

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

LEONARDO DE OLIVEIRA SANTOS

**Hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de  
elementos não-nobres: a influência da composição química  
do catalisador e de condições reacionais na produção de  
álcoois**

SÃO CARLOS - SP

2022

LEONARDO DE OLIVEIRA SANTOS

**Hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores à base de elementos não-nobres: a influência da composição química do catalisador e de condições reacionais na produção de álcoois**

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

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> 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 do candidato Leonardo de Oliveira Santos, realizada em 30/11/2022.


### Comissão Julgadora:


Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes (UFSCar)

Profa. Dra. Ananda Vallezi Paladino Lino (UFSCar)

Profa. Dra. Francielle Candian Firmino Marcos (CLEMSON)

Documento assinado digitalmente  
 JANAINA FERNANDES GOMES  
Data: 30/11/2022 18:04:04-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente  
 FRANCIELLE CANDIAN FIRMINO MARCOS  
Data: 01/12/2022 12:24:47-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Documento assinado digitalmente  
 ANANDA VALLEZI PALADINO LINO  
Data: 01/12/2022 14:19:06-0300  
Verifique em <https://verificador.iti.br>

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pelo dom da vida, por iluminar o meu caminho e guiar os meus passos até aqui.

Aos meus pais, Andreia e Ednaldo, e à minha avó Jandira, por me incentivarem em todos os meus planos e por estarem sempre presentes e dispostos a contribuir.

À minha orientadora, Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes, pela orientação, paciência, ensinamento e discussões científicas significativas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Mansur Assaf, por disponibilizar a infraestrutura necessária para a realização dos experimentos catalíticos.

Aos professores e técnicos-administrativos do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, pelos ensinamentos e suporte.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE), do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa-UFSCar), pelo suporte na realização das caracterizações por Difração de Raios X e Fluorescência de Raios X.

Aos amigos do Laboratório de Catálise (LabCat-UFSCar), pelo aprendizado, contribuição e companhia.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro a esta pesquisa, através da bolsa de mestrado (Processo nº 2020/07843-7), vinculada ao projeto Jovem Pesquisador (Processo nº 2017/08420-0), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior (CAPES).

## RESUMO

Estratégias para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> e controlar o aumento dos níveis atmosféricos deste gás são urgentes. Uma abordagem promissora para ajudar a minimizar o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera e os correspondentes impactos ambientais negativos incluem o uso de CO<sub>2</sub> como matéria-prima para a síntese de combustíveis, como metanol e etanol, por exemplo. Estes compostos podem ser sintetizados pela hidrogenação de CO<sub>2</sub> através de catálise heterogênea. Resultados obtidos recentemente no nosso grupo de pesquisa mostraram que a hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> sobre cobre puro na presença de vapor de água como fonte de hidrogênio leva à formação de metanol e etanol como produtos reacionais em pressão atmosférica. Apesar desses avanços, o sistema foi pouco explorado até o momento e alguns aspectos ainda precisam ser esclarecidos. Considerando-se a reação em condições de pressão atmosférica, pouco se sabe sobre o desempenho de materiais na ausência de água, empregando-se apenas CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e sobre o impacto da adição gradual de vapor d'água à corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na produção de álcoois. Investigações como essas são fundamentais para que se compreenda melhor o sistema catalítico e se possa identificar condições reacionais favoráveis à síntese de produtos específicos. Este aspecto será mais profundamente explorado no presente trabalho. Aqui, catalisadores de CuO e CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram sintetizados pelo método de (co-)precipitação. O catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi promovido por impregnação úmida com K ou Cs. Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (ATG), difração de raios X (DRX), espectrofotometria de fluorescência de raios X, fisissorção de N<sub>2</sub> e redução a temperatura programada com H<sub>2</sub>. Inicialmente, os catalisadores foram empregados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>. Avaliou-se o desempenho catalítico de Cu e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à temperatura de 200 °C em razões molares de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 5. A razão molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 favoreceu a produtividade a álcoois e, dentre os materiais investigados, o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que apresentou as mais elevadas produtividades de metanol e etanol, 220 e 0,13 μmol g<sup>-1</sup><sub>Cu</sub> h<sup>-1</sup> respectivamente, à temperatura de 200 °C. A adição de vapor d'água à corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> resultou em uma inibição da produtividade de álcoois nos catalisadores de Cu, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados indicam que, na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em presença de H<sub>2</sub> e vapor d'água, a adsorção de água compete com a adsorção de outras espécies por sítios ativos do catalisador, desfavorecendo a formação de álcoois.

**Palavras-chave:** Hidrogenação de CO<sub>2</sub>, catalisador de cobre, vapor d'água, composição química do catalisador, condições reacionais, álcoois.

## ABSTRACT

Strategies to reduce CO<sub>2</sub> emissions and control the increase in atmospheric levels of this gas are urgent. A promising approach to help minimize the accumulation of CO<sub>2</sub> in the atmosphere and the corresponding negative environmental impacts includes the use of CO<sub>2</sub> as a feedstock for fuel schemes such as methanol and ethanol, for example. These compounds can be synthesized by CO<sub>2</sub> hydrogenation through heterogeneous catalysis. Results obtained recently in our research group observed that the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> on pure copper in the presence of water vapor as a source of hydrogen leads to the formation of methanol and ethanol as reaction products at atmospheric pressure. Despite these advances, the system has been underexplored until the moment and some aspects still need to be clarified. Considering the reaction under atmospheric pressure conditions, it is not known about the performance of materials in the absence of water, using only CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, and about the impact of the gradual addition of water vapor to the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> feed stream in the production of alcohols. Investigations like these are essential for a better understanding of the catalytic system and for identifying reaction conditions favorable to the synthesis of specific products. This aspect will be further explored in this work. Here, CuO and CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were synthesized by the (co-)precipitation method. The CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was promoted by wet impregnation with K or Cs. The synthesized materials were characterized by thermogravimetric analysis (ATG), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectrophotometry, N<sub>2</sub> physisorption and temperature programmed reduction with H<sub>2</sub>. Initially, the catalysts were used in the hydrogenation reaction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>. The catalytic performance of Cu and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was evaluated at a temperature of 473,15 K in molar ratios of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 1, H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 and H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 5. The molar ratio of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 favored the productivity to alcohols and, among the investigated materials, the Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was the one that presented the highest productivity of methanol and ethanol, 220 and 0.13 μmol g<sup>-1</sup>Cu h<sup>-1</sup>, respectively, at a temperature of 473,15 K. The addition of water vapor to the CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> feed stream resulted in an inhibition of alcohol productivity in the Cu, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. These results indicate that, in the hydrogenation of CO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> and water vapour, the adsorption of water competes with the adsorption of other species for active sites of the catalyst, disfavoring the formation of alcohols.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> hydrogenation, copper catalyst, water vapor, chemical composition of the catalyst, reaction condition, alcohols.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Concentração de CO <sub>2</sub> na atmosfera entre os anos de 1958 e 2022.....	11
Figura 2 - Principais rotas de hidrogenação de CO <sub>2</sub> para a formação de metanol. ....	15
Figura 3 - Rota reacional de formação do etanol por hidrogenação do CO. ....	16
Figura 4 - Rota reacional de formação do etanol por homologação de álcool. ....	16
Figura 5 - Difratoformas de raios X do material precursor do CuO (curva em preto) e de uma amostra padrão (PDF 76-660). ....	34
Figura 6 - Perda de massa dos compostos sintetizados (pré-calcinação) em função do aumento da temperatura sob atmosfera oxidante. ....	35
Figura 7 - Difratoformas de raios X dos catalisadores de Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em verde), K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em azul), CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em vermelho) e CuO (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO PDF 48-1548 (curva em cinza).....	37
Figura 8 - Termogramas de RTP-H <sub>2</sub> dos catalisadores de CuO (curva em preto), CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em vermelho), K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em azul) e Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em verde). ....	39
Figura 9 - Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> dos catalisadores de (a) CuO, (b) CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (c) K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (d) Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	40
Figura 10 – Difratoforma de raios X dos materiais de CuO e CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> após a redução a 300 °C em atmosfera de H <sub>2</sub> por 1h. ....	41
Figura 11 - Produtividade de metanol e etanol a partir da reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> à temperatura de 200 °C, aplicando-se H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> de 1, 3 e 5, sobre (a) e (b) catalisador de Cu puro e (c) e (d) Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	43
Figura 12 - Seletividade aos produtos, CO, etanol e metanol, nas razões molares H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 1, 3 e 5, para o catalisador de Cu a 200°C. ....	44
Figura 13 - Seletividade aos produtos, CO, etanol e metanol, nas razões molares H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 1, 3 e 5, para o catalisador de Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 200°C. ....	44
Figura 14 - Produtividade de metanol e etanol referente à hidrogenação de CO <sub>2</sub> sobre catalisadores de Cu puro, Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , na temperatura de 200 °C e razão de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3. ....	45
Figura 15 – Distribuição dos produtos líquidos (metanol e etanol) empregando o catalisador de Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> com razão molar de H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 3. ....	46
Figura 16 - Produtividade de metanol, empregando os catalisadores de Cu puro (curva em preto), Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em vermelho), K-Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (curva em azul) e Cs-	

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em verde), nas temperaturas de 200, 210 e 220 °C e razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1. ....47

Figura 17 - Produtividade de metanol, empregando o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nas temperaturas de 200, 210 e 220 °C e razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1 (curva em preto), 1/1/2 (curva em vermelho) e 1/1/3 (curva em verde). ....48



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações envolvidas na hidrogenação de CO <sub>2</sub> a álcoois.....	17
Tabela 2 - Quantidade em massa (g) dos sais precursores empregados na síntese dos catalisadores multicomponentes.....	23
Tabela 3 - Temperatura da água para diferentes razões molares entre CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O.....	29
Tabela 4 - Parâmetros constantes específicos para a água.....	30
Tabela 5 - Diluições da solução padrão para construção da curva analítica de etanol e metanol. .	31
Tabela 6 - Condições de análises cromatográficas dos produtos líquidos.....	31
Tabela 7 - Teores molares nominais e experimentais dos elementos químicos nos catalisadores.	36
Tabela 8 - Tamanho médio do cristalito de CuO para os diferentes catalisadores sintetizados.....	37
Tabela 9 - Área superficial específica dos catalisadores sintetizados.....	40
Tabela 10 - Tamanho médio do cristalito de Cu para os materiais de Cu e Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ...	41

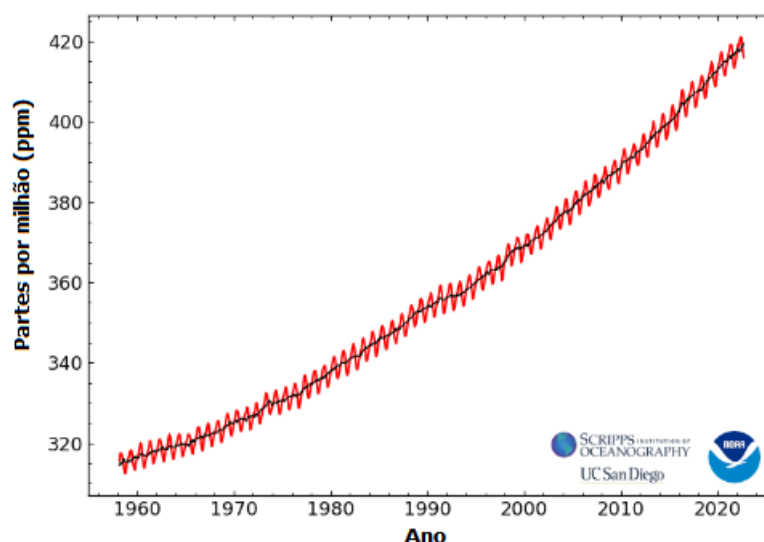
## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
<b>3 OBJETIVO .....</b>	<b>21</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>22</b>
<b>4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES .....</b>	<b>22</b>
4.1.1 Síntese do catalisador de CuO .....	22
4.1.2 Síntese dos catalisadores de CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	23
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....</b>	<b>23</b>
4.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG) .....	23
4.2.2 Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (FRX) .....	24
4.2.3 Difração de Raios X (DRX) .....	25
4.2.4 Fisissorção de N <sub>2</sub> .....	26
4.2.5 Redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP-H <sub>2</sub> ) .....	26
<b>4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS.....</b>	<b>27</b>
4.3.1 Reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> com hidrogênio molecular .....	27
4.3.2 Reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> e vapor d'água.....	28
<b>4.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS .....</b>	<b>30</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>34</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>49</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>51</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>52</b>
<b>APÊNDICE A - CURVA ANALÍTICA DE METANOL E ETANOL.....</b>	<b>56</b>
<b>APÊNDICE B – DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE REDUÇÃO .....</b>	<b>58</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A queima completa de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás natural, além de produzir energia, gera também água e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), cuja emissão excessiva retém grande parte do calor nas camadas mais baixas da atmosfera e acarreta o aumento das médias de temperaturas no planeta. Segundo dados da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos (NOAA), o nível de  $\text{CO}_2$  na atmosfera está aumentando com o decorrer dos anos. Em particular, houve um aumento de aproximadamente 20% nos últimos 30 anos, sendo que, em setembro de 2022, os níveis médios de emissão chegaram a 415,95 ppm (partes por milhão), enquanto em 1990 os níveis eram de aproximadamente 350 ppm, conforme o gráfico apresentado na Figura 1 (US DEPARTMENT OF COMMERCE, [s.d.]).

Figura 1 - Concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera entre os anos de 1958 e 2022.



Fonte: Adaptação de (NOAA, 2022).

Nos últimos anos, a comunidade científica está atenta aos 12 princípios da chamada “Química Verde”, que abordam aspectos como: (i) matérias-primas renováveis, no intuito de não esgotar as matérias-primas econômica e tecnicamente viáveis, (ii) utilização de processos catalíticos seletivos, (iii) prevenção ao desperdício de resíduos ou subprodutos de pouco interesse industrial, (iv) utilização de metodologias que geram produtos com pouca toxicidade e (v) desenvolvimento de tecnologias que utilizam o mínimo possível de energia (POLIAKOFF et al., 2002). O principal objetivo da Química verde é o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias e processos que minimizem ou não utilizem substâncias tóxicas ou que possam causar poluição (MODAK, et al, 2020). Tendo em vista os impactos negativos da intensificação

do efeito estufa e do aquecimento global, é necessário atender não só aos princípios da Química Verde, mas também aos da Química Sustentável, para preservar o meio ambiente, os recursos naturais e efeitos de longo prazo para que as futuras gerações também usufruam desses benefícios (MOTA; MONTEIRO, 2013).

Avanços tecnológicos vem sendo alcançados com o objetivo de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera e criar rotas alternativas de utilização deste gás em processos industriais, por exemplo, como matéria-prima para a síntese de produtos químicos ou combustíveis de valor agregado, sendo o CO<sub>2</sub> uma fonte adequada de carbono em diversas aplicações. A intensificação desses avanços tecnológicos pode ser capaz de reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, minimizando seus efeitos deletérios e permitindo que se atinjam os objetivos quanto aos níveis exigidos em protocolos internacionais (ARESTA; DIBENEDETTO, 2007; RAFIEE et al., 2018).

Há três possibilidades reacionais para a transformação de CO<sub>2</sub> em produtos químicos de valor agregado, a reação eletrocatalítica, a reação fotocatalítica e a reação termocatalítica. A reação eletrocatalítica do CO<sub>2</sub> ocorre através da transferência de elétrons em solução aquosa utilizando catalisadores adequados. Esta possibilidade apresenta alguns desafios tecnológicos, como o alto custo e a rápida perda da atividade dos eletrocatalisadores. A redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub> ocorre através de uma reação fotoquímica na superfície de um catalisador, cuja forma de ativação do material catalítico semicondutor é através da irradiação. Apesar de possuir uma ampla perspectiva, esta reação ainda apresenta dificuldades de se tornar viável em escala industrial. Por outro lado, a reação termocatalítica apresenta maior viabilidade para aplicação industrial, pois favorece a transferência de massa e resulta em maior eficiência energética (ZHANG, S. et al, 2021).

A hidrogenação catalítica, utilizando CO<sub>2</sub> como matéria-prima, é extensivamente investigada em meio às tecnologias que estão sendo desenvolvidas e é caracterizada pela síntese de produtos como hidrocarbonetos, álcoois, ácidos, mais especificamente, por exemplo, metano, etano, metanol, etanol, propanol, éter dimetílico (DME), ácido fórmico, entre outros (ZHAO; ZENG; TSUBAKI, 2022). As propriedades do catalisador, o suporte catalítico e promotores, a quantidade de energia fornecida ao sistema sob a forma de calor, a pressão e a composição da corrente de alimentação são algumas das variáveis que determinam os produtos da reação (WANG et al., 2011; YAN et al., 2014; ZHANG, S. et al, 2021). A síntese do metanol através da hidrogenação do CO<sub>2</sub> via catálise se mostra bastante interessante. O metanol é um produto relativamente simples (é um álcool com um único carbono), que pode ser utilizado

tanto como matéria-prima para a produção de insumos químicos, como formaldeído, ácido acético, entre outros, quanto como combustível (BORETTI, 2013; JIANG et al., 2020). Comparado ao hidrogênio, o metanol apresenta maior facilidade de transporte por ser mais seguro de armazenar e distribuir. A síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> também tem despertado o interesse da comunidade catalítica. O etanol é usado como combustível e é adicionado à gasolina para aumentar o índice de octanagem e reduzir a emissão de CO e material particulado. Comparado ao metanol, o etanol possui menor toxicidade e densidade energética cerca de 30% maior (ATSONIOS; PANOPOULOS; KAKARAS, 2016). Entretanto, como o etanol tem dois átomos de carbono em sua composição, sua produção requer catalisadores mais complexos, com sítios ativos que promovam também a formação da ligação C-C (XU et al., 2020). Aspectos técnicos e econômicos da hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol e etanol vem sendo explorados na literatura. Estes estudos envolvem em geral catalisadores à base de metais não-nobres devido a fatores econômicos e ambientais. Os metais nobres, geralmente, possuem menor abundância na crosta terrestre que os metais não-nobres e custos mais elevados (GEBBINK; MORET, 2019). A reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub> ocorre principalmente por via gasosa, utilizando catalisadores sólidos. Portanto, trata-se de catálise heterogênea. A principal fonte de hidrogênio é o hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>) e a síntese de alguns produtos, como o metanol, ácido fórmico e alguns hidrocarbonetos, foi extensivamente explorada na literatura. Catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e derivados destes materiais são comumente usados na síntese do metanol. Isso se deve ao fato de que esses catalisadores são utilizados no processo industrial, que emprega uma mistura de CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> para obtenção de metanol como produto, em temperaturas entre 240 e 260 °C e pressões de 50 a 100 atm (BEHRENS et al., 2012; WANG et al., 2011). Em comparação com a produção comercial de metanol através do gás de síntese, a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> requer uma quantidade extra de hidrogênio, visto que é necessário remover um átomo de oxigênio do CO<sub>2</sub> por meio da formação de água como subproduto (ZHONG, et al, 2020). Em geral, a síntese de metanol é realizada em temperaturas entre 220 e 300 °C e pressões de 50 a 100 atm, sendo que a seletividade a álcoois e a conversão de CO<sub>2</sub> depende da seleção dos catalisadores (JHIANG, et al, 2020).

O H<sub>2</sub> é produzido, principalmente, pela reforma à vapor de combustíveis fósseis, como, por exemplo, o gás natural, ou até mesmo pela oxidação parcial de metano (LEONZIO, 2018). Estes processos resultam em monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono como subproduto, ou seja, além de partirem de combustíveis fósseis, eles também podem contribuir para a

intensificação da produção de CO<sub>2</sub>. Visando um processo eficiente e sustentável de reciclagem do CO<sub>2</sub>, a produção de hidrogênio via fotocatalise ou processos eletrolíticos seria mais adequada (JIANG et al., 2020; MOTA; MONTEIRO, 2013). Entretanto, a produção de hidrogênio renovável ainda apresenta custo elevado, baixa eficiência de conversão e limitações tecnológicas relacionadas ao armazenamento, transporte e utilização do H<sub>2</sub> (ABDALLA et al., 2018). Uma alternativa para minimizar ou contornar as dificuldades associadas ao hidrogênio molecular seria utilizar outra fonte de hidrogênio, como a água, na reação catalítica de hidrogenação.

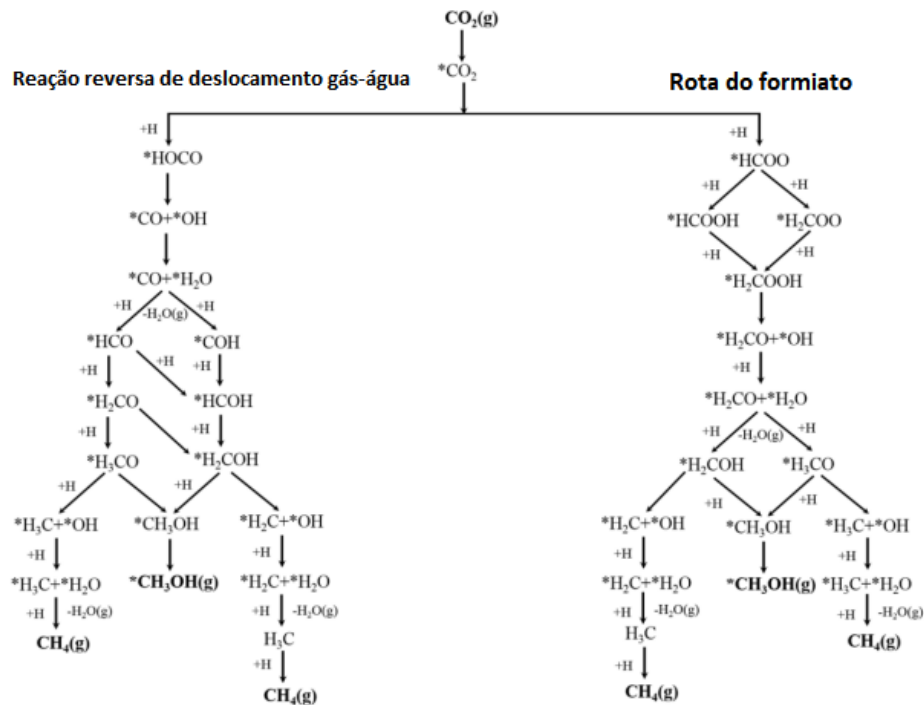
Zhao e co-autores (2018), em suas pesquisas sobre a conversão seletiva de CO<sub>2</sub> em álcoois, exploraram a hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água sobre o catalisador comercial de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eles relataram a formação de metanol e etanol à pressão atmosférica e temperaturas entre 160 e 300°C, corroborando a possibilidade de produção de álcoois utilizando água como fonte de hidrogênio para a reação em catalisadores à base de Cu.

Somados aos esforços de Zhao e co-autores (2018), estudos recentes desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa também resultaram em dados promissores quanto à hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> em fase gasosa, utilizando catalisadores sólidos à base de Cu, inclusive cobre puro, e vapor d'água como fonte de hidrogênio. Foi possível produzir metanol, etanol e CO sob pressão atmosférica e temperatura de 170 a 240 °C, sendo que até o momento não havia sido relatada na literatura a possibilidade de sintetizar etanol nas condições supracitadas (SILVA, 2020). Apesar desses avanços, o sistema foi pouco explorado até o momento e alguns aspectos ainda precisam ser esclarecidos. Por exemplo, considerando-se a reação em condições de pressão atmosférica, pouco se sabe sobre o desempenho de materiais na ausência de água, empregando-se apenas CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e sobre o impacto da adição gradual de vapor d'água à corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> na produção de álcoois. Investigações como essas são fundamentais para que se compreenda melhor o sistema catalítico e se possa identificar condições reacionais favoráveis à síntese de produtos específicos. Este aspecto será mais profundamente explorado no presente trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol e etanol pode envolver diferentes rotas reacionais. Conforme é mostrado na Figura 2, o metanol pode ser formado pela reação reversa de deslocamento gás-água (do inglês, *reverse water gas-shift* - RWGS) e pela hidrogenação direta do  $\text{CO}_2$  via o intermediário formiato ( $\text{HCOO}^*$ ) (POROSOFF; YAN; CHENG, 2016). A reação reversa de deslocamento gás-água consiste na conversão de  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ , e, por se tratar de uma reação endotérmica, tende a ser favorecida com o aumento de temperatura. Para a formação de metanol através desta rota, a reação é seguida pela hidrogenação de  $\text{CO}$ .

Figura 2 - Principais rotas de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para a formação de metanol.

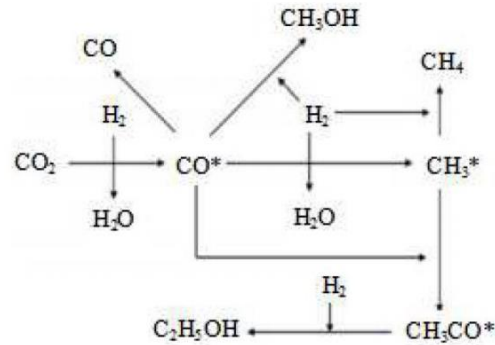


Fonte: (POROSOFF; YAN; CHENG, 2016).

Estudos da literatura, como os desenvolvidos por He e coautores (2017) e Li e coautores (2019), relatam que a síntese do etanol pode ocorrer através de duas rotas principais, sendo elas a hidrogenação do  $\text{CO}$  (HE, 2017) e a homologação de um álcool (LI et al, 2019), representadas nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Em relação à primeira rota reacional, o  $\text{CO}_2$  adsorve sobre a superfície do catalisador e em seguida é reduzido a  $\text{CO}^*$ . Posteriormente, o  $\text{CO}^*$  é hidrogenado a  $\text{CH}_3^*$ , que se liga a um  $\text{CO}^*$ , formando o  $\text{CH}_3\text{CO}^*$ . Então, o  $\text{CH}_3\text{CO}^*$  é hidrogenado a etanol (HE, 2017). Já a rota de homologação de um álcool consiste na geração de um intermediário  $\text{CH}_3^*$  através do rompimento da ligação entre o carbono e a hidroxila de uma molécula de metanol adsorvida sobre a superfície do catalisador, enquanto um

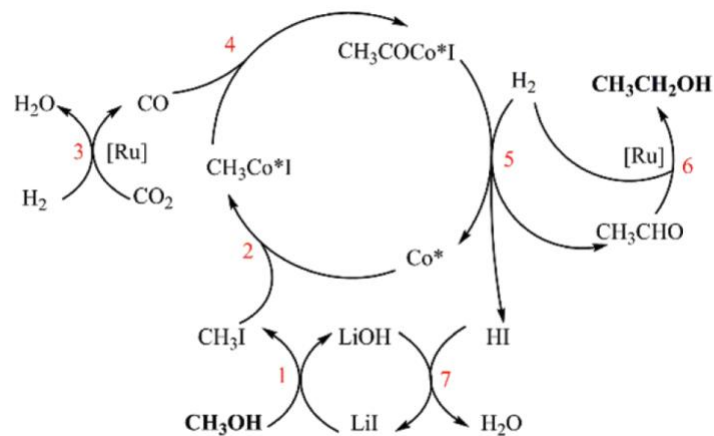
intermediário  $\text{CO}^*$  é formado pela redução de  $\text{CO}_2^*$ . Em seguida, o  $\text{CH}_3^*$  interage com o  $\text{CO}^*$ , formando o intermediário  $\text{CH}_3\text{CO}^*$ . Por fim, este intermediário é hidrogenado e forma-se o etanol (LI, et al, 2019).

Figura 3 - Rota reacional de formação do etanol por hidrogenação do CO.



Fonte: (HE, 2017).

Figura 4 - Rota reacional de formação do etanol por homologação de álcool.



Fonte: (LI et al, 2019).

A Tabela 1 apresenta a entalpia de rotas relevantes para este trabalho. A maioria das rotas apresentadas na tabela 1 são exotérmicas, exceto a reação reversa de deslocamento gás-água. Para reações exotérmicas, em condições de baixas temperaturas e altas pressões, o equilíbrio reacional é favorecido no sentido da formação do produto (HE, 2017). Como mostrado na tabela 1, as reações de produção de álcoois são as mais favoráveis termodinamicamente. Ainda, a síntese de álcoois superiores, como o etanol, é termodinamicamente mais favorecida quando comparada à síntese do metanol, contudo, a dificuldade consiste em promover a formação da ligação C-C. A possibilidade de crescimento



das cadeias carbônicas pelas ligações C-C depende das propriedades dos catalisadores e das condições específicas da reação (NIE et al., 2019). As propriedades dos catalisadores impactam na seletividade da reação e na atividade e estabilidade dos materiais. Os sítios ativos presentes na superfície do catalisador podem afetar a formação e ativação de espécies intermediárias, modificando o caminho da reação e alterando a energia de ativação necessária para superar as barreiras energéticas (HUANG, 2018).

Tabela 1 - Principais reações envolvidas na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a álcoois.

Reação Química	Entalpia das reações (KJ mol <sup>-1</sup> )
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H}_{298\text{K}} = -49,3$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H}_{298\text{K}} = 41,1$ (RWGS)
$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	$\Delta\text{H}_{298\text{K}} = -90,4$
$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H}_{298\text{K}} = -86,7$
$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\text{H}_{298\text{K}} = -253,6$

Fonte: (HE, 2017).

Na síntese do metanol a partir do gás de síntese, altas pressões favorecem a seletividade da reação ao metanol (GAIKWAD; BANSODE; URAKAWA, 2016). O mesmo comportamento foi observado em estudos envolvendo a síntese de metanol via a hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Em particular, empregando-se razão molar (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1), temperatura de 260 °C, velocidade espacial do gás de 10.000 h<sup>-1</sup> e utilizando o catalisador comercial de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à pressão de 46 bar, a conversão de CO<sub>2</sub> foi de, aproximadamente, 20% e a seletividade a metanol foi de 30%, enquanto à pressão de 442 bar atingiu-se a conversão de CO<sub>2</sub> de, aproximadamente, 90% e seletividade a metanol de 95% (GAIKWAD; BANSODE; URAKAWA, 2016). Outro estudo envolvendo o efeito da pressão na formação de metanol por hidrogenação de CO<sub>2</sub>, porém a pressões mais baixas que as citadas anteriormente, foi realizado por Hartadi, Widmann, and Behm (2016). Eles investigaram catalisadores de Au/ZnO e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à temperatura de 240 °C, empregando-se uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3/1 e pressões entre 5 e 50 bar. Para o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a seletividade a metanol foi de, aproximadamente, 15% à pressão de 5 bar, enquanto à pressão de 50 bar obteve-se seletividade próxima a 40%. O mesmo efeito foi observado para o catalisador de Au/ZnO. À pressão de 5 bar, a seletividade a metanol foi de 49% e, com o aumento da pressão, a 50 bar, a seletividade passou a ser de 70%. Esses resultados mostram que o aumento da pressão influencia positivamente a seletividade a metanol.

Catalisadores à base de Cu são amplamente empregados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formação de álcoois, principalmente aqueles à base de Cu/ZnO, em virtude da sinergia

entre estes elementos. Estudos da literatura relatam que o ZnO, quando adicionado aos catalisadores de Cu pode desempenhar o papel de modificador estrutural, reservatório de hidrogênio ou promotor para ativação da ligação do CO<sub>2</sub> (MARTIN et al., 2016). Além do mais, a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao catalisador de Cu/ZnO proporciona maior estabilidade ao material (XU et al., 2020). A adição de promotores alcalinos ao catalisador multifuncional de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também se mostra bastante interessante, dada a importância dos efeitos destes promotores na adsorção e ativação dos reagentes. Os promotores alcalinos podem inibir a metanação ao reduzir a capacidade de ativação do hidrogênio por meio da cobertura superficial do metanol, bem como podem melhorar a capacidade de ativação do CO para promover a formação de álcoois. Xu e coautores (2020) relatam que a adição excessiva destes promotores demonstra um efeito negativo na formação de álcoois devido à cobertura de sítios ativos, no entanto, a adição de pequenas quantidades permite um grau de dispersão maior da fase ativa e conseqüentemente maiores produtividades à álcoois.

Em estudos de catálise heterogênea em fase gasosa, materiais de Cu, sob condições de pressões elevadas, apresentam como produto da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e metanol (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014; SILVA, 2020). Dado que através da síntese de Fischer-Tropsch é possível sintetizar hidrocarbonetos com dois ou mais carbonos utilizando catalisadores à base de Fe (SAEIDI; AMIN; RAHIMPOUR, 2014), a adição de Fe a catalisadores de Cu está sendo investigada como alternativa viável para a síntese de álcoois superiores. Por exemplo, relatou-se que catalisadores de Cu-Zn/K contendo Fe resultaram em uma seletividade de 30% a C<sub>2+</sub>OH a 300 °C, pressão de 60 bar, razão molar do gás reagente (H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3/1) e velocidade espacial do gás 5.000 h<sup>-1</sup>, enquanto, nas mesmas condições de reação, o catalisador sem ferro não ultrapassou 11% de seletividade a C<sub>2+</sub>OH (LI et al., 2013). Em estudos recentes, desenvolvidos em nosso grupo de pesquisa, foi avaliada a influência da proporção mássica de materiais de CuO/ZnO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Fe-Cu-Al-K misturados fisicamente na seletividade a álcoois na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> em temperaturas entre 170 e 310 °C e pressões entre 1,5 e 4,0 MPa. A mistura física contendo 50% m CuO/ZnO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 50% m Fe-Cu-Al-K resultou em uma seletividade de 9,2 % e produtividade de 0,94 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> a C<sub>2+</sub>OH a 300 °C e pressão de 3,5 MPa, enquanto o catalisador de Fe-Cu-Al-K, nas mesmas condições, gerou apenas CO, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos C<sub>2+</sub> como produtos (SANTANA, 2021). Por outro lado, em sistemas eletroquímicos, envolvendo catálise heterogênea em fase líquida, é possível sintetizar etanol sobre catalisadores de Cu puro (LEE; PARK; LEE, 2017). Nesse sistema, a fonte de hidrogênio é a água. Os estudos eletrocatalíticos colocam em perspectiva a

possibilidade de se produzir etanol via catálise heterogênea em fase gasosa, empregando-se condições reacionais mais amenas, catalisadores de Cu e vapor d'água como fonte de hidrogênio, em lugar de hidrogênio molecular.

De fato, em estudos desenvolvidos recentemente no nosso laboratório, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em fase gasosa, utilizando catalisadores de Cu e vapor d'água como fonte de hidrogênio, em temperaturas entre 170 °C e 240 °C e pressão atmosférica, resultou em dados promissores (SILVA, 2020). Nessas condições, houve formação de etanol, metanol e CO como produtos da reação, ou seja, foi possível formar ligação C-C. Do ponto de vista da aplicação industrial, estes resultados são significativamente importantes uma vez que confirmam a possibilidade de produção de álcoois superiores em condições brandas de reação, utilizando catalisadores à base de metais não nobres, a partir da reciclagem de CO<sub>2</sub>. Entretanto, as produtividades ainda são baixas e, para que esse processo possa se tornar viável no futuro, é necessário avançar no entendimento de como as propriedades do catalisador, as condições reacionais e a composição da corrente de alimentação impactam na formação dos produtos.

Embora a hidrogenação catalítica de CO<sub>2</sub> em cobre puro na presença de vapor d'água resulte na formação de etanol, observou-se que a produtividade de etanol diminui com o aumento do tempo de reação (SILVA, 2020). Em seus estudos, Silva (2020) empregou 500 mg de catalisador de Cu, em temperatura de 190 °C, razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1 e observou que a produtividade a etanol em 30, 60, 90 e 120, 150 e 180 minutos de reação foi de 1,3, 0,8, 0,5, 0,3, 0,35 e 0,2 μmol g<sup>-1</sup><sub>Cu</sub> h<sup>-1</sup>, respectivamente. O autor realizou 3 ciclos de reação e reativação em H<sub>2</sub> por 1 h a 300 °C e em cada ciclo mediu a área superficial específica do catalisador por fisissorção de N<sub>2</sub>. Ele obteve uma área superficial específica de 8,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o catalisador recém preparado, 2,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para o catalisador pós primeira reativação e 1,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para os catalisadores pós segunda e terceira reativação. Nestes ensaios, mesmo naqueles em que a área se manteve constante, o catalisador desativou em função do aumento do tempo de reação. Com base nestes resultados, concluiu-se que a desativação observada está relacionada com a sinterização das partículas do catalisador e também possivelmente com oxidação excessiva do Cu sob condições reacionais.

Para aumentar a área metálica por massa de catalisador exposta à reação, estabilizar a fase ativa do catalisador e alcançar melhores resultados de produtividade, o emprego de catalisadores multicomponentes tem sido uma alternativa (LI et al., 2013). Essa foi a estratégia adotada por da Silva (2020). Em seus estudos sobre hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor d'água, catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram resultados superiores de produtividade a álcoois

quando comparados com os catalisadores de Cu puro, e neste material a produtividade a metanol foi bastante superior comparada com a de etanol. Por exemplo, em temperatura de 190 °C, razão molar de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ , 500 mg de catalisador de Cu e pressão atmosférica, a produtividade de etanol e metanol foi de 1,7 e 0,5  $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Cu}} \text{h}^{-1}$ , respectivamente, enquanto, para o catalisador de  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , nas mesmas condições reacionais, foi possível produzir 0,6 e 2,6  $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Cu}} \text{h}^{-1}$  de etanol e metanol, respectivamente (SILVA, 2020). A adição de promotores, como Li, Na, K e Cs, ao catalisador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  levou a um aumento da produtividade a etanol, sendo que o catalisador mais eficiente à produção desse álcool foi aquele promovido com Cs, atingindo produtividade de 8  $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Cu}} \text{h}^{-1}$  de etanol, em temperatura de 190 °C, razão molar de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O} = 1/1$ , 500 mg de catalisador e pressão atmosférica. Esses resultados mostram que a natureza do cátion promotor interfere na formação dos produtos. A influência de promotores alcalinos em catalisadores de  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  como K e Cs foi estudada na síntese de etanol e álcoois superiores a partir da conversão catalítica do gás de síntese. A adição de promotores alcalinos aumentou a seletividade para álcoois superiores, pois os promotores básicos podem neutralizar a acidez dos catalisadores e desfavorecer reações indesejadas. Os promotores alcalinos também podem fornecer sítios básicos na superfície do catalisador para aumentar a adsorção de  $\text{CO}_2$  e favorecer a reação de formação de ligações C-C (GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011). Entretanto, na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  em catalisadores à base de cobre à pressão atmosférica, não se sabe como a presença de promotores influencia no desempenho do material, tampouco se sabe sobre como a adição gradual de água à corrente de alimentação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  pode afetar a produção de álcoois.

### 3 OBJETIVO

O objetivo deste projeto é investigar a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  em pressão atmosférica sobre catalisadores à base de cobre, na ausência e na presença de vapor d'água, a fim de avaliar a influência da composição química do catalisador e das condições reacionais, como pressão parcial dos reagentes, temperatura e composição da corrente de alimentação, na reação de hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$ , visando identificar as propriedades e condições reacionais que favoreçam a formação de álcoois.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- I) Sintetizar catalisadores de  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cs-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- II) Caracterizar os catalisadores pós-síntese e pré-tratamento de redução a fim de avaliar suas propriedades, como composição química, estrutura e fases cristalinas, redutibilidade e área superficial;
- III) Em um reator tubular de leito fixo, aplicar os materiais sintetizados na etapa I na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  molecular, à pressão atmosférica, a fim de explorar a influência da composição química dos materiais e da pressão parcial dos reagentes na formação de álcoois;
- IV) Realizar a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$ , à pressão atmosférica, na presença de vapor d'água, a fim de investigar o impacto da composição da corrente de alimentação e dos materiais na formação de álcoois;
- V) Caracterizar os catalisadores pós-reação, a fim de avaliar a estabilidade dos materiais sob as condições experimentais investigadas; e
- VI) Relacionar o desempenho catalítico dos materiais estudados às suas características físicas e químicas e identificar as propriedades, bem como as condições reacionais, que favoreçam a formação de álcoois.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

O método de preparação de catalisadores sólidos tem influência nas propriedades catalíticas destes materiais e a escolha do método depende das características físicas e químicas desejáveis (PEREGO; VILLA, 1997). A precipitação e co-precipitação a pH constante é uma técnica de síntese padrão para precursores de catalisadores heterogêneos, pois esta técnica resulta em materiais cristalinos e bem definidos. Por exemplo, para os catalisadores de Cu/ZnO, esse método de síntese permite a preparação de um material com grande área de superfície de Cu exposta e interface entre Cu/ZnO. Quando adicionado o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , é possível precipitá-lo simultaneamente, com o objetivo de aumentar a estabilidade do catalisador (BEHRENS, 2015).

#### 4.1.1 Síntese do catalisador de CuO

A síntese do catalisador de CuO foi realizada pelo método de precipitação. Para o preparo de 1 g de catalisador de Cu, foram pesados, aproximadamente, 3,80 g de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que foram dissolvidos em 20 mL de água deionizada. O nitrato de cobre II foi escolhido como precursor pois os nitratos são mais solúveis, voláteis e facilmente removíveis durante o tratamento térmico, quando comparados a sulfatos e cloretos (SCHMAL, 2012). Foram preparados 400 mL de uma solução contendo  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaHCO}_3$ , utilizado como agente precipitante, em que, 3,36 g de  $\text{NaHCO}_3$  foram dissolvidos em 400 mL de água deionizada. Além disso, foi preparada uma solução de 150 mL de  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para compensar os decréscimos de pH durante a precipitação, em que 6,3 g de  $\text{NaHCO}_3$  foram dissolvidos em 150 mL de água deionizada. A solução do agente precipitante foi mantida em um banho de glicerina aquecido à temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação constante de 180 rpm, utilizando um agitador magnético com aquecimento. Um sensor de pH de um pHmetro foi posicionado dentro da solução precipitante de  $\text{NaHCO}_3$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O pH aferido foi de, aproximadamente, 8,50. Então, iniciou-se o gotejamento lento da solução precursora de Cu e, quando a solução atingiu pH próximo a 7, gotejou-se a solução de  $\text{NaHCO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para compensar esses decréscimos e manter o pH entre 7 e 8. Após a adição do precursor de Cu, a solução foi mantida em condições constantes de pH, agitação e temperatura por 2h. Em seguida, o sólido formado foi separado da fase líquida por filtração à vácuo, acompanhado por um processo de lavagem com, no mínimo, 2 L de água deionizada para remoção dos íons de  $\text{Na}^+$ , até que o pH do filtrado apresentou-se próximo a 7. Posteriormente, o sólido foi levado à estufa para secagem por 12 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após a etapa de secagem, o sólido foi macerado em almofariz

de porcelana para reduzir o tamanho das partículas. Por último, o sólido seco foi levado à mufla para calcinação em atmosfera ambiente por 5 h a 350 °C. O aquecimento desde a temperatura ambiente até 350 °C foi realizado a uma taxa de 2 °C/min.

#### 4.1.2 Síntese dos catalisadores de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi sintetizado pelo método de co-precipitação (BALTES; VUKOJEVIĆ; SCHÜTH, 2008; LI; INUI, 1996), segundo o procedimento descrito na síntese do catalisador de CuO. Quantidades apropriadas de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich 99%), Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich 99%) e Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (Sigma-Aldrich 99%) foram utilizadas a fim de obter um catalisador de Cu/Zn/Al com razão molar nominal de 65/25/10. A pureza de cada sal precursor utilizado foi considerada na determinação da massa necessária de cada um para a síntese de 1g de catalisador. A Tabela 2 apresenta as quantidades em massa dos sais precursores empregados na síntese dos catalisadores multicomponentes.

A adição dos promotores K ou Cs ao catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada por impregnação úmida. Sobre o catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado, foi gotejado 1 mL de solução contendo quantidades apropriadas de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich 99%) ou Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich 99%) a fim de obter um catalisador com composição molar de 2% de promotor. Por fim, o sólido foi seco em estufa a 80 °C por 12 h e calcinado a 350 °C por 5 h, com taxa de aquecimento de 2 °C min<sup>-1</sup> (SUN et al., 2015).

Tabela 2 - Quantidade em massa (g) dos sais precursores empregados na síntese dos catalisadores multicomponentes.

Catalisador	Massas dos sais precursores (g)				
	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6018	1,2323	0,6215	-	-
K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6018	1,2323	0,6215	0,0920	-
Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6018	1,2323	0,6215	-	0,0808

Fonte: (Arquivo Pessoal).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

### 4.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica é utilizada para avaliar o perfil de perda de massa com o aumento da temperatura. O experimento é realizado em uma microbalança eletrônica acoplada a um forno com controle de temperatura, que permite que uma amostra seja simultaneamente

pesada e aquecida ou resfriada. Ao longo do experimento, são adquiridos dados de tempo e massa e temperatura da amostra (WILBURN, 1989). Com esses dados, é possível, por exemplo, avaliar a evolução de substâncias voláteis residuais da síntese ou formadas durante o tratamento térmico e definir a temperatura ideal de calcinação de uma amostra.

Nas análises termogravimétricas, amostras de 25 mg foram aquecidas de 25 a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob vazão de ar sintético de 50 mL min<sup>-1</sup> em um equipamento Shimadzu Simultaneous TG-DTA Apparatus, modelo ATG DTG-60H.

#### **4.2.2 Espectrofotometria de Fluorescência de Raios X (FRX)**

A espectrofotometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva é uma técnica utilizada para identificar e quantificar os elementos químicos de uma amostra. A técnica se baseia na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, que induz transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos. A identificação e quantificação da espécie atômica envolvida na transição é possível pois as transições eletrônicas podem resultar na emissão de radiações X de energia característica para cada elemento químico. A energia da radiação de fluorescência permite identificar o elemento, já a intensidade da energia está relacionada com a concentração do elemento na amostra analisada (FERRETTI; TIRELLO, 2009).

A técnica de espectrofotometria por FRX foi empregada neste trabalho para determinar e quantificar a composição química dos catalisadores. Nestas análises, foram empregados, aproximadamente 100 mg de cada catalisador sintetizado. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva da marca Shimadzu modelo EDX-720, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da UFSCar, equipado com um tubo de raios X com ânodo de Rh que opera entre 5-50 kV e 1-1000 µA, que permite a análise qualitativa e quantitativa de elementos com pesos atômicos entre o Sódio (Na) e o Urânio (U). Para cada catalisador investigado foram realizados dois tipos de análise. O primeiro tipo consistiu em uma análise sem a especificação dos elementos químicos presentes, para determinar a composição química. Já o segundo tipo consistiu em uma análise com especificação dos elementos, para quantificar a composição química. Com a especificação dos elementos, é possível configurar o equipamento para realizar uma análise mais específica, utilizando faixas de energia e filtros para a fonte mais apropriada, aumentando a precisão da técnica.



### 4.2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é comumente utilizada para determinar a estrutura cristalina, os tamanhos médios dos cristalitos e identificar as características químicas dos catalisadores. Trata-se de uma técnica na qual a amostra sob a forma de um pó é exposta a uma radiação X monocromática, que interage com os planos atômicos paralelos do material, separados por uma distância  $d$ , e sofre interferências construtivas e destrutivas causadas pelo espalhamento coerente dos raios X. As interferências construtivas dão origem aos picos de difração presentes nos difratogramas (SMART; MOORE, 2005). Os raios X são ondas eletromagnéticas com altas energias e comprimentos de onda da ordem de grandeza de 1 Å, mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos nos sólidos, isto justifica o potencial da difração de raios X para análise dos materiais. A partir dessas interações, é possível obter um gráfico de intensidade em função do ângulo de difração ( $2\theta$ ), denominado difratograma. Estes difratogramas são utilizados para identificar as fases que compõem o material cristalino, pois as posições dos picos estão relacionadas com a geometria da rede cristalina e as intensidades são dependentes das espécies e do arranjo atômico da célula cristalina. A identificação das fases cristalinas é realizada por comparação com difratogramas de compostos padrão, obtidos experimentalmente e disponíveis em bancos de dados (CALLISTER; RETHWISCH, 2012; SCHMAL, 2012).

Em cada síntese, cerca de 100 mg de catalisador foram caracterizados por DRX com o intuito de investigar suas fases cristalinas. Desta forma, averiguou-se a eficiência do método de síntese empregado neste trabalho frente à produção de materiais cristalinos. Os catalisadores foram analisados pelo método do pó em um difratômetro Rigaku Multiflex através da incidência de radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda = 1,5406$  Å; 40kV; 20mA). O intervalo de varredura de  $2\theta$  foi de  $10^\circ$  a  $80^\circ$  ao passo de  $0,02^\circ$  e a velocidade do goniômetro foi de  $5^\circ \text{ min}^{-1}$ . Os resultados obtidos foram comparados com difratogramas de compostos padrão de referência, disponíveis no banco de dados *Powder Diffraction File* (PDF), utilizando o *software Crystallographica Search-Match*. Neste trabalho, utilizou-se a equação de Scherrer para determinar o tamanho médio de cristalito, representado pela Equação 1.

$$L_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

Em que:

$L_{hkl}$  = tamanho médio de cristalito;

$K$  = constante de Scherrer = 0,89 (partículas esféricas);

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação empregada;

$\beta$  = largura à meia altura do pico de difração; e

$\theta$  = ângulo de difração.

#### 4.2.4 Fisissorção de N<sub>2</sub>

A determinação da área superficial, área metálica e volume e distribuição de poros de catalisadores sólidos é realizada através dos métodos de adsorção. A adsorção física ou fisissorção de gases é empregada na determinação das propriedades texturais dos catalisadores, tais como área superficial e distribuição do tamanho de poros (SCHMAL, 2012). Essa adsorção tem como característica o baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido adsorvente. Neste tipo de adsorção, a entalpia de adsorção é baixa, variando entre 0,5 e 5 kcal mol<sup>-1</sup>. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de Van der Waals.

A área superficial específica dos catalisadores foi determinada pela adsorção-dessorção de nitrogênio a -196 °C, utilizando o método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), que considera a ocorrência da adsorção em multicamadas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Esta análise foi realizada em um equipamento Micrometrics ASAP 2020. Foram empregados aproximadamente 500 mg de cada material, submetidos inicialmente a uma etapa de pré-tratamento a vácuo, para a eliminação de água, substâncias voláteis e gases adsorvidos fisicamente a temperatura de 200 °C por 2 h. Em seguida, as amostras foram resfriadas à temperatura de -196 °C. Após atingir o equilíbrio na temperatura, a amostra foi submetida a um fluxo de N<sub>2</sub>, variando-se as pressões relativas ( $P_0/P$ ) entre o intervalo de 0 a 1.

#### 4.2.5 Redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP-H<sub>2</sub>)

A redução a temperatura programada com H<sub>2</sub> consiste na passagem do gás H<sub>2</sub> (redutor) diluído em gás inerte pelo catalisador em função do aumento de temperatura. Neste processo, é possível investigar o consumo de H<sub>2</sub>, que está diretamente relacionado à redução de uma ou mais espécies presentes no material e, com isso, explorar as propriedades redutíveis dos catalisadores, por exemplo determinar a temperatura de redução de um óxido metálico ao metal correspondente ou a temperatura de etapas intermediárias de redução (de um óxido com estado de oxidação superior para um óxido com estado de oxidação inferior). Os resultados também podem fornecer informações sobre a interação entre o metal óxido e o suporte e parâmetros

cinéticos, como por exemplo, a energia de ativação da reação de cada espécie (FEDOROV et al., 2020; SCHMAL, 2012). Após a síntese, os catalisadores, em sua maioria, apresentam-se sob a forma de óxidos, porém, em muitos casos, a fase ativa para a reação constitui-se por partículas metálicas. Logo, é necessário definir a temperatura de redução a ser empregada na etapa de ativação do material, que precede a reação. Como resultado da análise de TPR-H<sub>2</sub>, obtém-se um perfil de consumo de H<sub>2</sub> em função da temperatura, denominado termograma.

No presente trabalho, amostras de aproximadamente 50 mg foram pré-tratadas com uma vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> a 200 °C por 10 min. Este pré-tratamento foi realizado com o objetivo de remover os gases adsorvidos no material (MONTI; BAIKER, 1983). Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob atmosfera ambiente. Por fim, as amostras foram expostas a uma corrente gasosa com vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> composta por 10% H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub> a uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 1000 °C, utilizando o aparelho Micromeritics Autochem II Chemisorption Analyzer RS 232. O consumo de H<sub>2</sub> foi monitorado por um detector de condutividade térmica acoplado ao aparelho.

#### 4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator tubular de leito fixo em fluxo contínuo com diâmetro interno de 5 mm, no Laboratório de Reatores do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFSCar.

##### 4.3.1 Reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com hidrogênio molecular

Nas reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com hidrogênio molecular (H<sub>2</sub>), em cada ensaio catalítico, foram empregados, aproximadamente, 500 mg de catalisador, previamente peneirados (granulometria acima de 200 mesh). Este material foi disposto sobre lã de quartzo no leito do reator e, em seguida, o reator foi posicionado dentro de um forno de condicionamento térmico. Possíveis vazamentos de gases foram avaliados com a passagem de gás N<sub>2</sub> a uma vazão volumétrica de 30 mL min<sup>-1</sup>, medido através de um bolhômetro de vidro, até que o medidor de fluxo apresentasse o valor padrão para esta vazão volumétrica. Caso o medidor de fluxo não apresentasse o valor padrão as vedações do sistema eram verificadas. Os catalisadores foram previamente tratados *in situ*. Em um experimento típico, a amostra era aquecida desde a temperatura ambiente até 300 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, à pressão atmosférica, sob vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>. Ao atingir 300 °C, mantinha-se a amostra sob atmosfera redutora de hidrogênio a 300 °C por 1 h. Após o término da etapa de redução, o sistema era resfriado até a temperatura de reação sob atmosfera de hidrogênio e, em seguida,

estabelecia-se as condições de reação. A temperatura da reação e da etapa de redução foram medidas através de um termopar inserido próximo ao leito do catalisador. Foram conduzidas reações com as seguintes razões molares de reagentes:  $H_2/CO_2 = 1$ ,  $H_2/CO_2 = 3$  e  $H_2/CO_2 = 5$ . Para os ensaios com razão molar de  $H_2/CO_2 = 1$ , o catalisador foi submetido a uma vazão volumétrica de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de  $H_2$  e de  $20 \text{ mL min}^{-1}$  de  $CO_2$ , correspondente a uma corrente com vazão total de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ . Para os experimentos com razão molar de  $H_2/CO_2 = 3$ , o catalisador foi exposto a uma vazão volumétrica de  $30 \text{ mL min}^{-1}$  de  $H_2$  e de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  de  $CO_2$ , totalizando-se uma vazão de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ . Finalmente, para os estudos com razão molar de  $H_2/CO_2 = 5$ , o catalisador foi mantido em contato com uma vazão volumétrica de  $33,3 \text{ mL min}^{-1}$  de  $H_2$  e de  $6,7 \text{ mL min}^{-1}$  de  $CO_2$  e vazão total de  $40 \text{ mL min}^{-1}$ . A velocidade espacial empregada para o catalisador de Cu foi de aproximadamente  $4.000 \text{ h}^{-1}$ , enquanto para os catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e promovidos com K e Cs, a velocidade espacial foi de aproximadamente  $2.000 \text{ h}^{-1}$ . Os ensaios catalíticos foram realizados em temperaturas entre  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na saída do reator, foi posicionado um recipiente de vidro de aproximadamente  $5 \text{ mL}$ , que foi mantido em banho de gelo, para condensação dos produtos líquidos. A saída do reator foi conectada ao recipiente de vidro através de um tubo metálico de aço inox mantido sob aquecimento, com o auxílio de uma resistência flexível siliconada de  $3 \text{ m}$  de comprimento, potência  $40 \text{ W/m}$  e tensão de  $220 \text{ V}$ . Após o tempo de reação de  $3 \text{ h}$ , o condensado foi coletado e analisado por cromatografia gasosa, enquanto os produtos gasosos e o  $CO_2$  não convertido seguiram diretamente a um cromatógrafo em fase gasosa (CG) para serem analisados em linha. Em seguida, os gases foram conduzidos a um exaustor.

#### 4.3.2 Reação de hidrogenação de $CO_2$ com $H_2$ e vapor d'água

As reações de hidrogenação de  $CO_2$  com  $H_2$  e vapor d'água foram conduzidas conforme o procedimento descrito no item 4.3.1 até a etapa correspondente ao tratamento *in situ* com  $H_2$ . Após o término da etapa de redução, o sistema foi resfriado até a temperatura de reação e, em seguida, foram estabelecidas as condições de reação, em que o material foi submetido a uma vazão molar de  $1,6 \text{ mmol min}^{-1}$  de cada reagente,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $H_2O$ , totalizando uma vazão volumétrica total de  $40 \text{ ml min}^{-1}$ . Para a razão molar  $CO_2/H_2/H_2O = 1/1/1$ , por exemplo, o sistema foi alimentado com uma corrente de  $H_2$  com vazão molar de  $1,6 \text{ mmol min}^{-1}$  e uma corrente de  $CO_2$  com vazão molar de  $1,6 \text{ mmol min}^{-1}$ , foi borbulhada em um saturador contendo água aquecida. A temperatura de aquecimento é dependente da razão molar entre  $CO_2$  e  $H_2O$ . Para razões molares de  $CO_2/H_2O = 1$ , a temperatura foi ajustada para  $81,8 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esta temperatura foi estimada através de uma relação entre as Leis de Dalton e Raoult e a equação de Antoine.

A Lei de Dalton permite determinar a pressão parcial de uma espécie em uma mistura gasosa (Equação 2). Já a Lei de Raoult relaciona a pressão parcial com a pressão de vapor do componente  $i$  em uma solução ideal, conforme apresentado na Equação 3. Finalmente, a equação de Antoine expressa a pressão de vapor em função da temperatura, como visto na Equação 4 (RODGERS; HILL, 1978). Portanto, a razão molar da água na mistura  $H_2O/CO_2$  à pressão atmosférica foi expressa em termos da pressão parcial da água (Equação 2), e, a partir da pressão parcial da água foi possível determinar sua pressão de vapor (Equação 3) e a temperatura de aquecimento da água no saturador (Equação 4). Para as demais razões molares entre os reagentes, as temperaturas de aquecimento da água são apresentadas na Tabela 3. O  $CO_2$  saturado com água foi arrastado para o reator tubular através de uma tubulação metálica de cobre revestida por uma serpentina, composta por uma resistência flexível siliconada de 6 m de comprimento, potência 40 W/m, tensão de 220 V, para manter o  $CO_2$  saturado com água até o reator, onde se encontrava o catalisador. Os ensaios catalíticos utilizando diferentes quantidades de água na corrente de alimentação foram explorados em temperaturas entre 200 e 220 °C. A coleta dos produtos líquidos e posterior análise por injeção em um cromatógrafo a gás e a análise dos produtos gasosos em linha foi realizada conforme procedimento descrito no item 4.3.1. O tempo de reação foi de 3h.

Tabela 3 - Temperatura da água para diferentes razões molares entre  $CO_2/H_2/H_2O$ .

<b>Razão molar</b>	<b>Temperatura da água (°C)</b>
$CO_2/H_2/H_2O = 1/1/1$	81,8
$CO_2/H_2/H_2O = 1/1/2$	89,2
$CO_2/H_2/H_2O = 1/1/3$	92,3

Fonte: (Arquivo pessoal).

$$P_i = y_i * P_{total} \quad (2)$$

$$P_i = x_i * P_{sat,i} \quad (3)$$

$$\log_{10}(P_{sat,i}) = A - \frac{B}{T+C} \quad (4)$$

Em que:

$P_i$  = pressão parcial do componente  $i$  em uma mistura gasosa (bar);

$y_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase vapor;

$P_{total}$  = pressão total (bar);

$x_i$  = fração molar do componente  $i$  na fase líquida

$P_{sat_i}$  = pressão de vapor do componente  $i$  (bar);

$T$  = temperatura (K); e

A, B e C são parâmetros constantes específicos para uma determinada substância. Os parâmetros específicos para a água são apresentados na Tabela 4 (BRIDGEMAN; ALDRICH, 1964).

Tabela 4 - Parâmetros constantes específicos para a água.

Temperatura (K)	A	B	C
344 - 373	5.08354	1663.125	-45.622

Fonte: (Adaptado de Bridgeman e Aldrich, 1964).

#### 4.4 ANÁLISES CROMATOGRÁFICAS

A cromatografia é uma técnica capaz de efetuar a separação, identificação e quantificação de espécies químicas dos componentes de uma mistura, através da distribuição destes componentes entre duas fases, uma destas fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante este processo, as espécies químicas presentes na mistura são distribuídas entre estas duas fases, de tal forma que cada uma das espécies é seletivamente retida pela fase estacionária através de suas interações físico-químicas. Na cromatografia em fase gasosa, a separação é baseada na diferente distribuição das espécies químicas da amostra entre uma fase estacionária sólida ou líquida e uma fase móvel gasosa (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997).

O cromatógrafo a gás (CG) utilizado neste trabalho foi um CG Shimadzu 2014, equipado com três detectores, um do tipo FID (*Flamed Ionization Detector*) conectado a uma coluna capilar Stabilwax 0,53mm\*2µm\*30M e dois do tipo TCD (*Thermal Conductivity Detector*) conectados a duas colunas Porapak Q 3,2mm\*2mm\*1M, uma Porapak N 3,2mm\*2mm\*3M, uma MS-13X 3,2mm\*2mm\*2M e uma IMS-5A 3,2mm\*2mm\*3M.

Com base na literatura, os produtos líquidos da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com vapor de água utilizando catalisadores à base de Cu são metanol e etanol (SILVA, 2020). Portanto, para identificá-los e quantificá-los aqui, foi necessário construir curvas analíticas utilizando compostos padrão. Para a construção dessas curvas, soluções de concentrações molares conhecidas foram preparadas e injetadas no cromatógrafo a gás.

Foi preparada uma solução padrão de etanol 20 mmol L<sup>-1</sup> e metanol 20 mmol L<sup>-1</sup>. Para tanto, em um balão volumétrico de 20 mL foram adicionados 23,3 µL de etanol, 16,1 µL de metanol e quantidade suficiente de água deionizada para atingir o menisco. Em seguida, foram realizadas diluições para a obtenção de soluções com concentrações que variaram entre 2 e 18 mmol L<sup>-1</sup> em um volume de 1,5 mL, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Diluições da solução padrão para construção da curva analítica de etanol e metanol.

<b>C (mmol L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volume padrão (µL)</b>	<b>Volume de água (µL)</b>
2	150	1350
5	375	1125
7	525	975
10	750	750
12	900	600
15	1125	375
18	1350	150

Fonte: (Arquivo pessoal).

Em seguida, para cada uma das soluções com diferentes concentrações, 1 µL de solução foi injetado no cromatógrafo. As injeções foram realizadas em triplicata. As áreas dos picos dos cromatogramas, correspondentes ao metanol e ao etanol, foram determinadas para a construção da curva analítica de área do pico do cromatograma em função da concentração do composto. A separação na coluna cromatográfica baseia-se na adsorção física e química das espécies presentes na amostras e nas suas volatilidades (COLLINS; BRAGA; BONATO, 1997). Em comparação com o etanol, o metanol possui menor massa molecular e é mais volátil. Logo, possui tempo de retenção menor na coluna cromatográfica. As condições de análise cromatográfica são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições de análises cromatográficas dos produtos líquidos.

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Coluna	Stabilwax
Detector	FID
Temperatura do split	200 °C
Temperatura do detector	200 °C
Gás de arraste	He
Vazão total do gás de arraste	50,9 mL/min

Vazão do gás de arraste na coluna	7,98 mL/min		
Tempo de corrida	9,33 min		
	Rampa (°C/min)	T (°C)	t (min)
Forno		60	2
	10	80	2
	15	130	

Fonte: Arquivo pessoal.

Com base nas curvas analíticas de cada componente (metanol e etanol) e nos tempos de retenção destes produtos na coluna cromatográfica capilar Stabilwax, apresentados no Apêndice deste trabalho, foi possível calcular as quantidades em mols dos produtos, correspondentes às áreas dos picos dos cromatogramas obtidos no decorrer das reações, por comparação com a curva analítica de cada produto.

A produtividade dos produtos líquidos formados foi calculada pela Equação 5.

$$\text{Produtividade}_{\text{Líqu.}} \left( \frac{\text{mol}_{\text{Líqu.}}}{\text{h.g}_{\text{cat}}} \right) = \frac{[\text{Líqu.}]}{\text{Tempo} \times m_{\text{cat}}} \times V_{\text{Total}} \quad (5)$$

Em que:

[Líqu.] = concentração dos produtos líquidos;

Tempo = tempo total de reação para a coleta dos produtos condensados;

$V_{\text{Total}}$  = volume total de efluentes líquidos; e

$m_{\text{cat}}$  = massa do catalisador utilizada no experimento.

Enquanto, a conversão de  $\text{CO}_2$  e a seletividade aos produtos reacionais foram calculadas através das Equações 6 e 7:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2 e} - \dot{n}_{\text{CO}_2 s}}{\dot{n}_{\text{CO}_2 e}} * 100 \quad (6)$$

$$S_i = \frac{\dot{n}_{i s}}{\dot{n}_{\text{CO}_2 e} - \dot{n}_{\text{CO}_2 s}} * 100 \quad (7)$$

Em que:

$X_{\text{CO}_2}$  = conversão de  $\text{CO}_2$ ;



$\dot{n}_{CO_2e}$  = vazão molar de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação;

$\dot{n}_{CO_2s}$  = vazão molar de CO<sub>2</sub> na corrente de saída do reator;

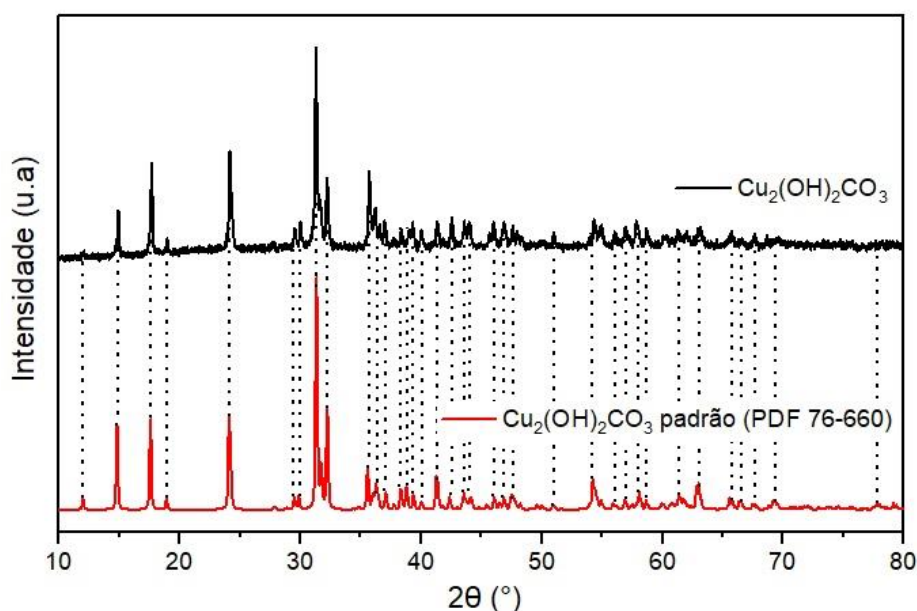
$S_i$  = seletividade ao produto i; e

$\dot{n}_{is}$  = vazão molar do produto i na corrente de saída do reator.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

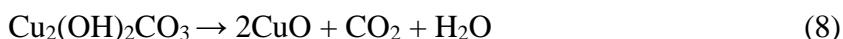
O material precursor do catalisador de CuO, obtido após a etapa de precipitação foi investigado por difração de raios X para a identificação das fases presentes. A Figura 5 apresenta o difratograma de raios X do material precursor comparado com uma amostra de  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  padrão (PDF 76-660). Com base no perfil de DRX, foram identificados picos de difração em ângulos de  $2\theta$  semelhantes aos do padrão. Portanto, a etapa de precipitação resultou em partículas cristalinas de um material composto por hidróxido e carbonato de cobre, também conhecido como malaquita.

Figura 5 - Difratogramas de raios X do material precursor do CuO (curva em preto) e de uma amostra padrão (PDF 76-660).



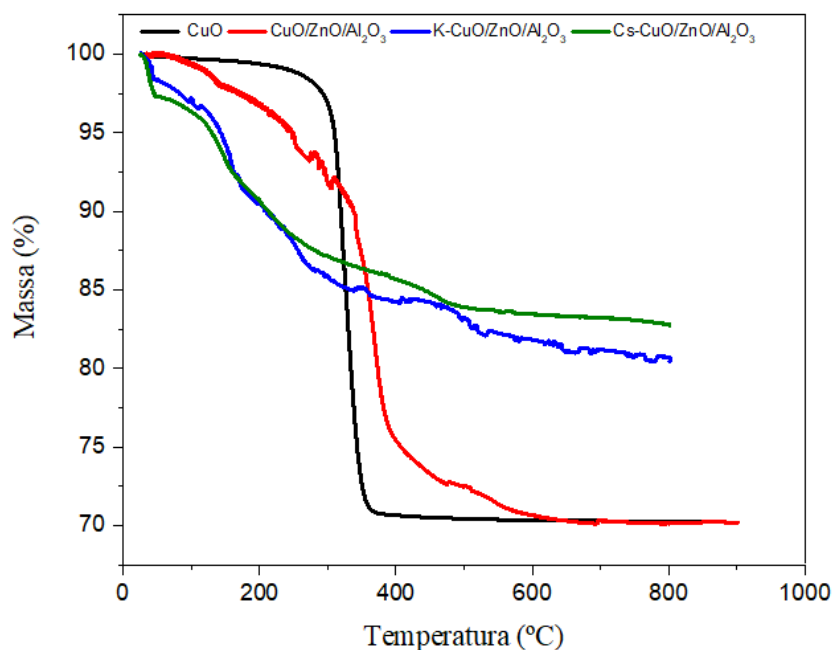
Fonte: Arquivo pessoal.

A próxima etapa da síntese consistiu na calcinação da malaquita para formação do CuO. A decomposição da malaquita é representada pela Equação 8, e segundo a literatura deve ocorrer em temperatura máxima de 327 °C (MILLAR et al., 1998).



Com o objetivo de identificar a temperatura adequada para a calcinação dos materiais e formação do CuO, a perda de massa dos compostos sintetizados (pré-calcinação) em função do aumento da temperatura sob atmosfera oxidante foi investigada por análise termogravimétrica. Os dados destes estudos são apresentados na Figura 6.

Figura 6 - Perda de massa dos compostos sintetizados (pré-calcinação) em função do aumento da temperatura sob atmosfera oxidante.



Fonte: Arquivo pessoal.

Conforme apresentado na Figura 6, para o precursor de óxido de cobre (curva em preto), uma perda de massa de aproximadamente 30% ocorreu no intervalo de temperatura entre 300 °C e 350 °C.

De acordo com o balanço de massa global da reação de decomposição da malaquita, a massa de CuO equivale a aproximadamente 72% da massa de malaquita e as massas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O a 28%. Assim, a perda de massa evidenciada na curva em preto da Figura 6 é consistente com a massa de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O que se formaram e se desprenderam da amostra nas condições investigadas.

Embora a perda de massa para o catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seja observada até próximo a temperatura de 600 °C, temperaturas próximas a 350 °C são suficientes para a desorção de água fisissorvida no material e eliminação de CO<sub>2</sub> e nitratos provenientes da etapa de síntese, sob a forma de NO<sub>2</sub>, resultando em um sistema binário de CuO e ZnO sem a formação de aglomerados segregados em virtude da adição de Al, conforme relatado por Shumann e colaboradores (2014), que sugere uma taxa de aquecimento lenta para que ocorra uma alta dispersão de CuO. Para os materiais promovidos com K ou Cs, até 350 °C observa-se uma perda de massa de aproximadamente 15%, referente apenas à eliminação dos carbonatos

provenientes da etapa de impregnação, uma vez que as impregnações de K e Cs foram realizadas empregando-se o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente calcinado.

Com base nos resultados das análises termogravimétricas, estabeleceu-se 350 °C como a temperatura de calcinação dos materiais sintetizados.

A composição molar dos elementos químicos Cu, Zn, Al, K e Cs nos catalisadores calcinados foi estudada pela técnica de espectrofotometria de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 7 apresenta os teores molares nominais e experimentais dos elementos químicos nos catalisadores investigados. Analisando-se a composição determinada por FRX, verifica-se que a composição experimental foi próxima a composição nominal, atestando que o método de síntese empregado foi adequado para obter os materiais desejados.

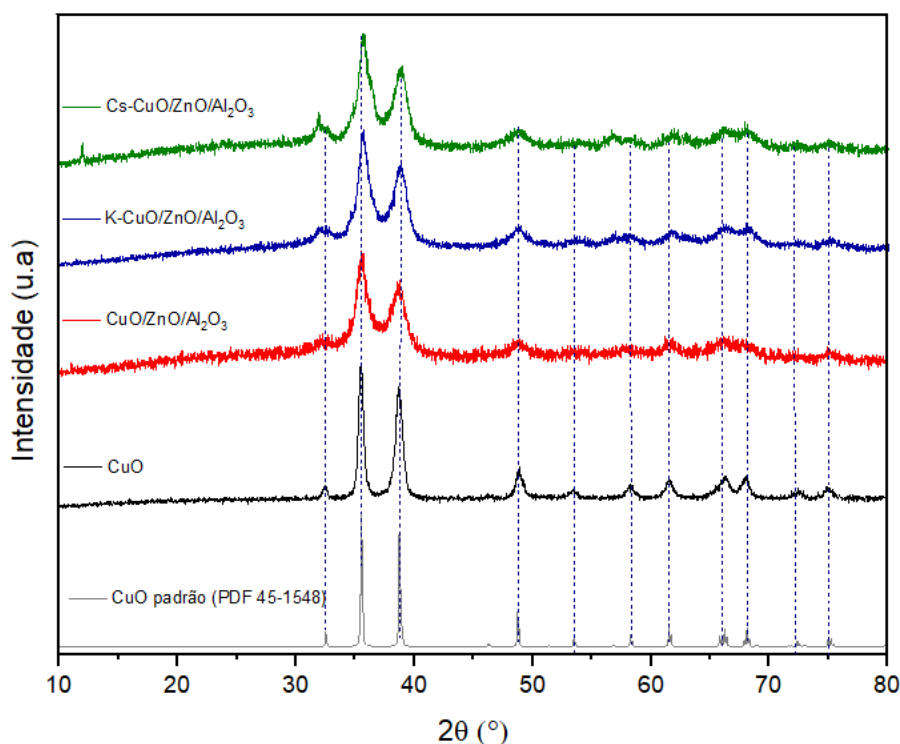
Tabela 7 - Teores molares nominais e experimentais dos elementos químicos nos catalisadores.

Catalisadores	Teor molar nominal (%)					Teor molar experimental (%)				
	Cu	Zn	Al	K	Cs	Cu	Zn	Al	K	Cs
CuO	100	-	-	-	-	100	-	-	-	-
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65	25	10	-	-	62,3	27,7	10	-	-
K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,7	24,5	9,8	2	-	61,2	26,7	9,9	2,2	-
Cs- CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63,7	24,5	9,8	-	2	61,1	26,5	9,9	-	2,5

Fonte: (Arquivo pessoal).

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios X dos catalisadores de CuO, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com K ou Cs, comparados com o de uma amostra de CuO padrão (PDF 45-1548). No perfil de DRX do CuO é possível identificar picos de difração em  $2\theta = 32,5^\circ, 35,5^\circ, 38,7^\circ, 48,7^\circ, 53,5^\circ, 58,3^\circ, 61,5^\circ, 65,8^\circ, 66,1^\circ, 72,4^\circ$  e  $75,0^\circ$ , que são atribuídos respectivamente aos planos cristalinos (110), (11 $\bar{1}$ ), (111), (20 $\bar{2}$ ), (020), (202), (11 $\bar{3}$ ), (022), (220), (311) e (22 $\bar{2}$ ) da célula unitária monoclinica do CuO (PDF 48-1548). Portanto, a síntese por (co-)precipitação foi apropriada para a formação de partículas cristalinas de CuO. No catalisador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e nos catalisadores promovidos, também são observados picos relacionados à formação de partículas cristalinas de CuO. Entretanto, nestas amostras, não são evidenciados picos referentes à formação de partículas cristalinas de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que a temperatura de 350 °C, empregada na calcinação, favorece a formação de cristais muito pequenos ou de espécies na fase amorfa e a formação de partículas cristalinas de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, detectáveis por DRX, ocorre em temperaturas acima de 450 °C (AL-HADA et al., 2014).

Figura 7 - Difratogramas de raios X dos catalisadores de Cs-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em verde), K-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em azul), CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em vermelho) e CuO (curva em preto) e de uma amostra padrão de CuO PDF 48-1548 (curva em cinza).



Fonte: (Arquivo pessoal).

Os tamanhos médios dos cristallitos de óxido de cobre, apresentados na Tabela 8, foram calculados através da equação de Scherrer, utilizando o pico em  $2\theta = 35,5^\circ$ , atribuído ao plano cristalográfico (111) do CuO.

Tabela 8 - Tamanho médio do cristallito de CuO para os diferentes catalisadores sintetizados.

Catalisador	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$L_{hkl}$ (nm)
CuO	35,5	0,55	15,29
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,5	0,90	9,37
K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,5	0,75	11,25
Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,5	1,05	8,03

Fonte: (Arquivo pessoal).

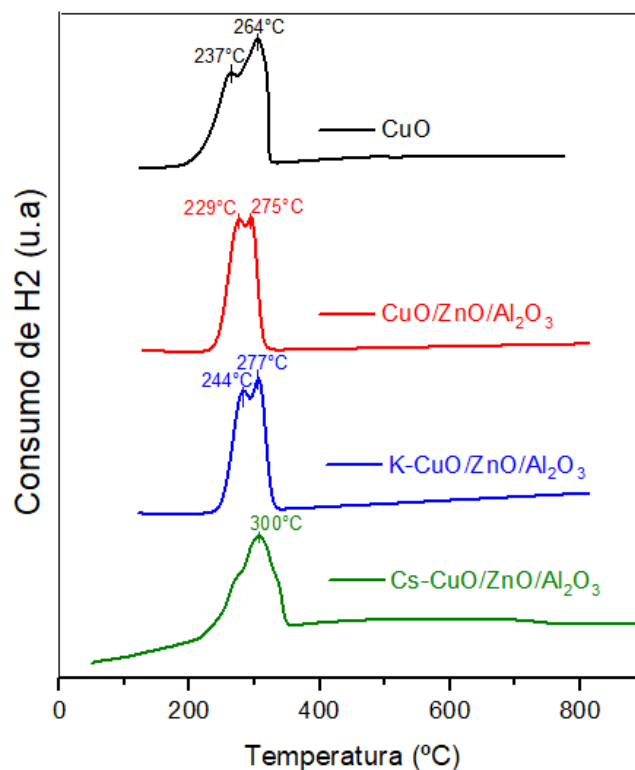
O catalisador de CuO puro apresentou tamanho médio de cristallito de 15,29 nm, enquanto os catalisadores multicomponentes apresentaram tamanho médio de cristallito entre 8,03 e 11,25 nm. Foi possível observar que a adição de outros componentes, como ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, favoreceu a diminuição do tamanho médio de cristallito de cobre, em concordância com estudos

anteriores, que mostraram que a adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  facilitou a dispersão do  $\text{CuO}$  (AL-HADA et al., 2014).

A Figura 8 apresenta os termogramas dos catalisadores de  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cs-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os materiais de  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam dois picos de redução sobrepostos centrados nas temperaturas de  $237^\circ\text{C}$  e  $264^\circ\text{C}$ ,  $229^\circ\text{C}$  e  $275^\circ\text{C}$  e  $244^\circ\text{C}$  e  $277^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estes picos podem estar associados à redução do óxido de cobre a cobre metálico em duas etapas,  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Cu}^+$  (Equação 9) e  $\text{Cu}^+$  para  $\text{Cu}^0$  (Equação 10), como relatado na literatura em estudos envolvendo a síntese de metanol por hidrogenação de  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores de  $\text{CuO-ZnO}$  (FIGUEIREDO; ANDRADE; FIERRO, 1998; TURSUNOV; KUSTOV; TILYABAEV, 2017), ou, alternativamente, podem se referir à redução de partículas de cobre com tamanhos diferentes, visto que o método de síntese não é apropriado para a obtenção de materiais com tamanho uniforme de partículas (FIERRO et al., 1996). Com o objetivo de corroborar as hipóteses apontadas, foi realizado a deconvolução dos picos obtidos nos perfis de redução de cada catalisador (Apêndice B), para tal, utilizou-se o software OriginPro 2019. O perfil de deconvolução apontou que a razão entre os picos de redução não se mostra equivalente as estequiometrias das reações em duas etapas. O catalisador  $\text{Cs-CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta um pico de redução centrado em  $300^\circ\text{C}$  e dois ombros, um posicionado em temperatura abaixo de  $300^\circ\text{C}$  e outro acima, relacionados possivelmente com a incorporação do promotor ao catalisador, visto que o processo de adição de promotores alcalinos por impregnação pode alterar a dispersão do  $\text{Cu}$  na superfície (SUN et al., 2015). Para os catalisadores investigados, observa-se que a maior parte dos óxidos é reduzida abaixo de  $300^\circ\text{C}$ . É importante destacar que nos ensaios de RTP- $\text{H}_2$ , cujos resultados são apresentados aqui, empregou-se uma mistura de 10% de  $\text{H}_2$  diluído em  $\text{N}_2$ , já no pré-tratamento de redução, realizado em uma etapa anterior à da reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , usou-se atmosfera de  $\text{H}_2$  puro. Nestas condições, a redução de óxidos ocorre em menores temperaturas. Por esta razão, definiu-se a temperatura de  $300^\circ\text{C}$  como a temperatura do pré-tratamento de redução para ativação do catalisador.



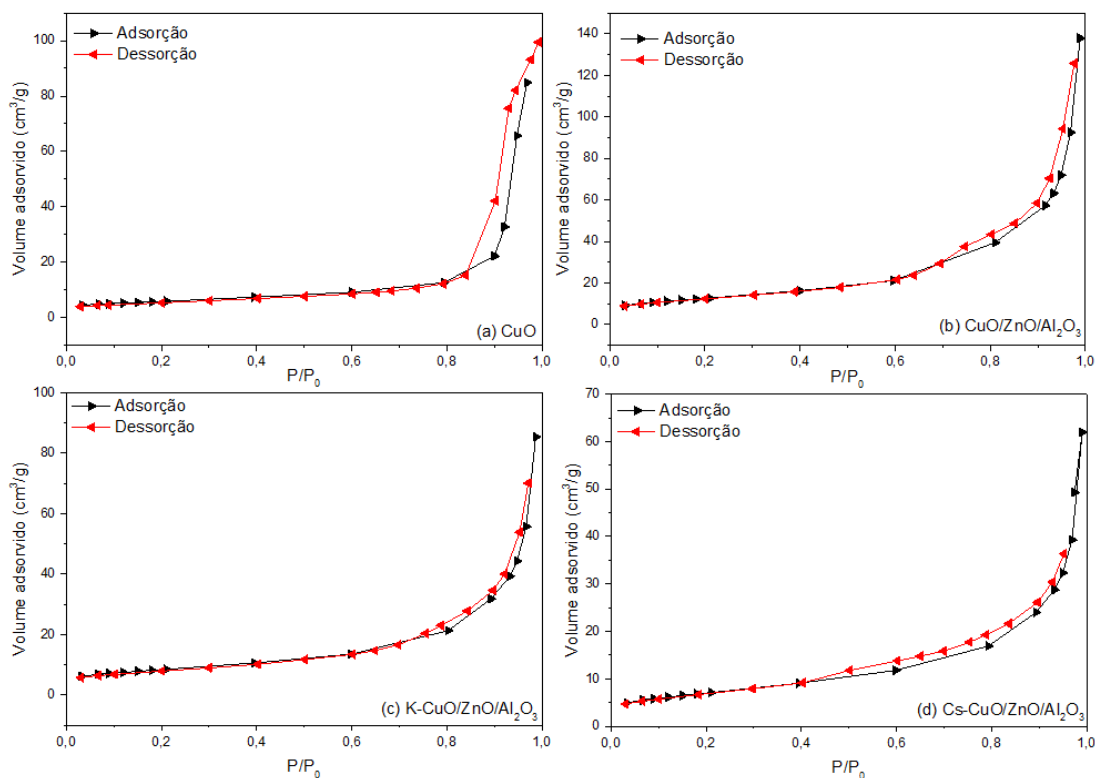
Figura 8 - Termogramas de RTP-H<sub>2</sub> dos catalisadores de CuO (curva em preto), CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em vermelho), K-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em azul) e Cs-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em verde).



Fonte: (Arquivo pessoal).

A área superficial específica e a estrutura porosa dos materiais são propriedades texturais importantes para a catálise heterogênea, tendo em vista que as reações ocorrem na superfície dos catalisadores. Estas propriedades foram avaliadas no presente trabalho através de análises de fisissorção de N<sub>2</sub>. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio são apresentadas na Figura 9. As áreas superficiais específicas foram determinadas pelo método de BET e os resultados são mostrados na Tabela 9.

Figura 9 - Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores de (a) CuO, (b) CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) K-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (d) Cs-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Tabela 9 - Área superficial específica dos catalisadores sintetizados.

Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)
CuO	20,2
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44,5
K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,6
Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,1

Fonte: (Arquivo pessoal).

As isotermas exibidas na Figura 9 são semelhantes a do tipo III, típica de materiais não porosos (THOMMES et al., 2015). O volume de nitrogênio adsorvido é praticamente constante no intervalo de  $P/P_0$  entre 0,03 e 0,60 e a partir de 0,80 aumenta abruptamente devido à adsorção física de N<sub>2</sub> em camadas múltiplas sobrepostas. É possível perceber que as interações entre as moléculas adsorventes de N<sub>2</sub> e os catalisadores são relativamente fracas, devido à ausência do “joelho” em baixas pressões relativas.

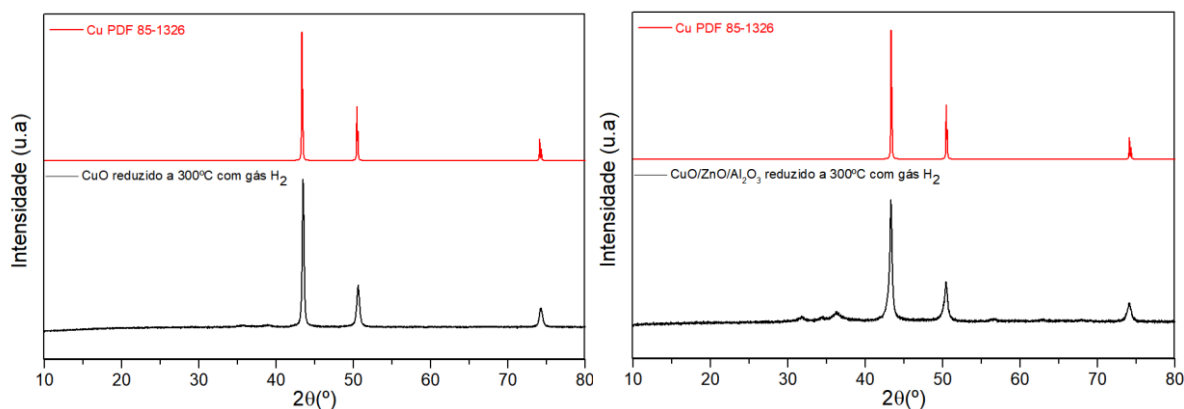
A área superficial específica do material de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e daqueles promovidos com K e Cs é maior do que a do material de CuO. Este resultado corrobora a hipótese de que a



adição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao catalisador favoreceu a dispersão de  $\text{CuO}$ , aumentando a exposição de sítios ativos ao meio reacional para a adsorção das moléculas reagentes (AL-HADA et al., 2014).

Com o objetivo de avaliar o estado de oxidação das espécies de cobre após a etapa de pré-tratamento de redução por 1 h, a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de  $\text{H}_2$ , foi realizada uma análise de DRX. Os difratogramas dos materiais investigados e o de uma amostra padrão de  $\text{Cu}$  metálico (PDF 85-1326) são apresentados na Figura 10. No perfil de DRX, tanto para o material de  $\text{Cu}$  puro, quanto para o material multicomponente de  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , foi possível identificar picos de difração em  $2\theta = 43,5^\circ$ ,  $50,7^\circ$  e  $74,2^\circ$ , que são atribuídos, respectivamente, aos planos cristalinos (111), (200) e (220) da célula unitária monoclinica do  $\text{Cu}$  (PDF 85-1326). Em virtude da similaridade entre os difratogramas de  $\text{Cu}$  e  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e o da amostra padrão, é possível afirmar que os materiais foram reduzidos de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  na etapa de pré-tratamento. Os tamanhos médios dos cristalitos de cobre, apresentados na Tabela 10, foram calculados através da equação de Scherrer, utilizando o pico em  $2\theta = 43,5^\circ$ . O catalisador multicomponente apresentou tamanho médio de cristalito de  $\text{Cu}$  de  $24,71\text{ nm}$ , enquanto o do catalisador de  $\text{Cu}$  puro foi de  $28,82\text{ nm}$ . Este resultado mostra que a adição de componentes ao catalisador de  $\text{Cu}$  favoreceu a dispersão da fase ativa no material.

Figura 10 – Difratograma de raios X dos materiais de  $\text{CuO}$  e  $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  após a redução a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera de  $\text{H}_2$  por 1h.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Tabela 10 - Tamanho médio do cristalito de  $\text{Cu}$  para os materiais de  $\text{Cu}$  e  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Catalisador	$2\theta$ (°)	$\beta$ (°)	$L_{hkl}$ (nm)
$\text{Cu}$	43,5	0,30	28,82
$\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	43,5	0,35	24,71

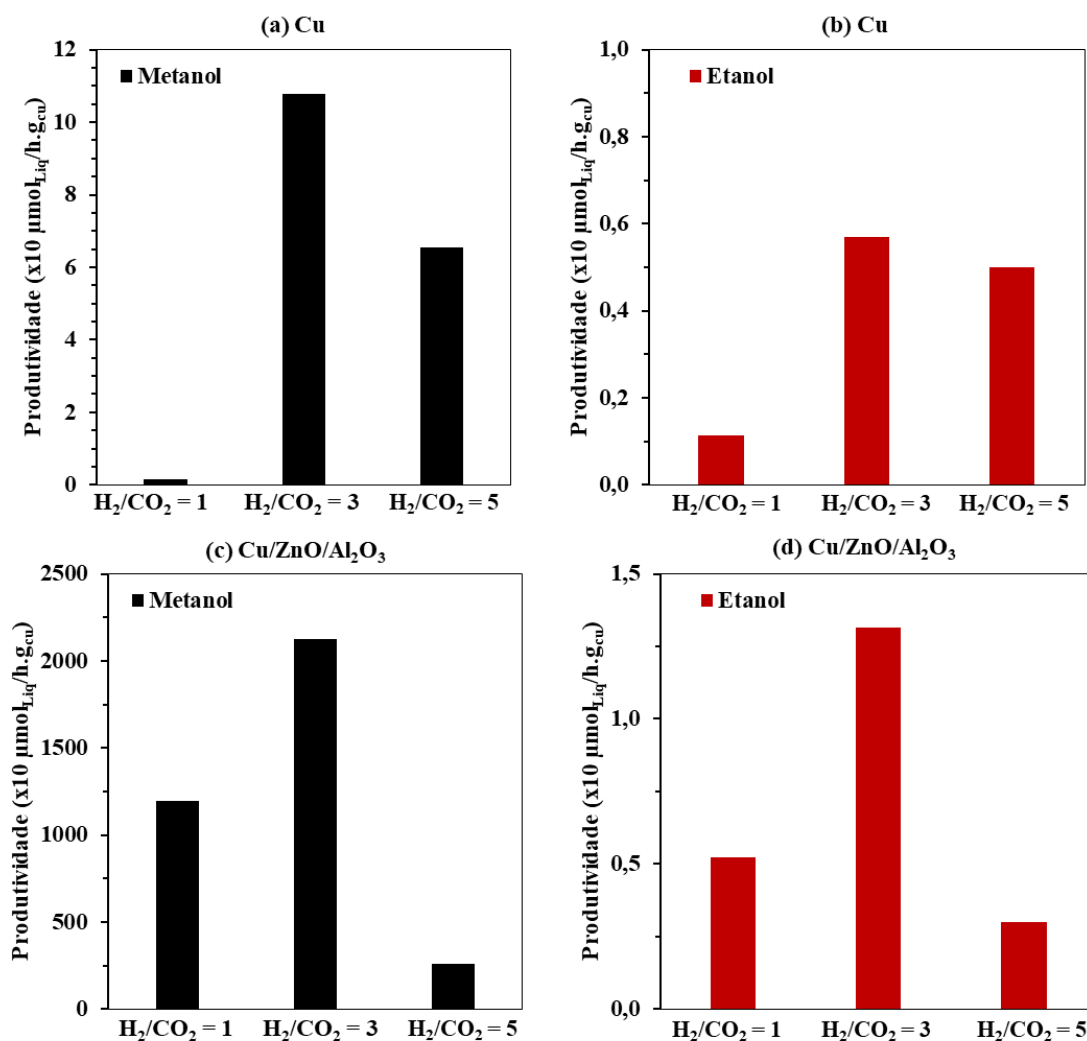
Fonte: (Arquivo pessoal).

Os estudos envolvendo o desempenho catalítico dos materiais sintetizados se iniciaram com a aplicação destes materiais na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  molecular. Em estudos recentes desenvolvidos em nosso laboratório, a temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  resultou em maior produtividade de produtos líquidos, como metanol e etanol, na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  e vapor d'água sobre catalisadores de Cu (SILVA, 2020). Sendo assim, com o intuito de obter dados comparativos e avaliar o impacto da razão molar de reagentes na produtividade de produtos líquidos na presença de  $\text{H}_2$  (na ausência de vapor d'água), 500 mg dos catalisadores de Cu puro e de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$  foram empregados na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  à temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , pressão atmosférica e vazão volumétrica total de reagentes de  $40\text{ ml min}^{-1}$ . Os resultados são apresentados na Figura 11. As razões molares entre  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) avaliadas foram 1, 3 e 5. Observa-se que, tanto para o catalisador de Cu quanto para o de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , houve produção de álcoois partindo-se de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  igual a 1, 3 e 5. Destaca-se que a  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , razão estequiométrica para a produção de metanol e etanol, foi a que levou a maiores produtividades de álcoois nas condições investigadas.

A conversão de  $\text{CO}_2$  para as reações de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  utilizando os catalisadores de Cu e  $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ , apresentaram ordem de grandeza de 0,001% e 0,1%, respectivamente. Neste trabalho, empregou-se pressão atmosférica em todas as reações, isso explica a baixa conversão de  $\text{CO}_2$  tanto para o catalisador de Cu quanto para o catalisador de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Esta baixa conversão está relacionada com o fato de que as reações de formação de álcoois são exotérmicas, e, portanto, são favorecidas em baixas temperaturas e altas pressões.

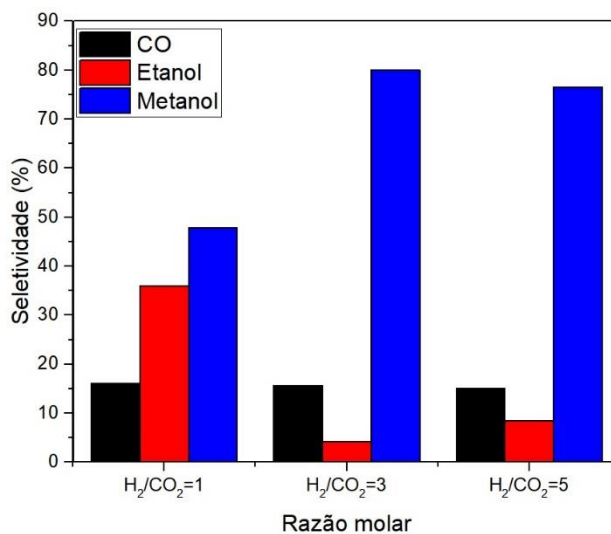
As Figuras 12 e 13 apresentam a comparação entre a seletividade a CO, metanol e etanol para os catalisadores de Cu e  $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$ , respectivamente. É possível notar que a adição de outros metais ao catalisador monometálico de Cu resultou no aumento da seletividade a álcoois. Esse aumento na seletividade a álcoois pode estar relacionado com o fato de que os materiais bimetálicos podem modificar as propriedades eletrônicas do catalisador, aumentar os defeitos superficiais e até mesmo alterar a geometria das partículas.

Figura 11 - Produtividade de metanol e etanol a partir da reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  à temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , aplicando-se  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  de 1, 3 e 5, sobre (a) e (b) catalisador de Cu puro e (c) e (d)  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .



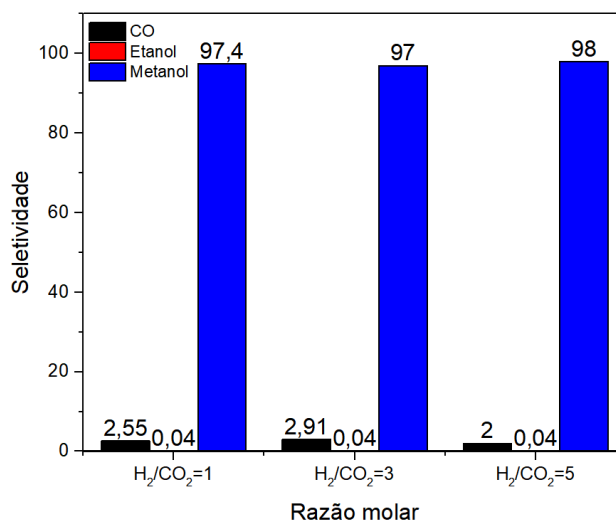
Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 12 - Seletividade aos produtos, CO, etanol e metanol, nas razões molares  $H_2/CO_2 = 1, 3$  e 5, para o catalisador de Cu a 200°C.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 13 - Seletividade aos produtos, CO, etanol e metanol, nas razões molares  $H_2/CO_2 = 1, 3$  e 5, para o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 200°C.

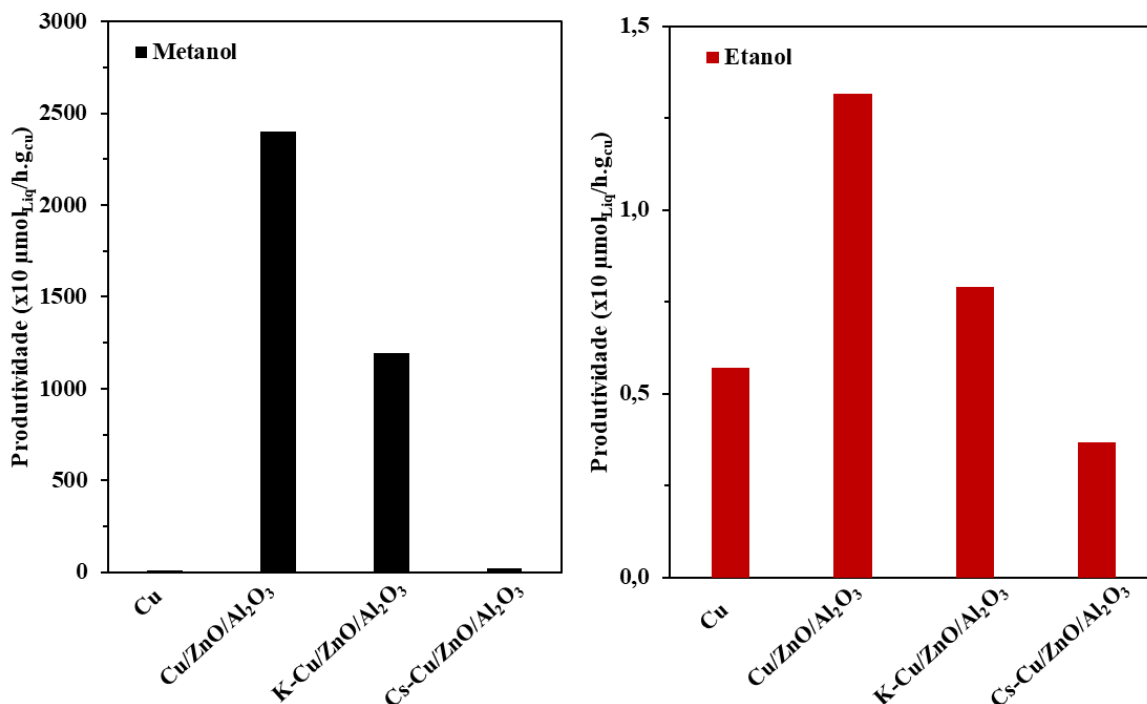


Fonte: (Arquivo pessoal).

A partir dos resultados obtidos através da investigação da influência da razão molar na produção de álcoois, investigou-se os catalisadores de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com K ou Cs na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> à temperatura de 200 °C, pressão atmosférica, vazão volumétrica total de reagentes de 40 ml min<sup>-1</sup> e razão molar de  $H_2/CO_2 = 3$ . A Figura 14 mostra os resultados de produtividade de metanol e etanol empregando estes catalisadores. Para comparação, também são apresentados na Figura 14 os resultados referentes aos catalisadores de Cu puro e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pode-se observar que, nestas condições, o catalisador de

Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou maior produtividade a metanol e etanol. Portanto, a adição dos promotores diminuiu a produtividade de álcoois. Este efeito pode estar associado à deposição de K e Cs por impregnação sobre sítios ativos de Cu/ZnO, bloqueando o acesso a eles. Nos estudos desenvolvidos por Silva (2020), observou-se que a adição de promotores alcalinos ao catalisador multicomponente de Cu/Zn/Al resultou em maior produtividade a álcoois na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com água em condições reacionais similares às estudadas aqui. Evidenciou-se que a formação de álcoois foi favorecida com o aumento do tamanho do cátion. Naquele trabalho, os autores discutiram que este efeito poderia ser explicado pelo aumento da basicidade da superfície do catalisador, favorecendo uma maior adsorção de CO<sub>2</sub> e tendo como consequência uma conversão maior de CO<sub>2</sub> a álcoois. Entretanto, é provável que, além da basicidade, a presença da água tenha influenciado a conversão de CO<sub>2</sub> a álcoois naquelas condições, visto que, na ausência de água, foram observadas no presente trabalho menores produções de álcoois nos materiais promovidos.

Figura 14 - Produtividade de metanol e etanol referente à hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de Cu puro, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na temperatura de 200 °C e razão de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.

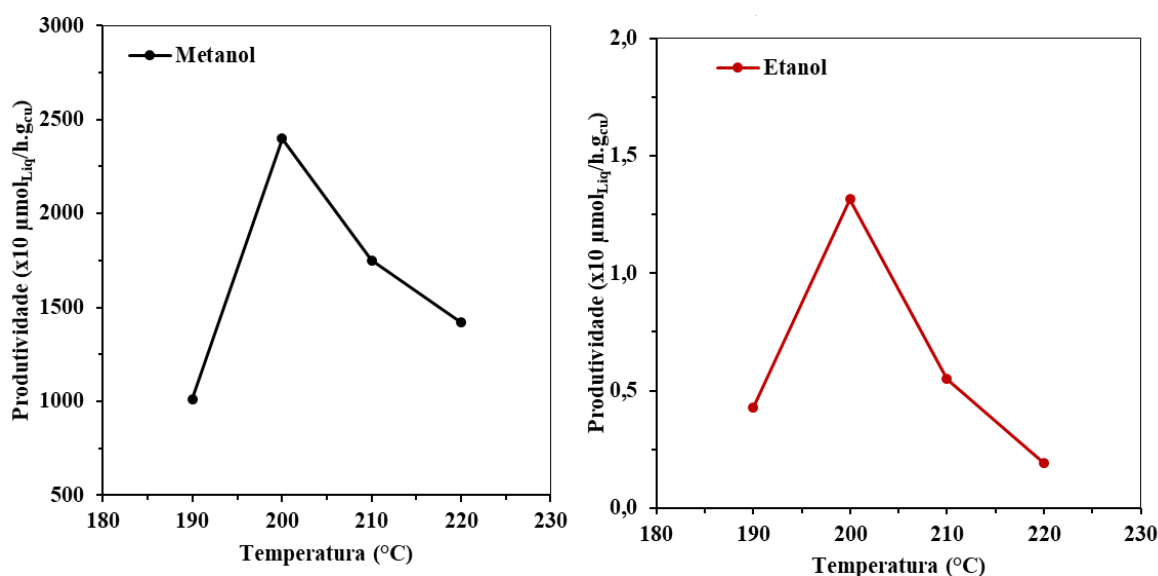


Fonte: Arquivo pessoal.

Como visto na Figura 14, dentre os materiais estudados, o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que apresentou a maior produtividade a álcoois em 200 °C. Para avaliar o efeito da

temperatura no desempenho deste material, investigou-se o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>, empregando-se uma razão molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 e temperaturas entre 190 °C e 220 °C, variando de 10 °C em 10 °C. As produtividades de metanol e etanol obtidas nestes estudos são apresentadas na Figura 15. Verificou-se que a produtividade a álcoois apresentou um pico na temperatura de 200 °C. A partir de 200 °C, observa-se uma influência negativa do aumento da temperatura na produtividade dos produtos líquidos. Isso pode estar associado ao fato da reação de formação destes produtos ser exotérmica, ou seja, o aumento da temperatura pode deslocar a reação de equilíbrio para a formação dos reagentes, conforme discutido na revisão bibliográfica.

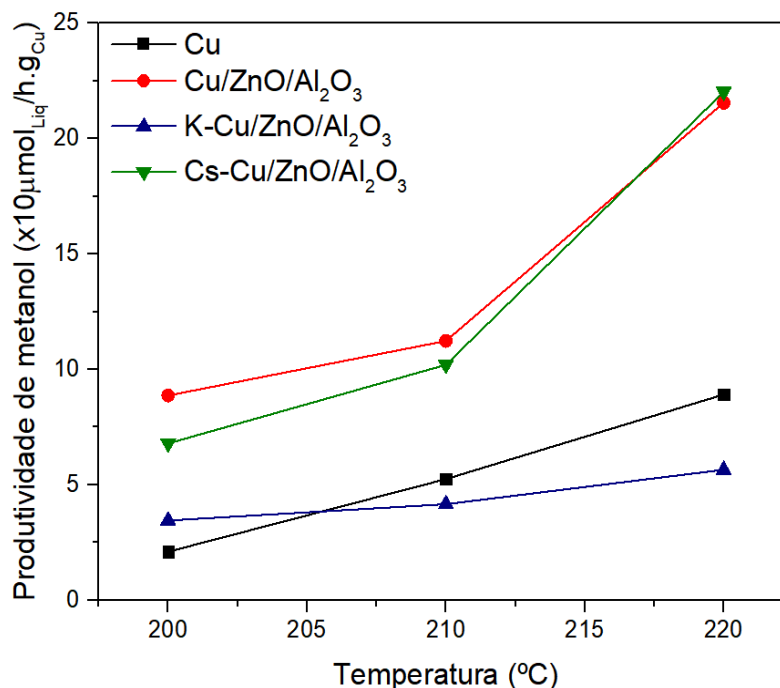
Figura 15 – Distribuição dos produtos líquidos (metanol e etanol) empregando o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> com razão molar de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3.



Fonte: Arquivo pessoal.

Com a finalidade de contribuir para o entendimento da influência da água na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, empregou-se 500 mg dos catalisadores de Cu puro, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> e adicionou-se vapor d'água na corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Nesta etapa foi utilizada a razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> = 1/1/1, temperaturas de 200, 210 e 220 °C, pressão atmosférica e vazão volumétrica total de reagentes de 40 ml min<sup>-1</sup>. Os resultados são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Produtividade de metanol, empregando os catalisadores de Cu puro (curva em preto), Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em vermelho), K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em azul) e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (curva em verde), nas temperaturas de 200, 210 e 220 °C e razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1.

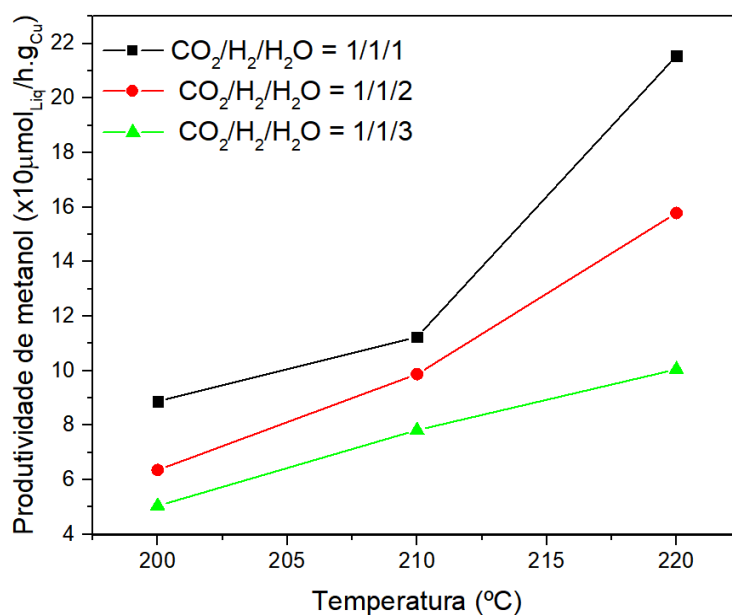


Fonte: Arquivo pessoal.

Nota-se que a produtividade de metanol foi favorecida com o aumento da temperatura para todos os catalisadores empregados. Por exemplo, para o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a produtividade de metanol a 200 °C foi de aproximadamente 0,9 μmol g<sup>-1</sup><sub>Cu</sub> h<sup>-1</sup>, enquanto a 220 °C a produtividade atingiu a 2,2 μmol g<sup>-1</sup><sub>Cu</sub> h<sup>-1</sup>. Apesar disso, estes resultados mostram que a adição de vapor d'água na corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> molecular inibiu a formação de álcoois. Isto pode estar relacionado com a adsorção competitiva das espécies reagentes nos sítios ativos do catalisador, conforme relatado no trabalho de Wang e coautores (2020), que utilizaram a técnica de rastreamento de isótopos para compreender o papel da água na formação de metanol através da hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

Para avaliar o impacto do aumento da quantidade de vapor d'água na corrente de alimentação, foram empregados 500 mg do catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em temperaturas entre 200 e 220°C, pressão atmosférica, vazão volumétrica total de reagentes de 40 ml min<sup>-1</sup> e razões molares de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1, 1/1/2 e 1/1/3. Os resultados são apresentados na Figura 17.

Figura 17 - Produtividade de metanol, empregando o catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nas temperaturas de 200, 210 e 220 °C e razão molar de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1 (curva em preto), 1/1/2 (curva em vermelho) e 1/1/3 (curva em verde).



Fonte: Arquivo pessoal.

Tendo em vista os resultados apresentados, observa-se que o aumento na quantidade de vapor d'água na corrente de alimentação da reação influenciou negativamente na formação do metanol. Por exemplo, para a temperatura de 220 °C, as razões molares de alimentação de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O = 1/1/1, 1/1/2 e 1/1/3 resultaram em produtividades de metanol de 2,2, 1,5 e 0,9  $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{Cu}} \text{h}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados corroboram a hipótese de que, na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em presença de H<sub>2</sub> e vapor d'água, a adsorção de água compete com a adsorção de outras espécies por sítios ativos do catalisador, desfavorecendo a formação de álcoois.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Catalisadores de CuO, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promovidos com K ou Cs foram sintetizados adequadamente através do método de (co-)precipitação. Os perfis de decomposição térmica dos materiais pré-calcinação, representados pela transformação da malaquita em CuO, investigados por termogravimetria, mostraram perda de massa, de aproximadamente 30 %, abaixo da temperatura de 350 °C. A partir destes resultados, definiu-se 350 °C como a temperatura do tratamento térmico de calcinação. Com a análise de difratometria de raios X foi possível identificar fases cristalinas de CuO nos materiais pós síntese e a presença de fases cristalinas de Cu puro, nos catalisadores de Cu e Cu/ZnO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após a etapa de redução. Através da técnica de FRX pode-se verificar que as composições químicas experimentais dos materiais se apresentaram próximas às composições químicas nominais. Os estudos de fisissorção de N<sub>2</sub> mostraram que os catalisadores sintetizados apresentam características de materiais não porosos e resultaram em área superficial específica de CuO, CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e K-CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs -CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20,2, 44,5, 29,6 e 25,1 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. Estes resultados em conjunto com os tamanhos médios de cristalito de CuO, obtidos a partir de análises de DRX, confirmaram que a adição de ZnO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auxilia na dispersão da fase ativa de Cu na superfície dos catalisadores. Os perfis de consumo de H<sub>2</sub> com o aumento da temperatura, obtidos por RTP-H<sub>2</sub>, apresentaram picos sobrepostos próximos a temperatura de 300 °C, associados à redução de partículas com diferentes tamanhos ou redução do cobre em duas etapas. A partir destes estudos, definiu-se a temperatura de redução como sendo 300 °C.

Os estudos catalíticos envolvendo os materiais sintetizados aplicados à reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> mostraram que a razão molar de alimentação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 levou a maiores produtividades de álcoois. Dentre os catalisadores sintetizados, o Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi aquele que apresentou maior produtividade a metanol e etanol, quando empregado na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, à temperatura de 200 °C, razão molar de alimentação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3 e pressão atmosférica. Este comportamento foi diferente do que foi observado recentemente no nosso grupo de pesquisa em estudos sobre a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> utilizando vapor d'água como fonte de hidrogênio, em que a adição de promotores alcalinos ao catalisador de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou em maior produtividade a álcoois. Isso indica que, além da influência do promotor alcalino, a água também tem um papel fundamental na produção de álcoois. Ao ser submetido a diferentes temperaturas entre 190 e 220 °C, o catalisador multicomponente de Cu/Zn/Al apresentou um pico de produtividade de álcoois a 200 °C. O decréscimo na

produtividade acima de 200 °C pode estar relacionado com a termodinâmica destas reações. Por fim, adicionando-se vapor d'água à corrente de alimentação de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, constatou-se uma inibição da produtividade de álcoois nos catalisadores de Cu, Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Cs-Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados indicam que, na hidrogenação de CO<sub>2</sub> em presença de H<sub>2</sub> e vapor d'água, a adsorção de água compete com a adsorção de outras espécies por sítios ativos do catalisador, desfavorecendo a formação de álcoois.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Em virtude do que foi apresentado neste presente trabalho, é importante destacar que algumas questões ainda permanecem em aberto e necessitam ser elucidadas para maior compreensão dos mecanismos envolvidos na reação estudada. Com o intuito de avaliar quais condições reacionais impactam de maneira significativa na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> na ausência e na presença de vapor d'água na corrente de alimentação, seria interessante realizar um estudo quimiométrico utilizando como parâmetros as condições reacionais estudadas neste trabalho. Além disso, ainda não se sabe ao certo qual é a influência da água na formação de álcoois. Para avançar no entendimento desta questão, poderiam ser realizados estudos por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), empregando-se diferentes combinações de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e água. Um entendimento mais aprofundado sobre a influência dos promotores alcalinos na geração de produtos líquidos poderia ser alcançado combinando-se os resultados dos ensaios catalíticos com dados de estudos espectroscópicos e de caracterizações adicionais dos catalisadores pós-tratamento de redução e pós-reação, como por exemplo, o método de passivação com N<sub>2</sub>O para investigar o número de sítios ativos (área ativa), a dispersão metálica (razão entre a quantidade de metanol exposto na superfície do catalisador e a quantidade total de metal presente na amostra) para corroborar a hipótese de dispersão do metal ativo na superfície do catalisador e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Transmissão (MET) para observar a morfologia e geometria do catalisador, o tamanho médio e a distribuição dos tamanhos de partículas dos materiais sintetizados.

## REFERÊNCIAS

- ABDALLA, A. M. et al. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 602–627, 1 jun. 2018.
- AL-HADA, N. M. et al. A Facile Thermal-Treatment Route to Synthesize ZnO Nanosheets and Effect of Calcination Temperature. **PLOS ONE**, v. 9, n. 8, p. e103134, 5 ago. 2014.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A. Utilization of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges. 2007.
- ATSONIOS, K.; PANOPOULOS, K. D.; KAKARAS, E. Thermocatalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation for methanol and ethanol production: Process improvements. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 2, p. 792–806, 2016.
- BALTES, C.; VUKOJEVIĆ, S.; SCHÜTH, F. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 2, p. 334–344, 2008.
- BEHRENS, M. et al. The active site of methanol synthesis over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> industrial catalysts. **Science**, v. 336, n. 6083, p. 893–897, 18 maio 2012.
- BEHRENS, M. Coprecipitation: An excellent tool for the synthesis of supported metal catalysts - From the understanding of the well known recipes to new materials. **Catalysis Today**, v. 246, p. 46–54, 15 maio 2015.
- BORETTI, A. Renewable hydrogen to recycle CO<sub>2</sub> to methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 4, p. 1806–1812, 12 fev. 2013.
- BRIDGEMAN, O. C.; ALDRICH, E. W. Vapor pressure tables for water. **Journal of Heat Transfer**, v. 86, n. 2, p. 279–286, 1 maio 1964.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, 1932.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8<sup>a</sup> ed. [s.l.] LTC, 2012.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7<sup>a</sup>ed ed. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 1997.
- FEDOROV, A. V et al. Temperature-programmed reduction of model CuO, NiO and mixed CuOeNiO catalysts with hydrogen. **Journal of Alloys and Compounds**, 2020.
- FERRETTI, M.; TIRELLO, R. A. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX) com instrumentação portátil para estudo de bens culturais. **Revista CPC**, v. 0, n. 7, p. 74–98, 1 abr. 2009.
- FIERRO, G. et al. Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 2, p. 327–348, 11 abr. 1996.
- FIGUEIREDO, R. T.; ANDRADE, H. M. C.; FIERRO, J. L. G. Role of the coprecipitation sequence of salt precursors on the genesis of Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Synthesis, characterization and activity for low temperature shift reaction. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 2, p. 168–176, 1998.

GAIKWAD, R.; BANSODE, A.; URAKAWA, A. High-pressure advantages in stoichiometric hydrogenation of carbon dioxide to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 127–132, 1 nov. 2016.

GEBBINK, R.; MORET, M. **Non-Noble Metal Catalysis: Molecular Approaches and Reactions**. [s.l.: s.n.].

GRACIANI, J. et al. Highly active copper-ceria and copper-ceria-titania catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub>. **Science**, v. 345, n. 6196, p. 546–550, 1 ago. 2014.

GUPTA, M.; SMITH, M. L.; SPIVEY, J. J. Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 6, p. 641–656, 3 jun. 2011.

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. J. Methanol formation by CO<sub>2</sub> hydrogenation on Au/ZnO catalysts - Effect of total pressure and influence of CO on the reaction characteristics. **Journal of Catalysis**, v. 333, p. 238–250, 1 jan. 2016.

HE, X. CO<sub>2</sub> Hydrogenation for Ethanol Production: A Thermodynamic Analysis. **International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering**, v. 5, n. 6, p. 145, 2017.

HU, B. et al. Hydrogen spillover enabled active Cu sites for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd doped CuZn catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 359, p. 17–26, 2018.

HUANG, W. Surface chemistry of solid catalysts. **SCIENTIA SINICA Chimica**, v. 48, n. 9, p. 1076–1093, 1 set. 2018.

JIANG, X. et al. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 15, p. 7984–8034, 2020.

KISS, A. A. et al. Novel efficient process for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 260–269, 2016.

LEE, S.; PARK, G.; LEE, J. Importance of Ag-Cu Biphasic Boundaries for Selective Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> to Ethanol. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 12, p. 8594–8604, 1 dez. 2017.

LEONZIO, G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 27, p. 326–354, 1 out. 2018.

LI, J.; INUI, T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminum oxides, precipitated at different pHs and temperatures. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 1, p. 105–117, 1996.

LI, S. et al. Effect of iron promoter on structure and performance of K/Cu-Zn catalyst for higher alcohols synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 4, p. 345–355, 2 abr. 2013.

LI, S.; GUO, L.; ISHIHARA, T. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst. **Catalysis Today**, v. 339, p. 352–361, 2020.

LI, Xiao-Li et al. Insight into the Correlation between Cu Species Evolution and Ethanol Selectivity in the Direct Ethanol Synthesis from CO Hydrogenation. **ChemCatChem**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 1123–1130, 2019.

MARTIN, O. et al. Operando Synchrotron X-ray Powder Diffraction and Modulated Excitation

- Infrared Spectroscopy Elucidate the CO<sub>2</sub> Promotion on a Commercial Methanol Synthesis Catalyst. **Angewandte Chemie**, [s. l.], v. 128, n. 37, p. 11197–11202, 2016.
- MILLAR, G. J. et al. Characterization of precursors to methanol synthesis catalysts Cu/ZnO system. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, 1998.
- MODAK, A, et. al. Catalytic reduction of CO<sub>2</sub> into fuels and fine chemicals. **Green Chemistry**, v. 22, p. 4002-4033, 2020.
- MONTI, D. A. M.; BAIKER, A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. **Journal of Catalysis**, v. 83, n. 2, p. 323–335, 1 out. 1983.
- MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S. Química e Sustentabilidade: novas fronteiras em biocombustíveis. **Quim. Nova**, v. 36, n. 10, p. 1483–1490, 2013.
- NIE, X. et al. Recent advances in catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to alcohols and hydrocarbons. **Advances in Catalysis**, v. 65, p. 121–233, 2019.
- PEREGO, C.; VILLA, P. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3–4, p. 281–305, 28 fev. 1997.
- POLIAKOFF, M. et al. Green chemistry: Science and politics of change. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 807–810, 2 ago. 2002.
- RAFIEE, A. et al. Trends in CO<sub>2</sub> conversion and utilization: A review from process systems perspective. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 5, p. 5771–5794, 1 out. 2018.
- RAUDASKOSKI, R. et al. Catalytic activation of CO<sub>2</sub>: Use of secondary CO<sub>2</sub> for the production of synthesis gas and for methanol synthesis over copper-based zirconia-containing catalysts. **Catalysis Today**, v. 144, n. 3–4, p. 318–323, 30 jun. 2009.
- RODGERS, R. C.; HILL, G. E. Equations for vapour pressure versus temperature: Derivation and use of the antoine equation on a hand-held programmable calculator. **British Journal of Anaesthesia**, v. 50, n. 5, p. 415–424, 1978.
- SAEIDI, S.; AMIN, N. A. S.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products - A review and potential future developments. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 5, p. 66–81, 2014.
- SANTANA, C. S. **Aproveitamento de CO<sub>2</sub> para a produção de metanol e compostos C<sub>2</sub>+ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2021.
- SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2012.
- SCHMAL, M. **Chemical Reaction Engineering**. [s.l.] CRC Press/Balkema, 2014.
- SCHUMANN, J. et al. Synthesis and Characterisation of a Highly Active Cu/ZnO:Al Catalyst. **ChemCatChem**, v. 6, n. 10, p. 2889–2897, out. 2014.
- SILVA, A. H. M. **Síntese de compostos C<sub>2</sub>+ a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O aplicando materiais de Cu e Cu-Zn: estudos na catálise heterogênea em fase gasosa e eletrocatalise**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- SMART, L. E.; MOORE, E. A. **Solid State Chemistry**. 3<sup>a</sup> ed. [s.l.] CRC press, 2005.
- SUN, J. et al. Selective Synthesis of Methanol and Higher Alcohols over Cs/Cu/ ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, 2015.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; TILYABAEV, Z. Methanol synthesis from the catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub> over CuO–ZnO supported on aluminum and silicon oxides. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 78, p. 416–422, 1 set. 2017.

US DEPARTMENT OF COMMERCE, N. G. M. L. **Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases**. Disponível em: <<https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>>. Acesso em: 23 set. 2020.

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

WHANG, Y. et al. Strong Evidence of the Role of H<sub>2</sub>O in Affecting Methanol Selectivity from CO<sub>2</sub> Hydrogenation over Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>. **Chem.** v. 6, p. 419-430, 2020.

WILBURN, F. W. **Introduction to thermal analysis, techniques and applications Thermochimica Acta**, 1989.

XU, D. et al. Advances in higher alcohol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Chem**, nov. 2020.

YAN, X. et al. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Fuels. **Current Organic Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1335–1345, 2014.

ZHANG, Z.; FAN, L.-P.; WANG, Y.-J. Applications of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. In: **Advanced Oxidation Processes - Applications, Trends, and Prospects**. [s.l.] IntechOpen, 2020.

ZHANG, S. et al. A Short Review of Recent Advances in Direct CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Alcohols. **Topics in Catalysis**, v. 64, p. 371-394, 2021.

ZHAO, B. et al. Highly selective conversion of CO<sub>2</sub> into ethanol on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with the assistance of plasma. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 24, p. 34–39, 2018.

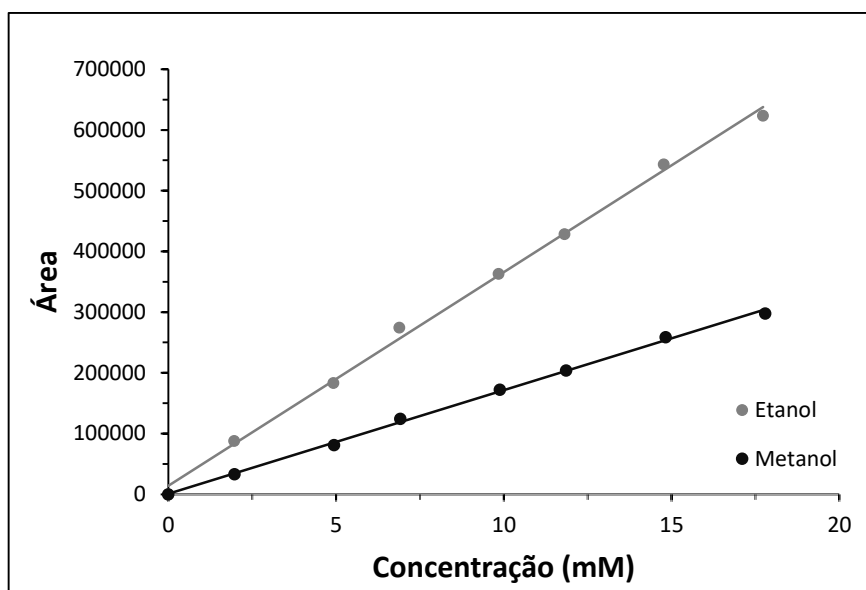
ZHAO, H; ZENG, C; TSUBAKI, N. A mini review on recent advances in thermocatalytic hydrogenation of carbon dioxide to value-added chemicals and fuels. **Resources Chemicals and Materials**, v. 1, p-230-248, 2022.

ZHONG, J. et al. State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 5, p. 1385–1413, 2020.

## APÊNDICE A - CURVA ANALÍTICA DE METANOL E ETANOL

Para a identificação e quantificação dos produtos formados na reação, foram obtidas curvas analíticas do metanol e do etanol, que são apresentadas na Figura 1. As Equações 1 e 2, deste Apêndice, representam os modelos matemáticos que geraram as curvas analíticas do metanol e do etanol, respectivamente.

Figura 1 - Curvas analíticas de metanol e etanol, que são produtos líquidos da hidrogenação de CO<sub>2</sub> em materiais à base de Cu.



Fonte: (Arquivo pessoal).

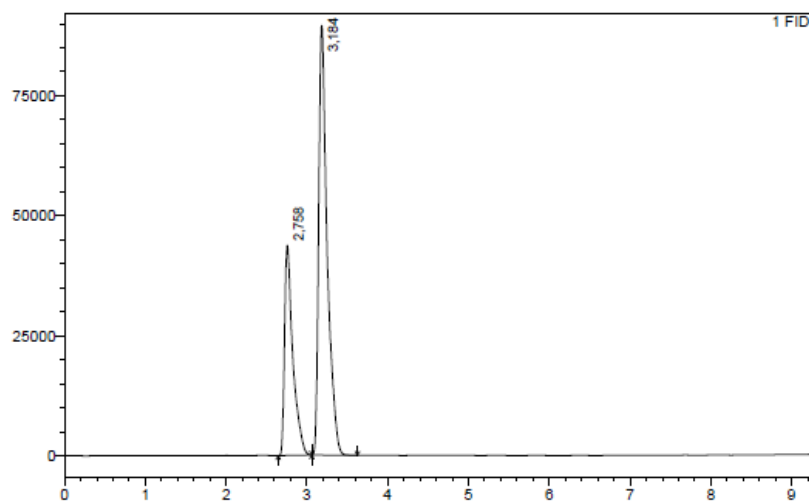
$$\text{Área metanol} = 17048 * C \text{ (mM)} + 952,58 \quad (1)$$

$$\text{Área etanol} = 35197 * C \text{ (mM)} + 13958 \quad (2)$$

A Figura 2 apresenta o cromatograma referente às concentrações de 2 mM de metanol e etanol, obtido em um dos experimentos realizados para a construção da curva analítica. Este dado mostra que, nas condições investigadas, os tempos de retenção de metanol e etanol foram de 2,758 min 3,184 min, respectivamente.



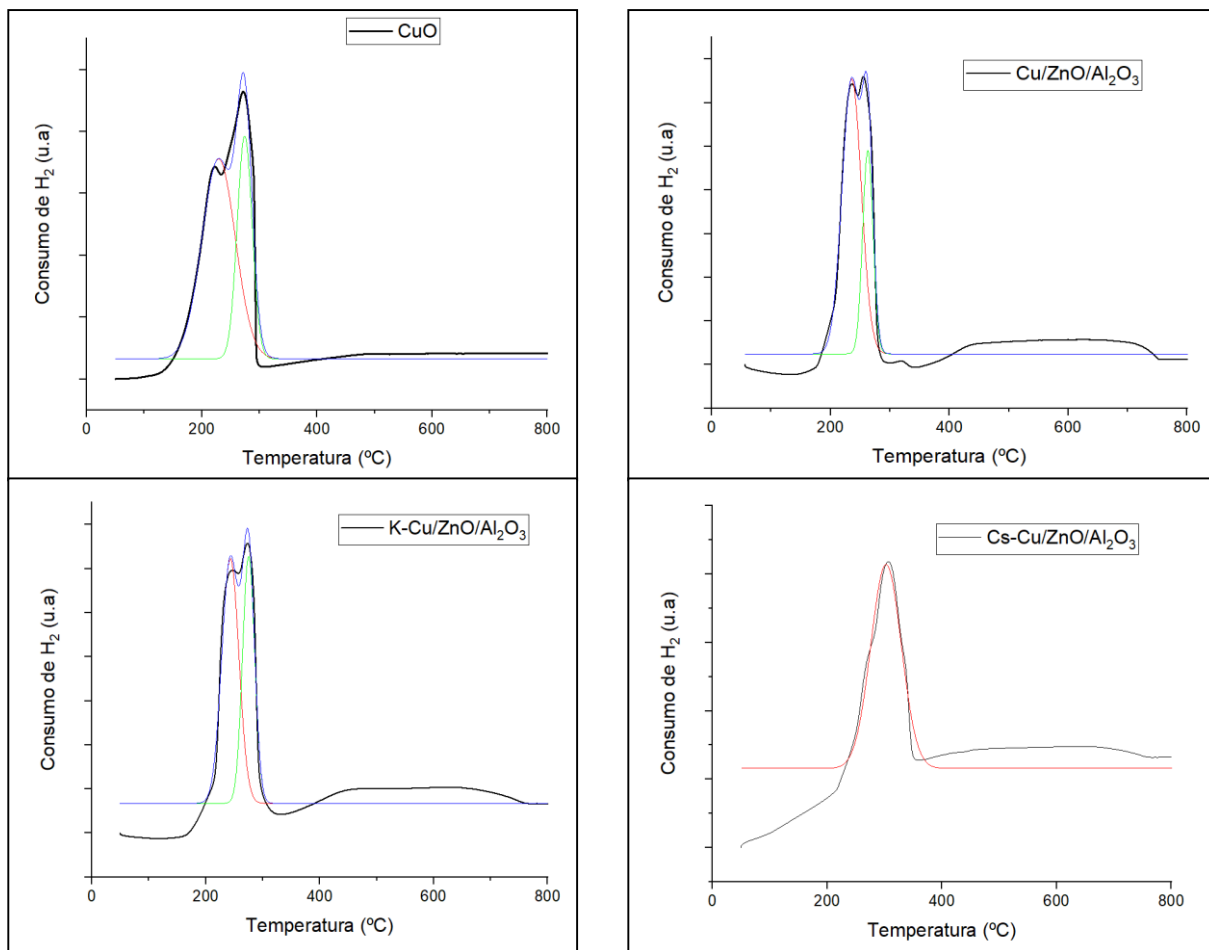
Figura 2 - Cromatograma referente à injeção de uma solução de 2 mM de etanol e metanol, obtido em um dos experimentos realizados para a construção da curva analítica dos produtos líquidos. As condições da análise cromatográfica foram apresentadas na Tabela 6 deste trabalho.



Fonte: (Arquivo pessoal).

## APÊNDICE B – DECONVOLUÇÃO DOS PICOS DE REDUÇÃO

Figura 3 - Perfis de redução e deconvolução dos picos dos catalisadores.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Tabela 1 – Relação entre as áreas dos picos de deconvolução dos catalisadores.

Catalisador	Área pico 1	Área pico 2	A1/A2
CuO	23,47	11,73	2
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,83	5,12	2,50
K-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,45	7,53	1,39
Cs-CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,87	-	-

Fonte: (Arquivo pessoal).