de 180 °C, 200 °C e 220 °C e de uma amostra padrão de cobre metálico (PDF 85-1326). Mediante um estudo da Figura 15 pode-se observar que as condições reacionais empregadas nos ensaios catalíticos não ocasionaram nenhuma alteração importante no estado de oxidação das espécies de cobre em relação ao material pré-tratado de partida. É importante ressaltar que o material utilizado na reação, advindo do processo de redução *in situ*, era composto por uma fase cristalina de Cu⁰, de acordo

com os dados de DRX exibidos na Figura 10. Estes resultados sugerem que o cobre metálico é menos eficiente para a produção de etanol que as misturas de cobre metálico e óxidos de cobre evidenciadas nos materiais aplicados à reação de hidrogenação de CO₂ com vapor d'água (seção 4.2.1) e confirmam a importância dos óxidos de cobre na hidrogenação de CO₂ a etanol.

Figura 15 - Difratomogramas das amostras pós reação de hidrogenação de CO₂ com H₂ nas temperaturas de (A) 180 °C, (B) 200 °C e (C) 220 °C.



Fonte: Próprio Autor

Afim de avaliar a produtividade dos álcoois na hidrogenação de CO₂ com H₂ em diferentes tempos reacionais, investigou-se a reação na temperatura de 200 °C pelo período de 1, 2 e 3h, sob pressão atmosférica, com razão em volume de CO₂/H₂ = 1, a um fluxo total de 40 mL/min. Realizou-se um experimento para cada tempo reacional estudado e, a cada experimento, partiu-se de uma nova alíquota de CuO, que foi pré tratado *in situ* em atmosfera redutora de H₂ na temperatura de 300 °C durante 1h para a redução do Cu²⁺ a Cu⁰. A quantificação dos produtos líquidos foi realizada após um período reacional de 1h, 2h ou 3h. Os resultados obtidos para a hidrogenação do CO₂ com H₂ nos tempos reacionais de 1h, 2h e 3h são mostrados na Tabela 4. Ao se examinar a Tabela 4 pode-se observar um aumento gradual na produção do metanol com o aumento do tempo reacional, sendo que com 1h, 2h e 3h de reação as produtividades de metanol foram de 0,181 μmol/g*gcat, 0,319 μmol/g*gcat e 0,752 μmol/g*gcat, respectivamente. Já o etanol só pôde ser quantificado quando a reação se

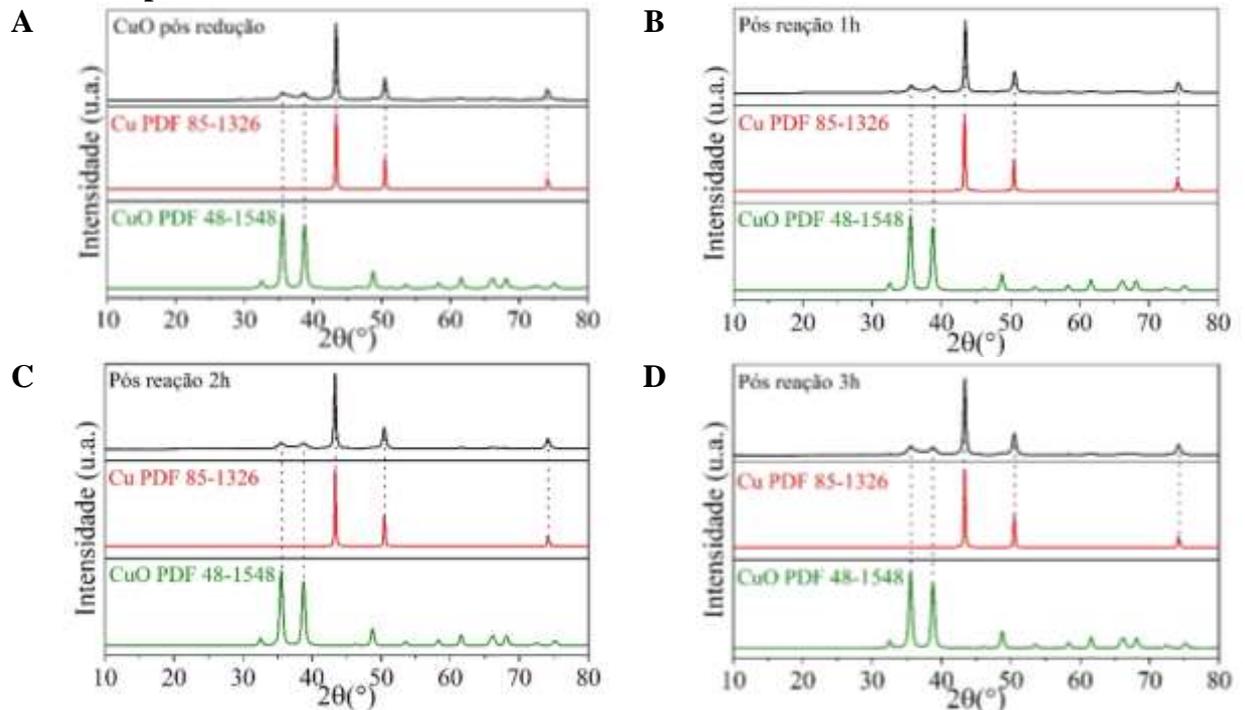
processou pelo período de 3h, no qual foi obtido uma produtividade de 0,036 $\mu\text{mol/g}^*\text{gcat}$. Ao comparar as produtividades de álcoois em 3h de reação a 200 °C sob pressão atmosférica, vazão total de 40 mL/min e razão volumétrica de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1$, mostradas nas Tabelas 3 e 4, observa-se que os valores da Tabela 4 são relativamente maiores. Essa diferença pode estar associada a variações nas características do material utilizado na reação de hidrogenação de CO_2 com H_2 e também à alteração no método de coleta dos produtos líquidos, que, nos experimentos em que se empregou diferentes tempos de reação, foi realizado com água no coletor.

Tabela 4 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO_2 com H_2 em catalisadores de cobre, na temperatura de 200 °C, em diferentes tempos reacionais.

Tempo reacional (h)	Metanol ($\mu\text{mol/h.gcat}$)	Etanol ($\mu\text{mol/h.gcat}$)
1	0,181	-
2	0,319	-
3	0,752	0,036

Na Figura 16 são apresentados os difratogramas da amostra de CuO pós redução com H_2 , na temperatura de 300 °C por um período de 1h, e das amostras pós reação com CO_2 e H_2 na temperatura de 200 °C por 1h, 2h e 3h. Em geral, na Figura 16A-D observam-se picos intensos relacionados ao cobre metálico e também picos menos pronunciados referentes ao CuO . O fato da reação de hidrogenação de CO_2 ter se iniciado em um material que apresentasse espécies de cobre metálico e de cobre oxidado pode ter contribuído para a intensificação da produção de álcoois. Além disso, a adição de 2mL de água ao frasco coletor, antes de iniciar a reação, pode ter favorecido o processo de condensação dos produtos líquidos, o que também pode ter colaborado para a coleta de maiores quantidades de álcoois.

Figura 16 - Difratogramas do catalisador de CuO após o pré tratamento com H₂ a 300 °C por 1h (A), e após hidrogenação de CO₂ com H₂ na temperatura de 200 °C pelo período de 1h (B) 2h (C) e 3h (D). Para comparação, são apresentados também os difratogramas de amostras padrão de Cu e CuO.



Fonte: Próprio Autor

Com o intuito de investigar a ocorrência de sinterização do catalisador de cobre durante o processo reacional, os materiais pós reação de 1h, 2h e 3h, foram analisados por fisissorção de N₂. Foram obtidas áreas superficiais específicas de 6,31 m²/g, 6,35 m²/g e 6,32 m²/g para os materiais de Cu aplicados à reação por 1h, 2h e 3h, respectivamente. Com base nestes resultados, é possível concluir que, nas condições investigadas no presente trabalho, não houve alterações significativas na área superficial específica do material com o aumento do tempo reacional, ou seja, o catalisador não sofreu um processo de sinterização. Diferentemente do que se observou no presente trabalho, comparando-se as áreas superficiais específicas do material reduzido pré e pós-reação de hidrogenação de CO₂ na presença de vapor d'água por 3h, da Silva (2020) evidenciou a sinterização das partículas de cobre após a reação, o indica que o vapor d'água interfere na estabilidade do material.

A seguir, para avaliar a formação de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ com H₂ em materiais contendo óxidos de cobre, investigou-se a reação de hidrogenação de CO₂ com vapor d'água em duas etapas desacopladas. Em uma primeira etapa, na temperatura de reação, a superfície de cobre pré-tratada foi exposta a uma corrente de vapor d'água. Então, na mesma

temperatura, a corrente de vapor d'água, foi substituída por uma corrente contendo a mistura de gases reagentes CO₂ e H₂. Os resultados destes estudos são mostrados na seção 4.2.3.

4.2.3. Hidrogenação de dióxido de carbono com hidrogênio molecular sobre Cu previamente exposto ao vapor d'água

Nesta parte do trabalho, investigou-se a hidrogenação de CO₂ com H₂ sobre catalisadores de cobre pré-tratados expostos ao vapor d'água. O primeiro passo consistiu na exposição por 3 horas do cobre metálico, obtido a partir do pré-tratamento de redução *in situ*, a uma corrente de vapor d'água em nitrogênio (H₂O/N₂ = 1) com uma vazão total de 40 mL/min, sendo que nessa etapa se observa a formação de H₂. Na sequência, o segundo passo foi aplicar a superfície de cobre, previamente exposta ao vapor d'água, na hidrogenação do CO₂ com H₂. Nesta etapa, empregou-se uma vazão total de 40 mL/min de uma mistura de CO₂/H₂ = 1. Esta sequência de etapas foi realizada em três condições diferentes de temperatura, a 180 °C, 200 °C e 220 °C, sob pressão atmosférica.

Na etapa de exposição do material pré-tratado ao vapor d'água, detectou-se hidrogênio como produto reacional, o que indica a ocorrência das reações 12 e/ou 13.

Os resultados das análises cromatográficas dos produtos líquidos da hidrogenação de CO₂ com H₂, após 3 horas de reação, são apresentados na Tabela 5. Observa-se que o aumento da temperatura de 180 °C a 200 °C fez com que a produtividade do metanol diminuísse e a produtividade do etanol aumentasse. Entretanto, quando a temperatura passou de 200 °C para 220 °C evidenciou-se um comportamento contrário, ou seja, a produtividade do metanol aumentou e a do etanol decresceu. Comparando-se as quantidades de etanol obtidas nos diferentes processos (Tabelas 3 e 5), empregando-se a mesma metodologia de coleta dos produtos líquidos, nota-se que a hidrogenação de CO₂ com H₂ sobre o material pré-tratado e exposto ao vapor d'água levou a produtividades consideravelmente maiores do que a reação sobre o catalisador apenas pré-tratado (seção 4.2.2).

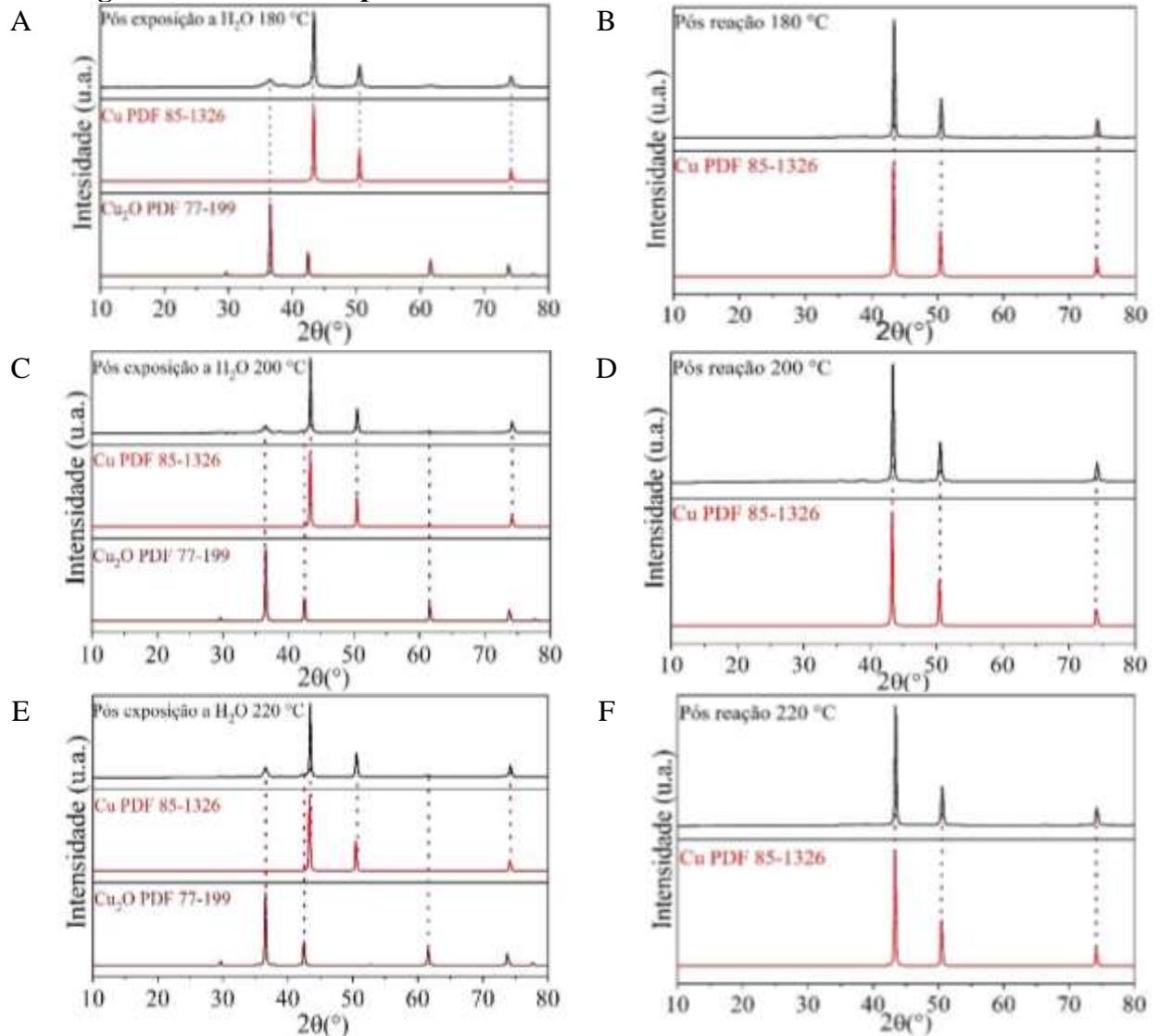
Tabela 5 - Produtividade dos produtos líquidos da hidrogenação de CO₂ com H₂ em catalisadores de cobre pré-tratados expostos ao vapor d'água.

Temperatura (°C)	Metanol (μmol/h.gcat)	Etanol (μmol/h.gcat)
180	0,0135	0,0064
200	0,0036	0,0448
220	0,0411	0,0049

Para avaliar o estado de oxidação do cobre nos materiais pré-tratados e expostos ao vapor d'água antes e após a reação de hidrogenação do CO_2 com H_2 , realizou-se um estudo das características cristalográficas dos catalisadores nas temperaturas de 180 °C, 200 °C e 220 °C. Os resultados destas análises são apresentados na Figura 17, juntamente com os difratogramas de amostras padrão de Cu (PDF 85-1326) e Cu_2O (PDF 77-199). Na Figura 17, observa-se que o material exposto ao vapor d'água foi parcialmente oxidado. Foram evidenciadas apenas fases cristalinas de Cu^+ , além de Cu^0 . Entretanto, sob condições reacionais, ou seja, na presença de CO_2 e H_2 nas temperaturas investigadas, os óxidos de cobre foram totalmente reduzidos a Cu^0 . Mesmo com a redução dos óxidos de cobre ao longo das três horas de reação, a presença destas espécies no período de reação levou a maiores produtividades de etanol no final das 3 horas de reação do que o material apenas pré-tratado, em que o estado de oxidação da fase cristalina manteve-se preferencialmente Cu^0 antes e depois da reação.

Após verificar que espécies de cobre oxidado são importantes para melhorar a produtividade aos álcoois, realizou-se a hidrogenação do CO_2 em CuO (material pós-calcinação, sem pré-tratamento de redução sob atmosfera de hidrogênio). O que este estudo mostrou é que quando a reação de hidrogenação do CO_2 ocorre em uma superfície que apresenta apenas espécies de Cu^{2+} não há a produção de metanol e etanol. Estes resultados reforçam a hipótese de que misturas de cobre metálico e óxido de cobre (seção 4.2.1 e 4.2.3) são mais eficientes que apenas o Cu metálico (seção 4.2.2) à hidrogenação de CO_2 a etanol.

Figura 17 - Difratomogramas dos catalisadores após a exposição do material pré-tratado ao vapor d'água nas temperaturas de (A) 180 °C, (C) 200 °C e (E) 220 °C e após a exposição do material pré-tratado ao vapor d'água e a hidrogenação de CO₂ com H₂ nas temperaturas de (B) 180 °C, (D) 200 °C e (F) 210 °C. Para comparação, são apresentados também os difratogramas de amostras padrão de Cu e Cu₂O.



Fonte: Próprio Autor

É importante enfatizar que a formação dos óxidos de cobre está relacionada com as condições experimentais empregadas (gases reagentes e temperatura). Embora o impacto da proporção de Cu metálico e óxidos de cobre na produção de etanol não tenha sido investigada aqui, há evidências neste trabalho de que a presença de espécies de Cu²⁺, além de Cu⁺, levam a um incremento na produção de etanol (Figuras 13 e 17). Além disso, os resultados deste trabalho suportam a hipótese de que a reação de hidrogenação de CO₂ a etanol na presença de vapor d'água compreende duas etapas, uma envolvendo a oxidação da superfície de Cu e a formação de H₂ e outra em que o CO₂ reage com o H₂ sobre o catalisador parcialmente oxidado.

5. CONCLUSÕES

A transformação da malaquita em CuO ocorreu no intervalo de temperatura abaixo de 350 °C e levou a uma perda de 29,0% em massa. Com base nestes dados, determinou-se que a temperatura de calcinação seria de 350 °C. Estudos realizados no material de cobre, após a calcinação, confirmam que o método de síntese empregado foi eficaz para a produção do composto desejado (CuO), e que o material se reduz abaixo de 300 °C. Além disso, constatou-se que o catalisador de cobre, nas condições investigadas, foi ativo à hidrogenação de CO₂ a etanol, principal produto de interesse deste trabalho, e que o estado de oxidação do cobre, a temperatura, o tempo reacional e a fonte de hidrogênio são parâmetros que influenciam de forma significativa a produtividade do etanol. A maior produtividade do etanol foi obtida na temperatura de 200 °C na presença de vapor d'água. Nestas condições, o óxido de cobre se mostrou importante à formação de etanol e a água atuou como fonte de hidrogênio para a hidrogenação de CO₂. Os resultados deste trabalho indicam que reação de hidrogenação de CO₂ a etanol na presença de vapor d'água compreende duas etapas, uma envolvendo a oxidação da superfície de Cu e a formação de H₂ e outra em que o CO₂ reage com o H₂ sobre o catalisador parcialmente oxidado. Ao se aplicar o H₂, ao invés do vapor de água, em materiais parcialmente oxidados, o que se observou foi uma melhora na produtividade aos álcoois em relação ao cobre metálico, indicando, portanto, que diferentes espécies de cobre são necessárias para intensificar a produção de álcoois.

6. PERSPECTIVAS

Neste trabalho, algumas questões em aberto foram elucidadas sobre o processo de hidrogenação do CO₂ em catalisador de cobre, tendo como fonte de hidrogênio o vapor de água e o hidrogênio molecular. Outros pontos, que podem trazer uma maior compreensão sobre a hidrogenação do dióxido de carbono a álcoois, podem ser explorados em trabalhos futuros. Dentre esses pontos tem-se o impacto da proporção de óxidos de cobre e cobre metálico na produção do etanol, que poderá ser esclarecido por meio da reação de hidrogenação do CO₂ com H₂ em materiais pré-tratados sob diferentes condições de temperatura e tempo. Outra questão que também pode ser investigada é se o hidrogênio residual da etapa de pré-tratamento está atuando como fonte de hidrogênio para a hidrogenação do CO₂ quando essa reação é processada com vapor de água. Este ponto poderá ser esclarecido alterando-se o gás utilizado no processo de redução do catalisador. Por exemplo, pode-se utilizar CO como gás redutor ao invés de H₂ e, a seguir, realizar a reação de hidrogenação do CO₂ com vapor de água. Poderá

ser estudada também a estabilidade do catalisador de cobre no processo de hidrogenação do CO₂, quando se tem como fonte de hidrogênio o vapor de água e, para isso, ensaios catalíticos com diferentes tempos reacionais poderão ser realizados, juntamente com análises de caracterização dos materiais pós reação. Informações importantes também podem ser obtidas ao variar as condições experimentais, como proporções entre o dióxido de carbono e o hidrogênio molecular ou o vapor de água. Além disso, os intermediários reacionais do processo de síntese do etanol a partir da hidrogenação do CO₂ com vapor de água podem ser explorados através de ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ com dosagens variadas de CO e metanol e também ensaios catalíticos de hidrogenação do CO com dosagens variadas de CO₂, tendo como fonte de hidrogênio o vapor de água. Por fim, uma maior compreensão do mecanismo reacional da hidrogenação do CO₂ com vapor de água poderia ser alcançada realizando-se estudos de espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AN, Bing et al. Cooperative copper centres in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 8, agost. 2019, p. 709-717. Disponível em : <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0308-05>
- AZETA, Osarhiemhen et al. A review on the sustainable energy generation from the pyrolysis of coconut biomass. **Scientific African**, v. 13, p. e00909, 2021.
- BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 139, n. 20, p. 6827–6830, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03101>
- BRIDGEMAN, O. C.; ALDRICH, E. W. Vapor pressure tables for water. 1964.
- CENTI, G.; PERATHONER, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 148, n. 3–4, p. 191–205, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>
- COELHO, Gustavo Ferreira et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences, Umuarama**, v. 3, p. 291-317, 2014.
- CRUZ, A. J. G.; JUNIOR, A. C. B. **Fundamentos de Balanços de Massa e Energia**. 2º ed. [S. l.: s. n.]. E-book. Disponível em: edufscar.com.br/fundamentos-de-balancos-de-massa-e-energia-2-edicao Fundamentos de Balanços de Massa e Energia apresenta de forma, na análise de processos químicos. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0450-y>
- DAS, Sameeran Kumar et al. Spherical CuO nanoparticles as catalyst for Chan–lam cross-coupling reaction under base free condition. **Catalysis Letters**, v. 148, n. 2, p. 547-554, 2018.

DASIREDDY, Venkata DBC; LIKOZAR, Blaž. The role of copper oxidation state in Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. *Renewable Energy*, v. 140, p. 452-460, 2019.

DEKA, Pangkita et al. Influence of CuO morphology on the enhanced catalytic degradation of methylene blue and methyl orange. *RSC advances*, v. 6, n. 97, p. 95292-95305, 2016.

DONG, Xiaosu et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared by precipitation-reduction method. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 191, p. 8-17, 2016.

DUBÉ, P.; BRISARD, G. M. Influence of adsorption processes on the CO₂ electroreduction: An electrochemical mass spectrometry study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, [S. l.], v. 582, n. 1-2, p. 230-240, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.04.016>

FEDOROV, Aleksandr V. et al. Temperature-programmed reduction of model CuO, NiO and mixed CuO-NiO catalysts with hydrogen. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], v. 844, p. 156135, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156135>.

FLORES, Karen Aline Valter. Modelagem cinética da redução à temperatura programada de catalisadores metálicos. 2018.

GAIOTO, Carolina Cazelato. **Oxidação seletiva de CO em corrente rica de H₂ utilizando óxidos mistos promovidos com platina**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2012.

GAO, Peng et al. Novel heterogeneous catalysts for CO₂ hydrogenation to liquid fuels. *ACS Central Science*, v. 6, n. 10, p. 1657-1670, 2020

GAO, Y. et al. Heterogeneous Catalysis of CO₂ Hydrogenation to C₂₊ Products. *Acta Physico-Chimica Sinica*, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 858-872, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB201802061>

GOMES, Danilo José Coura. **Síntese, caracterização e estudo termoanalítico dos madelatos de alguns metais de transição bivalentes no estado sólido**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista (USP), 2013.

GOMES, Rachel Novaes et al. Desenvolvimento da química verde no cenário industrial brasileiro. 2018.

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*, [S. l.], v. 391, n. 1-2, p. 141-147, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03935-A](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03935-A)

HE, X. CO₂ Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, [S. l.], v. 5, n. 6, p. 145, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.11648/j.ogce.20170506.14>

HE, Zhenhong et al. Water-enhanced synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ catalyst under Milder conditions. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 55, n. 2, p. 737-741, 2016.

HORI, Yoshio 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.

HUANG, Chunlei et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO plate model catalyst: Effects of reducing gas induced Cu nanoparticle morphology. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 221-230, 2019.

HUANG, W.; YIN, L.; WANG, C. Modified copper-cobalt-chromium oxide catalysts for CO₂ hydrogenation to mixed alcohols(C1-C_θ). **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 36, n. 6–9, p. 589–592, 1995. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0196-8904\(95\)00074-N](https://doi.org/10.1016/0196-8904(95)00074-N)

JEFFRY, Luqman et al. Use of greenhouse gases: a review. **Fuel**, v. 301, p. 121017, 2021.

JIANG, Xiao et al. CO₂ hydrogenation to methanol on Pd-Cu bimetallic catalysts: H₂/CO₂ ratio dependence and surface species. **Catalysis Today**, v. 316, p. 62-70, 2018.

JONES, Alan. **Tempature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization**. [S. l.]: CRC Press, 1986. Disponível em: <https://doi.org/10.1201/9781498710497>.

KORTLEVER, R. et al. Electrochemical carbon dioxide and bicarbonate reduction on copper in weakly alkaline media. **Journal of Solid-State Electrochemistry**, [S. l.], v. 17, n. 7, p. 1843–1849, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-013-2100-9>

LEI, H. et al. Hydrogenation of CO₂ to CH₃ OH over Cu/ZnO catalysts with different ZnO morphology. **Fuel**, [S. l.], v. 154, p. 161–166, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.052>

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**, [S. l.], v. 143, n. 4, p. 345–355, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10562-013-0977-7>

LI, W. et al. A short review of recent advances in CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. **RSC Advances**, [S. l.], v. 8, n. 14, p. 7651–7669, 2018.

LI, Xiao-Li et al. Insights sobre a correlação entre evolução de espécies de Cu e seletividade de etanol na síntese direta de etanol a partir de hidrogenação de CO. **ChemCatChem**, v. 11, n. 3, pág. 1123-1130, 2019.

LUK, H. T. et al. Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 46, n. 5, p. 1358–1426, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6CS00324A>

MARCOS, Francielle CF et al. Effect of operating parameters on H₂/CO₂ conversion to methanol over Cu-Zn oxide supported on ZrO₂ polymorph catalysts: Characterization and kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 427, p. 130947, 2022.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Química Nova**, [S. l.], v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000002>.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2020.

NELE, Marcio; MORENO, Esteban Lopez; ANDRADE, Heloysa Martins Carvalho. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). **Química Nova**, [S. l.], v. 29, n. 4, p. 641–645, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000400003>.

NITOPI, S. et al. Progress and Perspectives of Electrochemical CO₂ Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. **Chemical Reviews**, [S. l.], v. 119, n. 12, p. 7610–7672, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>

NOAA. Global Analysis – Annual 2020. 2020. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>>. Acesso em: 28 agosto. 2020.

PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 34, n. 3–4, p. 281–305, 1997. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00055-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00055-7)

PEREIRA, Thereza Mylene de Moura. **Caracterização térmica (TG/DTG, DTA, DSC, DSC-fotovisual) de hormônios bioidênticos (estriol e estradiol)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), 2013.

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**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 62–73, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5EE02657A>. Acesso em: 27 set. 2020.

POURMORTAZAVI, Seied Mahdi et al. Electrochemical synthesis of copper carbonates nanoparticles through experimental design and the subsequent thermal decomposition to copper oxide. *Materials Research Express*, v. 6, n. 4, p. 045065, 2019.

RAFIEE, A. et al. Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 6, n. 5, p. 5771–5794, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.065>

RAHIMI-NASRABADI, M. et al. Synthesis and characterization of copper oxalate and copper oxide nanoparticles by statistically optimized controlled precipitation and calcination of precursor. *CrystEngComm*, [S. l.], v. 15, n. 20, p. 4077, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ce26930b>

SAADATKHAH, Nooshin et al. Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis—TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 1, p. 34-43, 2020.

SAMSON, Katarzyna et al. Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 10, p. 3730-3741, 2014.

SANTANA, Cássia Sidney. Aproveitamento de CO₂ para a produção de metanol e compostos C₂₊ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe. 2021.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 2012.

SILVA, Alisson Henrique Marques da. Síntese de compostos C₂₊ a partir de CO₂ e H₂O aplicando materiais de Cu e Cu-Zn: estudos na catálise heterogênea em fase gasosa e eletrocatalise. 2020.

SILVA, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. **Caracterização de materiais catalíticos**. Qualificação de Doutorado, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), 2008.

STUDT, F. et al. The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. **ChemCatChem**, [S. l.], v. 7, n. 7, p. 1105–1111, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cctc.201500123>

SUN, Kai et al. Design and synthesis of spherical-plate-like ternary copper-cobalt-manganese catalysts for direct conversion of syngas to ethanol and higher alcohols. **Journal of Catalysis**, v. 378, p. 1-16, 2019.

TEIXEIRA, Viviane Gomes; COUTINHO, Fernanda; GOMES, Ailton S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TIRONI VIEIRA, A. et al. **Os princípios da química verde e suas aplicações na produção de os princípios da química verde e suas aplicações na produção de biodiesel**. Varginha/MG: [s. n.], 2014.

WANG, Juan et al. Easy fabrication of pom-pom-like hierarchical hollow CuO microspheres for high-performance lithium-ion batteries. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 5, p. 1224-1229, 2014.

WANG, W. et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, [S. l.], v. 40, n. 7, p. 3703-3727, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1cs15008a>

WANG, Zhi-Qiao et al. High-performance and long-lived Cu/SiO₂ nanocatalyst for CO₂ hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 7, p. 4255-4259, 2015.

WANG, Zhipeng et al. Enhancing the ethynylation performance of CuO-Bi₂O₃ nanocatalysts by tuning Cu-Bi interactions and phase structures. **Catalysts**, v. 9, n. 1, p. 35, 2019.

YU, Jiafeng et al. Stabilizing Cu⁺ in Cu/SiO₂ catalysts with a shattuckite-like structure boosts CO₂ hydrogenation into methanol. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 24, p. 14694-14706, 2020.

ZANDALINAS, Sara I.; FRITSCHI, Felix B.; MITTLER, Ron. Global warming, climate change, and environmental pollution: recipe for a multifactorial stress combination disaster. **Trends in Plant Science**, v. 26, n. 6, p. 588-599, 2021.

ZENG, Feng et al. Catalysts design for higher alcohols synthesis by CO₂ hydrogenation: Trends and future perspectives. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 291, p. 120073, 2021.

ZHANG, Shunan et al. A short review of recent advances in direct CO₂ hydrogenation to alcohols. **Topics in Catalysis**, v. 64, n. 5, p. 371-394, 2021 a.

ZHANG, Fuyong et al. Selective hydrogenation of CO₂ to ethanol over sodium-modified rhodium nanoparticles embedded in zeolite silicalite-1. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 44, p. 24429-24439, 2021 b.

ZHANG, Yuxing; NI, Yonghong; YE, Shiyong. Spherical CuO superstructures originating from hierarchical malachite microspheres by different post-treatment routes: a comparison study of the morphology and the catalytic property. **RSC advances**, v. 6, n. 9, p. 7086-7092, 2016.

ZHAO, B. et al. Highly selective conversion of CO₂ into ethanol on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst with the assistance of plasma. **Journal of CO₂ Utilization**, [S. l.], v. 24, n. July 2017, p. 34-39, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.013>

ZHENG, Yuke et al. Controlled synthesis of Cu₀/Cu₂O for efficient photothermal catalytic conversion of CO₂ and H₂O. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 1754-1761, 2021.

ZHOU, G. et al. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 38, n. 24, p. 10012–10018, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.130>