

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

FRANCISCO MARCELO DOS SANTOS DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂ PARA A SÍNTESE DE
ÁLCOOIS EM CATALISADORES À BASE DE Cu E Co**

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Janaina Fernandes Gomes

SÃO CARLOS – SP

2024

FRANCISCO MARCELO DOS SANTOS DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂ PARA A SÍNTESE DE
ÁLCOOIS EM CATALISADORES À BASE DE Cu E Co**

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a **Janaina Fernandes Gomes**

SÃO CARLOS - SP

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Mestrado do candidato Francisco Marcelo dos Santos de Oliveira, realizada em 28/02/2024:

Prof.^a Dr.^a Janaina Fernandes Gomes
(UFSCar)

Prof. Dr. José Mansur Assaf
(UFSCar)

Dr. Gabriel Liscia Catuzo
(USP)

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por todas as bênçãos alcançadas até aqui.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Janaina Fernandes Gomes, pela orientação e ensinamentos de excelência, pelos conselhos e conversas de incentivos profissionais, bem como pela sua paciência e disponibilidade ao longo destes anos.

À minha família, em especial ao meus pais, Vicente e Gislene, que não mediram esforços para tornar a minha criação e educação possíveis.

Aos membros das bancas examinadoras de Qualificação e de Defesa, pela contribuição na melhoria deste trabalho.

A todos os colegas, alunos, técnicos e professores do PPGEQ/UFSCar que de alguma forma contribuíram para tornar este trabalho possível.

À Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado (Processo nº 88887.670815/2022-00).

RESUMO

O CO₂ é um composto químico gasoso importante para a manutenção da vida na Terra, sendo utilizado no processo de fotossíntese pelas plantas, o qual forma glicose e libera oxigênio para a atmosfera. Além disso, ele é o principal gás do efeito estufa, processo natural que retém calor e mantém a superfície da Terra aquecida, garantindo condições de temperatura e clima necessários à vida. Atividades antropogênicas, como a queima de combustíveis de origem fóssil, processos industriais, desmatamento e queimadas, tem elevado a concentração deste gás na atmosfera nos últimos anos. Conseqüentemente, o efeito estufa tem se intensificado, aumentando a temperatura do planeta e resultando em fenômenos climáticos anômalos, como o derretimento das calotas polares, o aumento do nível do mar, e episódios mais frequentes de seca, inundações, tempestades e furacões em diferentes regiões. Tecnologias de reciclagem de CO₂ têm sido desenvolvidas com o intuito de reduzir a emissão desse gás e mitigar seus efeitos nas mudanças climáticas. A hidrogenação catalítica de CO₂ para a geração de produtos de interesse comercial, como metanol e etanol, por exemplo, é uma tecnologia que vem chamando a atenção em pesquisas recentes, dada a vasta aplicabilidade industrial destes álcoois e a possibilidade de reciclagem de carbono. No presente estudo, investigou-se a reação de hidrogenação de CO₂ para a produção de álcoois em catalisadores à base de cobalto, cobre e uma combinação entre cobalto e cobre. Observou-se que catalisadores de CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ com diferentes razões mássicas Co:Cu melhoraram a produtividade de metanol quando comparado a CuO-Al₂O₃ ou Co₃O₄-Al₂O₃, enquanto etanol foi obtido apenas em Co₃O₄-Al₂O₃. A promoção de Co₃O₄-Al₂O₃ pelos metais alcalinos Na, K, Rb ou Cs com um teor mássico de 2% melhorou o desempenho catalítico destes materiais para a formação de etanol, com destaque para o 2%Na-Co₃O₄-Al₂O₃, que aumentou a produtividade de etanol em aproximadamente 25 vezes em relação ao material não promovido, enquanto a produtividade de metanol diminuiu com a promoção pelos diferentes metais alcalinos. Além disso, a maior produtividade de etanol no presente trabalho, correspondente a 5,3 μmol/g_{cat}.h, foi alcançada empregando-se o catalisador 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ sob as condições reacionais de T = 220 °C, P = P_{atm} e GHSV = 24.000 mL/g_{cat}.h.

Palavras-chave: Hidrogenação de CO₂. Álcoois. Catalisadores à base de cobalto e cobre.

ABSTRACT

CO₂ is a gaseous chemical compound important for maintaining life on Earth, being used in the photosynthesis process by plants, which forms glucose and releases oxygen into the atmosphere. Furthermore, it is the main greenhouse gas, a natural process that retains heat and keeps the Earth's surface warm, ensuring the necessary temperature and climate conditions to life. Anthropogenic activities such as the burning of fossil fuels, industrial processes, deforestation, and fires have increased the concentration of this gas in the atmosphere in recent years. Consequently, the greenhouse effect has intensified, increasing the planet's temperature, and resulting in anomalous climate phenomena, such as the melting of polar ice caps, rising sea levels, and more frequent episodes of drought, floods, storms and hurricanes in different regions. CO₂ recycling technologies have been developed with the aim of reducing the emission of this gas and mitigating its effects on climate change. The catalytic hydrogenation of CO₂ for the generation of products of commercial interest, such as methanol and ethanol, for example, is a technology that has attracted the attention of recent research, given the wide industrial applicability of these alcohols and the possibility of carbon recycling. In the present study, the CO₂ hydrogenation reaction was investigated to produce alcohols using catalysts based on cobalt, copper and a combination between cobalt and copper. It was observed that CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ catalysts with different Co:Cu mass ratios have improved methanol productivity when compared to CuO-Al₂O₃ or Co₃O₄-Al₂O₃, while ethanol was obtained only in Co₃O₄-Al₂O₃. The promotion of Co₃O₄-Al₂O₃ by the alkali metals Na, K, Rb or Cs with a mass content of 2% showed better catalytic performance for the formation of ethanol, with emphasis on 2%Na-Co₃O₄-Al₂O₃, which increased the ethanol productivity approximately 25 times compared to non-promoted material, while methanol productivity decreased with promotion by different alkali metals. Furthermore, the highest ethanol productivity in the present work, corresponding to 5.3 μmol/gcat.h, was achieved using the 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ catalyst under the reaction conditions of T = 220 °C, P = P_{atm} and GHSV = 24,000 mL/g_{cat}.h.

Keywords: CO₂ hydrogenation. Alcohols. Cobalt and copper-based catalysts.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Dados das emissões mundiais anuais de CO₂ em bilhões de toneladas...7
- Figura 2** - Dados da concentração média global de CO₂ atmosférico.8
- Figura 3** - Representação esquemática dos mecanismos propostos para a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO₂. 12
- Figura 4** - Representação esquemática do mecanismo proposto para a síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO₂. 13
- Figura 5** - Representação esquemática de outros possíveis mecanismos para a obtenção de álcoois superiores a partir da hidrogenação de CO₂. 14
- Figura 6** – Representação esquemática da estrutura das hidrotalcitas. 15
- Figura 7** - Difrátogramas de raios X dos compostos formados na etapa de pré-calcinação da síntese dos catalisadores Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃. Para comparação, são apresentados também os difratogramas de raios X padrão da hidrotalcita (PDF 00-014-0191) e do hidroxicarbonato de cobre (Cu₂(OH)₂CO₃, PDF – 76-660).....29
- Figura 8** - Difrátogramas de raios X dos catalisadores de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ sintetizados por co-precipitação e das amostras padrão de CuO e Co₃O₄.31
- Figura 9** - Perfis de redução do catalisador de Co₃O₄-Al₂O₃ e dos catalisadores de CuO-Co₃O₄-Al₂O₃, sintetizados por co-precipitação, a uma vazão de 30 mL/min de 10% H₂/N₂ (v/v) e taxa de aquecimento de 10°C/min.....33
- Figura 10** - Produtividade de álcoois na reação de hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ com proporções mássicas de Co:Cu:Al de 21,25:63,75:15, 42,5:42,5:15 e 63,75:21,25:15, reduzidos à T = 600 °C Temperatura de reação = 200°C, P = P_{atm}, m_{cat} = 100 mg e vazão total = 40 mL/min (razão molar de H₂/CO₂ = 3).....35
- Figura 11** - Produtividade de CO e CH₄ na reação de hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ com proporções mássicas de Co:Cu:Al de 21,25:63,75:15, 42,5:42,5:15 e 63,75:21,25:15, reduzidos

à T = 600 °C Temperatura de reação = 200°C, P = P_{atm}, m_{cat} = 100 mg e vazão total = 40 mL/min (razão molar de H₂/CO₂ = 3).....35

Figura 12 - Difratoformas de raios X dos catalisadores de CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ após o pré-tratamento e a reação de hidrogenação de CO₂ à temperatura de 200 °C, pressão de 1 atm e tempo de reação de 3 h.....36

Figura 15 - Produtividade de álcoois na reação de hidrogenação de CO₂ à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, utilizando-se uma vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3) e 100 ou 200 mg de catalisador de Co₃O₄-Al₂O₃. 38

Figura 16 - Produtividade dos produtos gasosos na reação de hidrogenação de CO₂ à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, utilizando-se uma vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3) e 100 ou 200 mg de catalisador de Co₃O₄-Al₂O₃. 39

Figura 17 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO₂ sobre Co₃O₄-Al₂O₃ e 2%X-Co₃O₄-Al₂O₃ (X = Na, K, Rb ou Cs) à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3) e m_{cat} = 100 mg.39

Figura 18 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO₂ sobre Co₃O₄-Al₂O₃ e X-Co₃O₄-Al₂O₃ (X = Na, K, Rb ou Cs) à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3) e m_{cat} = 100 mg.40

Figura 19 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO₂ sobre m%K-Co₃O₄-Al₂O₃ (m = 0, 2 ou 4,7) à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3), m_{cat} = 100 mg e diferentes temperaturas de reação.43

Figura 20 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO₂ sobre m%K-Co₃O₄-Al₂O₃ (m = 0, 2 ou 4,7) à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3), m_{cat} = 100 mg e diferentes temperaturas de reação.....44

Figura 21 - Difratoformas de raios X dos catalisadores de Co₃O₄-Al₂O₃ e K-Co₃O₄-Al₂O₃ após a etapa de redução à temperatura de 600 ° (R) e após a reação de hidrogenação de CO₂ (G) à temperatura de 200 °C, pressão de 1 atm, vazão total de 40 mL/min e razão molar de H₂/CO₂ = 3. Para comparação, são apresentados os

difratogramas de raios X dos compostos padrão de CoO (PDF 01-075-0418) e Co⁰ (PDF 00-015-0806).45

Figura 22 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO₂ sobre 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3), m_{cat} = 100 mg e diferentes temperaturas de reação.....47

Figura 23 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO₂ sobre 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3), m_{cat} = 100 mg e diferentes temperaturas de reação.....48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados relatados anteriormente na literatura para a reação de hidrogenação de CO ₂	9
Tabela 2 - Massas dos sais precursores empregadas nas sínteses dos catalisadores de Co _{21,25} Cu _{63,75} Al ₁₅ , Co _{42,5} Cu _{42,5} Al ₁₅ e Co _{63,75} Cu _{21,25} Al ₁₅	22
Tabela 3 - Massas dos sais precursores empregadas na síntese dos catalisadores Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ e X-Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ (X = Na, K, Rb ou Cs).	23
Tabela 4 Condições cromatográficas empregadas na obtenção das curvas analíticas e nas investigações de hidrogenação de CO ₂	27
Tabela 6 - Intensidade relativa (I _R) entre as espécies Co ²⁺ (2θ = 36,7 °C) e Co ⁰ (2θ = 44,2 °C) após o pré-tratamento de redução e após a reação.	46

SUMÁRIO

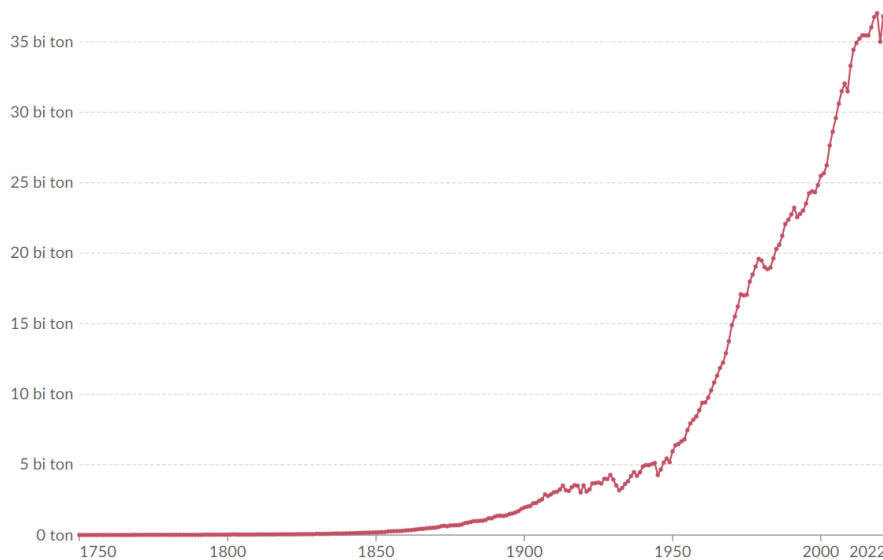
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE.....	9
3. OBJETIVOS.....	21
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Síntese dos catalisadores de CuO-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃.....	21
4.2 Síntese dos catalisadores de Co₃O₄-Al₂O₃ e X-Co₃O₄-Al₂O₃ (X = Na, K, Rb ou Cs)	22
4.3 Caracterização por difratometria de raios X (DRX).....	23
4.4 Redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂)	24
4.5 Fluorescência de raios X.....	25
4.6 Ensaio catalítico	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1 Catalisadores de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃.....	28
5.1.1 Influência da composição no desempenho de catalisadores de CuO-Al ₂ O ₃ , Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ e CuO-Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ aplicados na reação de hidrogenação de CO ₂	33
5.2 Influência dos parâmetros reacionais temperatura, velocidade espacial horária do gás e composição química do catalisador na hidrogenação de CO₂	37
5.2.1 Influência da velocidade espacial horária do gás no desempenho de catalisadores Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃ aplicados à hidrogenação de CO ₂	37
5.2.2 Influência da composição química do catalisador e da temperatura de reação na produtividade de álcoois	39
6. CONCLUSÕES.....	49
7. PERSPECTIVAS	49
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

1. INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono é um composto químico gasoso importante para a manutenção da vida na Terra, sendo utilizado no processo de fotossíntese pelas plantas, o qual forma glicose e libera oxigênio para a atmosfera. Além disso, é o principal gás do efeito estufa, processo natural que retém calor e mantém a superfície da Terra aquecida, garantindo condições de temperatura e clima necessários à vida.

As emissões mundiais de CO₂ têm aumentado muito, passando de 9,35 milhões de toneladas em 1750 para 37,12 bilhões de toneladas em 2021, com um aumento de aproximadamente 519% somente nos últimos 71 anos, como mostra a série de dados apresentada na Figura 1. Atividades antropogênicas, como a queima de combustíveis de origem fóssil, processos industriais, desmatamento e queimadas, são apontadas como os principais fatores contribuintes para o comportamento observado.

Figura 1 - Dados das emissões mundiais anuais de CO₂ em bilhões de toneladas.



Fonte: (OurWorldInData, 2022).

Como consequência do aumento das emissões de CO₂, a concentração deste gás na atmosfera tem se elevado, passando de 335,92 ppm, em janeiro de 1979, para 418,96 ppm, em junho de 2023, o que representa um aumento de 24,7% na concentração média de CO₂ atmosférico nos últimos 44 anos, como pode ser

observado na Figura 2. Esta elevação na concentração de CO₂ tem intensificado o efeito estufa, aumentado a temperatura média global e resultando em fenômenos climáticos anômalos, como o derretimento das calotas polares, aumento do nível do mar, e episódios mais frequentes de seca, inundações, tempestades e furacões em diferentes regiões.

Figura 2 - Dados da concentração média global de CO₂ atmosférico.



Fonte: (OurWorldInData, 2023).

As preocupações acerca do agravamento do aquecimento global, decorrente da intensificação do efeito estufa, têm chamado a atenção de autoridades pelo mundo, as quais buscam, através de acordos climáticos internacionais, a redução da emissão de CO₂ a fim de conter seus impactos nas mudanças climáticas.

Nesta perspectiva, a Captura e Utilização de Carbono (CCU, da expressão em inglês *Carbon Capture and Utilization*) e a Captura e Armazenamento de Carbono (CCS, da expressão em inglês *Carbon Capture and Storage*) são duas tecnologias que visam reduzir as emissões de CO₂ provenientes de atividades humanas. Apesar de mais custosa, a captura e utilização de dióxido de carbono para a geração de produtos de valor comercial se mostra mais atraente que a sua captura e armazenamento, visto que a capacidade dos reservatórios destinados ao armazenamento de CO₂ é limitada frente à quantidade total de CO₂ que pode ser gerado, além de sua utilização ser mais sustentável (Leonzio; Foscolo; Zondervan, 2019).

O CO₂ é um gás valioso para algumas indústrias, sendo usado, principalmente, na produção de ureia, carbonatos inorgânicos e orgânicos, como agente inerte para embalagens de alimentos e bebidas, e na obtenção de metanol (IPCC, 2005). É necessário que se desenvolvam rotas alternativas que permitam a transformação do CO₂ em produtos de valor agregado em larga escala. Dentro desta perspectiva, a reação de hidrogenação catalítica de CO₂ pode gerar uma série de produtos, inclusive álcoois, como o metanol e o etanol. Esta é uma tecnologia que vem chamando a atenção em pesquisas recentes e será abordada no presente trabalho.

2. FUNDAMENTOS E ESTADO DA ARTE

A produção de metanol a partir da hidrogenação catalítica do CO é uma tecnologia já aplicada industrialmente, sendo o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ normalmente empregado (Grabow; Mavrikakis, 2011). Zhang et al. (2022) prepararam catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ através de diferentes metodologias para a síntese de metanol a partir de uma mistura de gases contendo 80% H₂, 13% CO, 2% CO₂ e 5% N₂ em base molar sob pressão de 5,0 MPa, temperatura de 230°C e velocidade espacial (expressa como a razão entre a vazão volumétrica e o volume do catalisador ou sua massa) igual a 10.000 h⁻¹ e obtiveram alta conversão de CO (67,93%) e alta seletividade a metanol (99,73%). Contudo, a hidrogenação catalítica de CO₂ para a geração de álcoois ainda é uma tecnologia que apresenta desafios, como a baixa conversão de CO₂ e baixa seletividade ao produto de interesse, como pode ser observado em alguns trabalhos relatados anteriormente na literatura, que estão resumidos na Tabela 1.

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

Catalisador	Velocidade Espacial ou Tempo de Batelada	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Razão de alimentação (H ₂ /CO ₂)	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade ao etanol (%)	Produtividade de etanol	Referência
CoAl ₂ O ₃	15 h ^a	140	4	3/1	-	92,1	0,444 mmol/g _{cat} /h	Wang et al. (2018)
NPs Pd ₂ -Cu/P25	5 h ^a	200	3,2	3/1	-	92	41,5 mmol/g _{cat} /h	Bai et al. (2017)
Na - Co ₂ C/SiO ₂	6000 ^b	310	5	3/1	53,2	52,8	0,47 mmol/g _{cat} /h	Zhang et al. (2021)

Na - Co ₂ C/SiO ₂	4000 ^c	250	5	3/1	18,82	6,0	-	Zhang et al. (2020)
Dímeros Pd ₂ /CeO ₂	3000 ^b	240	3	3/1	9,2	99,2	45,6 g/g _{Pd} /h	Lou et al. (2021)
CoMoC _x	6 h ^a	180	2	3/1	-	97,4	0,528 mmol/g _{cat} /h	Zhang et al. (2021)
KFeRh-SiO ₂	7000 ^b	250	5	3/1	18,4	15,9	21,4 mL/g _{cat} /h	Goryachev et al. (2021)
CoNi-AlO _x	12 h ^a	200	4	3/1	-	85,7	1,317 mmol/g _{cat} /h	Wang et al. (2019)
K/Cu-Zn-Fe	5000 ^c	300	6	3/1	42,3	-	-	Li et al. (2013)
RhFeLi/TiO ₂	6000 ^b	250	3	3/1	15,7	31,3	-	Yang et al. (2019)
Cs- Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-	190	0,1	1/1 ^d			8,3 μmol/g _{cat} /h	Silva (2020)
Au/TiO ₂	-	200	6	3/1	-	-	869,3 mmol/g _{Au} /h	Wang et al. (2018)
K-CuMgZrFe	6000 ^b	320	5,0	3/1	30,4	19,4	1,32 mmol/g _{cat} /h	Xu et al. (2020)
50% Cu ₅₀ /Zn ₄₅ /Nb ₅ e 50% Fe-Cu- Al-K	6000 ^b	300	3,5	3/1	23	6,8	0,94 mmol/g _{cat} /h	Santana (2021)
Cu-GaCo-0.4	6000 ^b	220	3,0	3/1	17,8	23,8	1,35 mmol/g _{cat} /h	Zhang et al. (2022)
Co _{1,8} Cu _{0,9} AlO _x	14200 ^b	250	3,0	3/2	12,2	20,8	3,08 mmol/g _{cat} /h	Lage et al. (2023)
K-Co ₃ O ₄ - Al ₂ O ₃	24000 ^b	220	1 atm	3/1	-	-	5,3 μmol/g _{cat} /h	Este trabalho

(a) tempo de batelada, (b) mL/g_{cat}.h, (c) 1/h e (d) H₂O/CO₂.

Algumas equações que representam diferentes reações de hidrogenação de CO₂, que podem ocorrer, são mostradas abaixo:

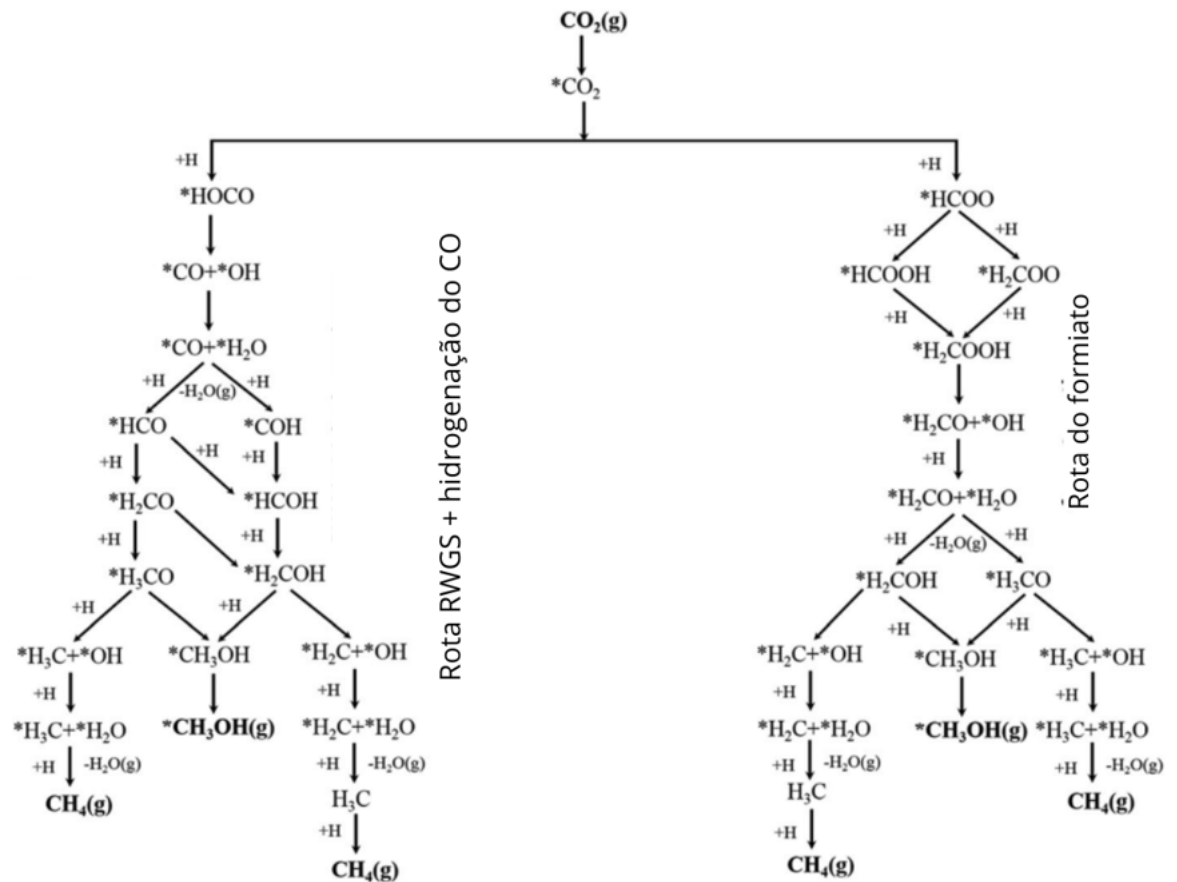


Além de CO, metanol e etanol, formados nas reações (1), (2) e (3), respectivamente, produtos como alcanos e alcenos também podem ser comumente obtidos nesta reação, aplicando-se, por exemplo, catalisadores à base de Fe (Gnanamani et al., 2013; Zhenya et al., 2013). Pode-se observar, a partir das equações acima, que há uma diminuição no número de moléculas de reagentes a produtos para as reações de formação dos álcoois. Assim, estas reações são favorecidas com o aumento da pressão. Além disso, ambas as reações são exotérmicas, e possuem uma relação estequiométrica igual a 3 entre H₂ e CO₂.

A hidrogenação de CO₂ para a formação de álcoois requer catalisadores capazes de adsorver e ativar ambos os reagentes, além de proporcionar a formação de C-H e O-H, e a produção de álcoois superiores inclui também a necessidade do acoplamento C-C (Zeng et al., 2021; Liu et al., 2023).

Alguns mecanismos reacionais para a formação de metanol e etanol a partir da hidrogenação catalítica de CO₂ foram propostos e permanecem em debate, à medida que modelos cinéticos e experimentais mais detalhados são necessários para suas validações. Por exemplo, a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ pode ocorrer via rota do formiato ou via reação reversa de deslocamento gás-água (da expressão em inglês *reverse water-gas shift reaction* - RWGS), seguida da hidrogenação do CO formado, como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3 - Representação esquemática dos mecanismos propostos para a formação de metanol a partir da hidrogenação de CO_2 .



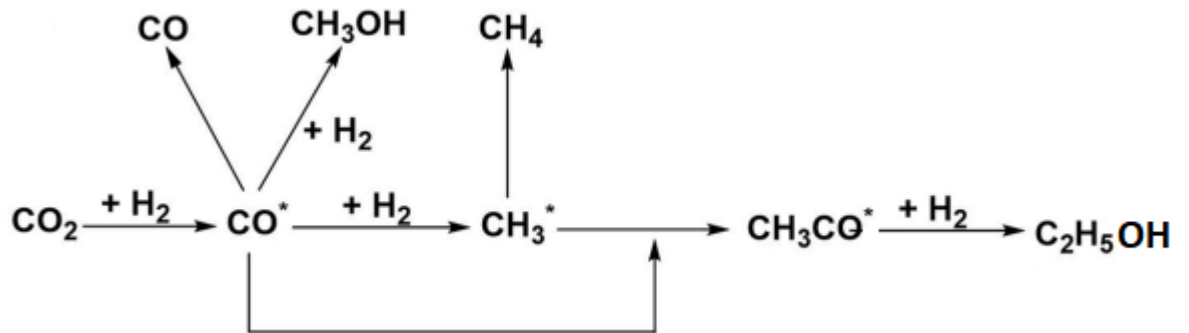
Fonte: (Porosoff; Yan; Chen, 2016).

Via rota do formiato, o CO_2 é adsorvido e a molécula de carbono é hidrogenada, levando à formação de espécies formiato adsorvidas. Essas espécies, por sua vez, podem sofrer processos de hidrogenação adicionais, formando CH_4 e/ou CH_3OH como produtos. Já pela via RWGS + hidrogenação de CO , o CO_2 é adsorvido, e através da reação com H_2 , gera-se CO adsorvido e H_2O . O CO adsorvido pode se desorver como produto ou sofrer processos adicionais de hidrogenação, formando CH_4 e/ou CH_3OH como produtos.

Um mecanismo para a síntese de etanol a partir da reação de hidrogenação de CO_2 em catalisadores Rh-Fe/SiO_2 foi proposto por Kusama et al. (1997) e pode ser observado na Figura 4. Neste mecanismo, o CO^* é gerado a partir da reação reversa de deslocamento gás-água. Em seguida, o CO^* pode desorver como produto ou ser hidrogenado a metanol, enquanto sua hidrogenação excessiva pode levar a formação

de metano. Por fim, a inserção de CO^* ao CH_3^* leva à formação de espécies CH_3CO^* , cuja hidrogenação adicional pode resultar na produção de etanol.

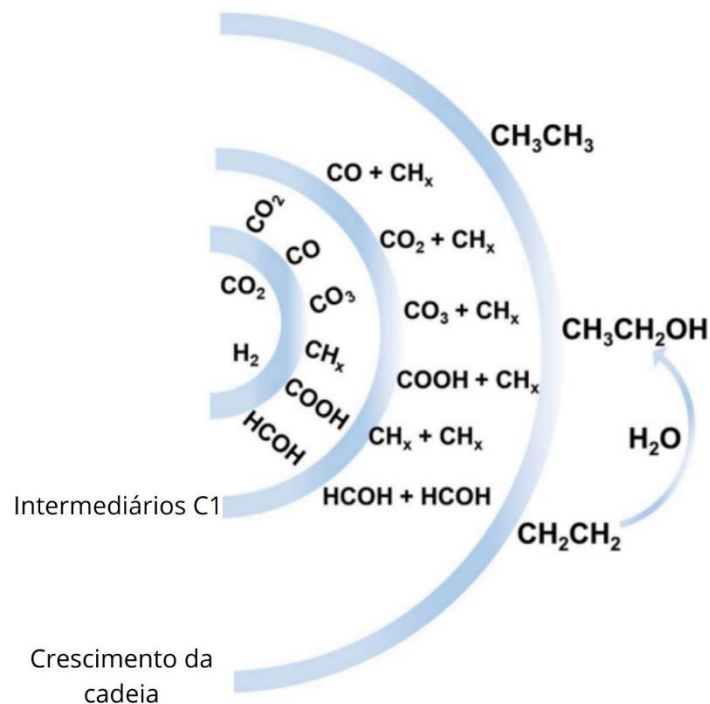
Figura 4 - Representação esquemática do mecanismo proposto para a síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO_2 .



Fonte: (Kusama et al., 1997).

Além disso, como observado na Figura 5, a reação de CO_2 com H_2 pode levar à formação de diferentes intermediários C_1 , como o CO , CO_2 , CO_3 , COOH , HCOH e CH_x , adsorvidos na superfície do catalisador ou na fase gasosa, que podem, posteriormente, sofrer processos de acoplamento entre si, resultando na formação de moléculas intermediárias $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{CO}_3\text{-CH}_x$, COOH-CH_x , HCOH-HCOH e/ou $\text{CH}_x\text{-CH}_x$, cuja hidrogenação adicional pode levar à formação de hidrocarbonetos e/ou oxigenados C_2 , como o etanol (Zeng et al., 2021). Observa-se, portanto, que há a necessidade de equilíbrio entre os sítios ativos para a ativação não-dissociativa e a dissociativa de espécies de CO^* , gerados a partir da RWGS, para a produção de etanol.

Figura 5 - Representação esquemática de outros possíveis mecanismos para a obtenção de álcoois superiores a partir da hidrogenação de CO_2 .

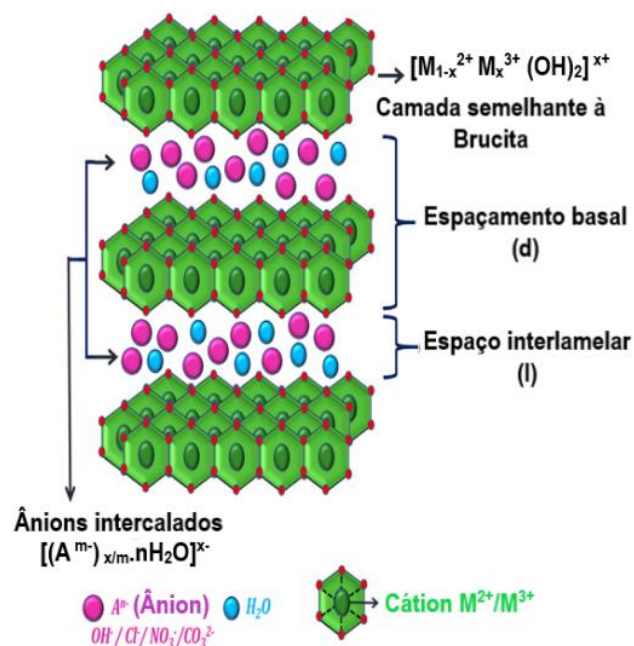


Fonte: (Zeng et al., 2021).

Metais nobres, como Au e Pd, empregados na hidrogenação de CO_2 resultaram em boa atividade catalítica para a produção de etanol. Wang et al. (2018) empregaram um catalisador de Au/ TiO_2 sob pressão de 6 MPa, à temperatura de 200°C e relação $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ e obtiveram uma produtividade de etanol de $869,3 \text{ mmol/g}_{\text{Au}}\cdot\text{h}$. Bai et al. (2017) sintetizaram nanopartículas de $\text{Pd}_2\text{-Cu/P25}$ para hidrogenação de CO_2 à temperatura de 200°C , pressão de 3,2 MPa e relação $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ e obtiveram apenas metanol e etanol como produtos, com uma seletividade de etanol de 92%. Lou et al. (2021) estudaram a hidrogenação de CO_2 em dímeros de Pd_2/CeO_2 à temperatura de 240°C , pressão de 3 MPa e relação $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ e obtiveram uma seletividade de etanol de 99,2%. Apesar dos resultados promissores que vêm sendo obtidos empregando-se catalisadores à base de metais nobres, devido à escassez e ao custo destes materiais, sua aplicação industrial é inviável. Como alternativa, o uso de metais não-nobres já aplicados para a produção de metanol a partir do gás de síntese, como o Cu, ou para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa a partir da síntese de

Fisher-Tropsch, como o Fe ou o Co, tem chamado a atenção em pesquisas recentes, visando à produção de álcoois superiores, como o etanol, a partir da hidrogenação catalítica de CO_2 , como pode ser visto na Tabela 1. O uso de materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL's) como catalisadores, obtidos pelo método de co-precipitação, tem sido bastante explorado em trabalhos recentes em virtude da simplicidade em sua preparação, alta área superficial e estabilidade térmica dos óxidos metálicos mistos obtidos após o tratamento térmico dos HDL's, além da possibilidade de obtenção de uma ampla variedade de estruturas através do uso de diferentes cátions metálicos divalentes e trivalentes, tempo de envelhecimento do precipitado e temperatura da reação de co-precipitação, por exemplo, bem como pela natureza ambientalmente correta destes materiais (Sikander; Sharma et al, 2023). Os HDL's apresentam estrutura semelhante à hidrotalcita (Figura 6) e são representados pela fórmula geral $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} \cdot [(\text{A}^{m-})_{x/m} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, em que M^{2+} e M^{3+} são os cátions metálicos divalente e trivalente, respectivamente; x é igual a relação molar $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$; A^{m-} corresponde ao ânion a ser intercalado entre as camadas com carga m^- ; e n é o número de moléculas de água no espaço interlamelar (Sharma et al., 2023).

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura das hidrotalcitas.



Fonte: (Sharma et al., 2023).

Além disso, os óxidos metálicos mistos, obtidos a partir da calcinação dos hidróxidos duplos lamelares, possuem a habilidade de retornar a esta fase (efeito memória) quando expostos a ambientes úmidos e ânions que podem ser intercalados em sua estrutura, e quando a temperatura empregada no tratamento térmico não é maior que 600 °C (Sharma et al., 2023) e, portanto, deve-se ter cuidado ao armazenar estes materiais para se evitar este fenômeno.

O uso de catalisadores em reatores de leito de lama, operando em batelada, têm alcançado alta seletividade de etanol, como pode ser observado em alguns trabalhos na Tabela 1. Por exemplo, Zhang et al. (2021) estudaram o efeito de diferentes temperaturas de redução no desempenho de catalisadores de CoMoC_x aplicados à hidrogenação de CO_2 ao etanol. Neste estudo, os precursores sintetizados foram reduzidos em um forno tubular nas temperaturas de 600 °C, 700 °C, 800 °C ou 900 °C em atmosfera de H_2 por 3 horas e foram testados em ensaios catalíticos de hidrogenação de CO_2 . A temperatura de redução ajustou o tamanho das nanopartículas e as fases de $\text{Co}_6\text{Mo}_6\text{C}_2$, $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ e Co^0 no catalisador e melhorou a interação Co-Mo. O maior teor de Co metálico foi detectado no material reduzido a 800°C. Dentre os materiais investigados, aquele que foi reduzido a 800°C apresentou o maior rendimento de etanol, correspondendo a 0,528 mmol/g_{cat}.h, com seletividade de 97,4% ao etanol, em um reator autoclave à temperatura de 180°C, pressão de 2 MPa e relação $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$. No trabalho de Wang et al. (2018) foram sintetizados catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, que foram posteriormente reduzidos a diferentes temperaturas e aplicados na hidrogenação de CO_2 . Os resultados dos testes catalíticos mostraram que a temperatura de redução influenciou significativamente na seletividade dos produtos alcoólicos. Através dos perfis de difração de raios X dos materiais, constatou-se que as diferentes temperaturas de redução levaram à formação de fases cristalinas distintas. Por exemplo, quando o material foi reduzido a uma temperatura de 300 °C, com as fases Co^{3+} e Co^{2+} presentes em maior quantidade, os testes catalíticos resultaram em uma baixa seletividade ao etanol, ao passo que quando o material foi reduzido a uma temperatura de 600 °C, sem a presença de Co^{3+} e com uma relação $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ de 0,31, foi obtida uma seletividade ao etanol de 92,1%. Quando a temperatura de redução foi aumentada para 650 °C, uma relação $\text{Co}^0/\text{Co}^{2+}$ de 0,75 foi obtida e houve uma diminuição na seletividade e produtividade de etanol. Assim, pode-se concluir que uma relação adequada entre as

fases de Co^0 e Co^{2+} , obtida através de otimização da temperatura de redução, é importante para se obter uma maior seletividade e produtividade de etanol para os catalisadores à base de cobalto aplicados na hidrogenação de CO_2 . Destaca-se também que, apesar dos bons resultados exibidos pelos catalisadores em reatores de leito de lama operando em batelada, a necessidade de uma aplicação em larga escala requer a possibilidade de desempenhos similares ou melhores para os catalisadores em reatores de leito fixo operando em fluxo contínuo, o que geralmente não é observado.

Li et al. (2013) investigaram o efeito da adição de Fe no catalisador K/Cu-Zn. Para o catalisador não modificado, $\text{CuZnK}_{0,15}$, a conversão de CO_2 foi de 25,1% com seletividade ao CO de 80,4%. A promoção pelo Fe melhorou a adsorção das espécies reagentes, a homogeneidade e a dispersão do catalisador. Além disso, quando a relação $\text{Fe}/(\text{Cu}+\text{Zn}+\text{Fe})$ aumentou de 0 para 0,2, a seletividade e rendimento de álcoois aumentou de 10,91% e 0,04 $\text{g}/\text{mL}_{\text{cat.h}}$ para 36,67% e 0,17 $\text{g}/\text{mL}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, com uma relação $\text{C}_{2+}\text{OH}/\text{C}_1\text{OH}$ de 6,76 para este último. Goryachev et al. (2021) investigaram a promoção de Rh/ SiO_2 pelos metais Fe e K para a produção de etanol sob pressão de 5 MPa, à temperatura de 250°C e relação $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$. A princípio, 5Rh/ SiO_2 e 20Fe/ SiO_2 , que foram sintetizados por decomposição térmica dos nitratos metálicos e impregnados em SiO_2 , foram testados na hidrogenação de CO_2 e nenhum produto oxigenado foi formado, apresentando metano como o produto principal. Contudo, quando o catalisador 20Fe5Rh/ SiO_2 , sintetizado seguindo a mesma metodologia, foi empregado na reação nas mesmas condições, metanol e etanol foram ambos gerados com seletividade de aproximadamente 10%, enquanto a seletividade ao metano correspondeu a 80%. A melhoria na seletividade aos álcoois foi atribuída a uma adequada interação na interface Fe-Rh, que resultou na formação de carboneto de ferro (FeC_x), o que não foi observado quando 20Fe/ SiO_2 foi empregado na reação. Para este material, foi evidenciada a formação *in situ* da fase FeOOH. A promoção de 20Fe5Rh/ SiO_2 pelo K diminuiu a seletividade ao metano para 46% e elevou a seletividade ao etanol para 15,9%. Estes resultados indicam que o sinergismo gerado pela combinação de diferentes metais pode ser promissor para a produção de etanol.

O uso de metais alcalinos como promotores de catalisadores aplicados na hidrogenação de CO_2 tem sido uma estratégia alternativa para a produção de álcoois

superiores, como o etanol. Xu et al. (2020) observaram que diferentes teores de K (no intervalo de 0,1 – 17,6% em massa) em catalisadores baseados em Cu-Fe empregados na hidrogenação de CO₂ levaram a comportamentos distintos de seletividade a metanol e etanol. Por exemplo, a seletividade ao metanol diminuiu continuamente, de 2,2 para 0,4%, com o aumento do teor de K, enquanto o perfil de seletividade ao etanol apresentou um formato de vulcão, com uma seletividade máxima para o catalisador com um teor de 4,6% de K. O catalisador 4,6K-CMZF apresentou uma seletividade ao etanol, rendimento e relação C₂OH/ROH de 19,4%, 60,5 mg g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e 78,1%, respectivamente. Os autores investigaram a função do K nestes materiais e observaram que ele desempenha um papel regulador na ativação dissociativa e não dissociativa de CO, que levam à formação das espécies *CH_x e *CO adsorvidas, respectivamente, além de diminuir a capacidade de hidrogenação dos catalisadores. A regulação destes diferentes tipos de ativação do CO, considerado um intermediário para a formação do etanol a partir da hidrogenação de CO₂, levou ao favorecimento do mecanismo de inserção de CO* em CH_x* para formação de espécies CH_x-CO*, que, posteriormente, foram hidrogenadas para formação do etanol. Resultados semelhantes quanto ao papel dos metais alcalinos como promotores para esta reação foram obtidos por Zhang et al. (2021) para catalisadores de Co₂C/SiO₂ sintetizados pelo método de impregnação. A síntese dos catalisadores se iniciou com a adição de uma solução aquosa de nitrato de cobalto ao suporte SiO₂. Após a secagem a 60 °C por 12 h, as amostras resultantes foram colocadas em 20 mL de uma solução contendo as quantidades apropriadas dos sais dos metais alcalinos (Li₂CO₃, Na₂CO₃ ou K₂CO₃), em seguida foram secas por evaporação rotativa a 30 °C, e finalmente calcinadas a 350 °C por 4 h. A utilização de Na como promotor levou a melhores desempenhos catalíticos para a produção de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ em relação ao material não-promovido e promovido por Li ou K, e, em uma segunda etapa, a influência de diferentes teores mássicos de Na nas propriedades do catalisador e no seu desempenho foram investigados. Quando o teor mássico de Na aumentou de 0 para 5,0%, houve uma diminuição da área superficial de 122,6 para 74,7 m² g⁻¹ e redução do volume de poro de 0,8 cm³g⁻¹ para 0,5 cm³g⁻¹. Além disso, os ensaios de DTP de CO₂ mostraram que sob um teor mássico moderado de 2% de Na, uma adsorção máxima deste reagente foi obtida, o que facilitou reações superficiais subsequentes como a RWGS e acoplamento do CO para a geração de etanol. De fato, os resultados de DRIFTS *in situ* de CO indicaram que

houve um aumento na adsorção de CO nos locais de Na-Co₂C para o teor moderado de 2% de Na. Portanto, o uso de metais alcalinos como promotores dos catalisadores aplicados na hidrogenação de CO₂ pode ser uma estratégia interessante, visto que estes metais podem atuar como modificadores estruturais, além de regularem a forma de ativação e adsorção de espécies reagentes e intermediárias envolvidas na reação de hidrogenação de CO₂, favorecendo a produção de etanol.

Zhang et al. (2020) estudaram a influência dos suportes Al₂O₃, ZnO, carbono ativado, TiO₂, SiO₂ e Si₃N₄ na hidrogenação catalítica de CO₂ em catalisadores de Na-Co sob pressão de 5,0 MPa, temperatura de 250°C e H₂/CO₂ igual a 3. Observou-se que o emprego de diferentes suportes levou à formação de fases distintas de cobalto nos catalisadores após as etapas de redução e reação, o que afetou a atividade catalítica e a seletividade aos produtos. Após a etapa de redução em atmosfera de CO, a fase Co₂C, considerada ativa para a formação de etanol a partir da hidrogenação de CO₂, foi observada apenas nos catalisadores suportados em carbono ativado, TiO₂, SiO₂ e Si₃N₄, sendo que, após os testes catalíticos, esta fase estava presente apenas nos suportes de SiO₂ e Si₃N₄, enquanto nos demais catalisadores a fase de carbeto de cobalto foi transformada em cobalto hexagonal compacto. A maior estabilidade da fase Co₂C no suporte de SiO₂ foi relacionada à ligação Si-O-Co, resultante de uma forte interação metal-suporte. Para validar esta hipótese, experimentos de TPR-H₂ e TPD-H₂ monitorados com o auxílio de um espectrômetro de massa foram realizados nos catalisadores capazes de formar a fase Co₂C após a redução com CO. Os resultados de TPR-H₂ mostraram que para os catalisadores suportados em TiO₂ e carbono ativado, havia apenas um pico referente à formação de CH₄, formado a partir da hidrogenação do carbono presente no Co₂C, centrado na temperatura de 190 °C. Já os catalisadores suportados em SiO₂ e Si₃N₄ apresentaram um pico a baixa temperatura (centrado em 210 °C e 233 °C) e outro a alta temperatura (centrado em 348 °C e 390 °C) correspondentes ao CH₄, indicando que estes materiais eram capazes de manter uma fase parcial de Co₂C para as condições reacionais empregadas (250 °C e atmosfera de H₂). Os experimentos de TPD-H₂ apoiaram ainda mais a hipótese dos autores. Os resultados destes estudos mostraram que os catalisadores suportados em SiO₂ e Si₃N₄ apresentaram um pico correspondente à dessorção de H₂ proveniente dos sítios de Co₂C na temperatura de 300 °C, enquanto não foram detectados picos referentes à dessorção de H₂ de sítios

Co₂C nos catalisadores suportados em TiO₂ e carbono ativado, pelo contrário, estes materiais apresentaram apenas picos correspondentes à dessorção de espécies CH₄ nas temperaturas de 300 °C e 425 °C e 300 °C e 475 °C, respectivamente. Os dois suportes contendo Si apresentaram seletividade superior a 9% para álcoois totais, enquanto os demais suportes resultaram em valores inferiores a 1%. Apesar da conversão de CO₂ nos materiais suportados em Al₂O₃, ZnO, carbono ativado e TiO₂ ter sido superior àquelas apresentadas pelos catalisadores suportados em SiO₂ e Si₃N₄, a seletividade ao metano dominou entre os produtos, com baixa seletividade aos produtos oxigenados, como o CO e os álcoois (<1%). Para o Na-Co₂C/SiO₂, a conversão de CO₂ foi de 18,82%, e a seletividade aos álcoois de 9,54%, com o etanol representando 62,81% desse total. Além disso, os resultados de DRX após a reação mostraram que o suporte Al₂O₃ foi capaz de estabilizar as fases CoO-Co⁰, que é considerado um outro sítio ativo para a síntese de etanol (Wang et al., 2018). Portanto, o uso de suportes para a síntese de catalisadores torna-se interessante, visando obter uma maior estabilidade da fase ativa durante as diferentes etapas do processo.

Santana (2021) avaliou misturas físicas de Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e Fe-Cu-Al-K para a hidrogenação catalítica de CO₂ em um estudo quimiométrico, em que a seletividade de etanol era a variável resposta a ser otimizada. Ela verificou que catalisadores de Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ ou Fe-Cu-Al-K individualmente não foram capazes de produzir etanol, enquanto uma mistura física contendo 50% em massa de Cu₅₀/Zn₄₅/Nb₅ e 50% em massa de Fe-Cu-Al-K sob pressão de 3,5 MPa e temperatura de 300°C resultou em uma conversão de CO₂ de 23%, com seletividade ao etanol de 6,8%. A combinação de catalisadores de síntese de metanol e síntese de Fischer Tropsch se mostra uma estratégia interessante para favorecer a síntese de álcoois superiores a partir do sinergismo entre estas fases ativas.

Com base no que foi exposto anteriormente, no presente trabalho serão estudados catalisadores à base de metais não-nobres com função de síntese de metanol (Cu), função de acoplamento C-C (Co) e uma combinação destas funções (Cu-Co), empregados na reação de hidrogenação de CO₂, visando a síntese de álcoois, em especial o etanol, com alta produtividade. Além disso, a influência de variáveis de processo no desempenho catalítico dos materiais, como a temperatura da reação, velocidade espacial horária do gás e composição química dos catalisadores, serão investigadas.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é desenvolver um estudo da hidrogenação de CO_2 para a síntese de álcoois em catalisadores à base de Cu, Co e Co-Cu e investigar a influência dos parâmetros reacionais temperatura, velocidade espacial horária do gás e composição química do catalisador no desempenho destes materiais.

Objetivos específicos:

- (i) Sintetizar em uma primeira etapa, via método de co-precipitação, catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Caracterizar os materiais por difratometria de raios X, FRX e redução à temperatura programada com H_2 (RTP- H_2);
- (ii) Realizar ensaios de hidrogenação de CO_2 sobre os catalisadores sintetizados e caracterizados e identificar e quantificar os produtos líquidos e gasosos por cromatografia;
- (iii) Avaliar a influência da variação dos parâmetros temperatura de reação, velocidade espacial horária do gás e natureza do catalisador na produtividade de álcoois;
- (iv) Entender como as propriedades físico-químicas dos catalisadores sintetizados e caracterizados afetam a produtividade do produto de interesse.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção serão abordados os materiais e as metodologias utilizados para se alcançar os objetivos do presente estudo.

4.1 Síntese dos catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$

A síntese dos catalisadores com proporção mássica nominal de $\text{Cu}_{85}\text{Al}_{15}$, $\text{Co}_{21,25}\text{Cu}_{63,75}\text{Al}_{15}$, $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{15}$ e $\text{Co}_{63,75}\text{Cu}_{21,25}\text{Al}_{15}$ foi realizada pelo método de co-precipitação (Silva, 2020). Para a obtenção de 1,7 g de catalisador, quantidades apropriadas dos sais precursores (Tabela 2) foram dissolvidas em 20 mL de água deionizada. Em seguida, a solução dos sais dos metais precursores foi gotejada

lentamente em 400 mL de uma solução de NaHCO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), mantida na temperatura de 60°C em um banho de glicerina, sob agitação constante. O pH foi aferido por um pHmetro e mantido entre 7,0 e 8,0, gotejando-se uma solução de NaHCO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) quando necessário. Após a adição completa da solução dos sais dos metais precursores, o precipitado obtido foi mantido nas mesmas condições de temperatura, pH e agitação por 1 h para envelhecimento. Após o envelhecimento do precipitado, esperou-se a solução esfriar para dar prosseguimento às etapas subsequentes de síntese. Em seguida, o precipitado foi recuperado por filtração e lavado com água deionizada até o $\text{pH} = 7,0$. Por fim, o precipitado foi seco em estufa a 100°C durante a noite, desaglomerado e peneirado em peneiras de abertura de 100 mesh ($150 \mu\text{m}$) e finalmente calcinado em mufla a 400°C por 4 h, com uma taxa de aquecimento de $5^\circ \text{C}/\text{min}$. Ao final da etapa de calcinação foram obtidos catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ com diferentes composições mássicas.

Tabela 2 - Massas dos sais precursores empregadas nas sínteses dos catalisadores de $\text{Co}_{21,25}\text{Cu}_{63,75}\text{Al}_{15}$, $\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{15}$ e $\text{Co}_{63,75}\text{Cu}_{21,25}\text{Al}_{15}$.

Catalisador	Massas dos sais precursores (g)		
	Nitrato de Co	Nitrato de Cu	Nitrato de Al
$\text{Co}_{21,25}\text{Cu}_{63,75}\text{Al}_{15}$	1,8204	4,1620	3,6178
$\text{Co}_{42,5}\text{Cu}_{42,5}\text{Al}_{15}$	3,6407	2,7747	3,6178
$\text{Co}_{63,75}\text{Cu}_{21,25}\text{Al}_{15}$	5,4611	1,3873	3,6178
$\text{Cu}_{85}\text{Al}_{15}$	0	5,6056	3,6178

Fonte: (Arquivo pessoal).

4.2 Síntese dos catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{X-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Na, K, Rb ou Cs)

A síntese dos catalisadores com razões mássicas nominais de $\text{Co}_{85}\text{Al}_{15}$ e $\text{X}_2\text{-Co}_{84}\text{Al}_{14}$ (X = Na, K, Rb ou Cs) foi realizada pelo método de co-precipitação, como no item 4.1, seguida pela incorporação dos metais alcalinos por impregnação por umidade incipiente (Silva, 2020), utilizando como precursores metálicos Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 e Cs_2CO_3 . As quantidades apropriadas dos sais dos metais precursores para a obtenção de 1,7 g de cada material estão dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Massas dos sais precursores empregadas na síntese dos catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{X-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Na, K, Rb ou Cs).

Catalisador	Massas dos sais precursores (g)		
	Nitrato de Co	Nitrato de Al	Carbonatos
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0
2%Na- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0,0653
2%K- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0,0506
2%Rb- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0,0383
2%Cs- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0,0351
4,7%K- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,2815	3,6178	0,1190

Fonte: (Arquivo pessoal).

Para a obtenção dos catalisadores promovidos por metais alcalinos, uma quantidade apropriada do sal precursor do metal alcalino foi dissolvida em 3,5 mL de água deionizada e a solução foi gotejada em 2 g de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. O volume de 3,5 mL de água deionizada utilizado foi determinado de modo a preencher o volume de saturação dos poros do catalisador, e, para isso, volumes de 0,5 mL de água deionizada foram adicionados sequencialmente a 2 g de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ até a formação de uma massa com aspecto pastoso. Em seguida, o material foi seco em estufa a 100 °C durante a noite, depois foi desaglomerado e peneirado em peneiras de abertura 100 mesh (150 μm) e calcinado em mufla a 400 °C por 4 h, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min.

4.3 Caracterização por difratometria de raios X (DRX)

Os catalisadores sintetizados foram caracterizados, em diferentes etapas do processo, pela técnica de difração de raios X, através do método do pó. Nesta técnica um feixe de raios X com comprimento de onda conhecido incide sobre a amostra, fazendo uma varredura em um determinado intervalo de ângulo 2θ . A interferência construtiva no espalhamento desses raios X a partir da superfície do catalisador produz um padrão de difração que contém informações sobre a composição química, cristalinidade e tamanho médio de cristalito dos materiais sólidos analisados (Perego,

1998). O tamanho médio de cristalito é calculado a partir da equação de Scherrer, descrita em 4.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4)$$

onde:

d = tamanho médio de cristalito

k = constante que depende da forma das partículas (0,89 para nanopartículas esféricas)

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética

β = largura na metade da altura do pico de difração

θ = ângulo de difração

A partir do exposto, com o objetivo de verificar a formação de fases cristalinas e determinar o tamanho médio dos cristalitos, a técnica de difração de raios X foi empregada. Os ensaios de difração de raios X foram realizados em um equipamento da marca Bruker modelo D8 Advance Eco, utilizando-se cerca de 200 mg de cada amostra, na forma de pó, com radiação $K\alpha\text{Cu}$ operando a 25 mA e 40 kV, e comprimento de onda de 0,154 nm. A faixa de varredura de ângulo 2θ variou de 5 a 90° e foi utilizado um passo de 0,02°. Além disso, assumiu-se o valor de $k = 0,89$, que corresponde à forma de nanopartículas esféricas. As fases cristalinas foram identificadas através de comparação com os difratogramas de compostos padrões extraídos do banco de dados *American Mineralogist Crystal Structure*.

4.4 Redução à temperatura programada com H₂ (RTP-H₂)

A redução com H₂ à temperatura programada permite obter informações acerca da redutibilidade de catalisadores de óxidos metálicos, como o número de espécies redutíveis, condições de redução mais eficientes, estado de oxidação dos componentes metálicos e possíveis interações em sistemas complexos, como catalisadores bimetálicos ou suportados. Os experimentos de RTP-H₂ foram realizados no equipamento *Chemisorption Analyzer Micromeritics Auto Chem II 2920*, da empresa Micromeritics, empregando-se cerca de 30 mg de cada amostra. Os

catalisadores foram previamente tratados em atmosfera de N_2 na temperatura de 200 °C, vazão de 30 mL/min, por 30 minutos, e em seguida foram resfriados sob atmosfera inerte até a temperatura ambiente. Posteriormente, uma corrente com vazão de 30 mL/min de uma mistura 10% H_2/N_2 substituiu a corrente de alimentação de gás inerte e a temperatura foi aumentada, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, da temperatura ambiente para 950 °C, para obtenção dos termogramas.

4.5 Fluorescência de raios X

A composição química dos catalisadores foi investigada pela técnica de fluorescência de raios X. Nesta técnica, os átomos presentes em uma amostra são excitados através da irradiação de ondas eletromagnéticas de alta intensidade, levando ao deslocamento de elétrons das camadas mais internas. As vacâncias geradas são preenchidas por elétrons vindos de camadas externas de mais alta energia, o que resulta na emissão de energia na forma de raios X característicos dos elementos presentes na amostra (Santos et al., 2013). A determinação da composição química por fluorescência de raios X foi realizada utilizando o equipamento Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, modelo Ray Ny EDX-720, da marca Shimadzu. As análises de FRX foram realizadas empregando-se cerca de 20 mg de cada amostra.

4.6 Ensaios catalíticos

Nos estudos catalíticos de hidrogenação de CO_2 , os experimentos tiveram início com a montagem de um reator de quartzo tipo leito fixo com 5 mm de diâmetro, de modo a operar em fluxo contínuo. Em cada experimento, 100 mg ou 200 mg de catalisador foi aferida adequadamente, de acordo com a necessidade do estudo, em uma balança analítica e, em seguida, colocada no reator, utilizando uma camada de lã de quartzo para sua sustentação. Após a montagem, foi passada uma corrente de N_2 a uma vazão de 50 mL/min através da linha reacional e uma corrente *by-pass* foi utilizada para verificar possíveis vazamentos. Antes de iniciar a reação, os precursores foram reduzidos, *in situ*, sob atmosfera de H_2 , a uma vazão de 30 mL/min, na temperatura desejada de pré-tratamento de redução e pressão atmosférica, por 1 h. O pré-tratamento de redução se iniciou com a passagem de uma corrente de H_2 à temperatura ambiente, seguida do aumento até a temperatura de 600 °C a uma taxa

de aquecimento de 10 °C/min para os catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{X-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Na, K, Rb ou Cs) e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto uma temperatura de 300 °C foi suficiente para ativar as espécies de cobre em $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$. Após atingir a temperatura estabelecida para esta etapa, o catalisador permaneceu sob atmosfera redutora de H_2 por 1 h. Ao final do pré-tratamento de redução, o reator foi resfriado com uma corrente de H_2 , a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min, até a temperatura reacional desejada. Por fim, uma corrente de CO_2 foi adicionada à alimentação, juntamente com a corrente de H_2 , de forma a atingir uma vazão total de 40 mL/min e relação molar $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$, permanecendo nas condições reacionais por 3 h. Os produtos gasosos e reagentes não convertidos foram analisados de forma *online* por cromatografia em fase gasosa, enquanto os produtos líquidos foram capturados em um frasco de vidro contendo 2 mL de água ultrapura imerso em banho de gelo e, posteriormente, avaliados por cromatografia através da injeção de 1 μL da solução obtida.

Para auxiliar na quantificação dos produtos gasosos, curvas analíticas foram construídas a partir de misturas padrão de concentração conhecida dos seguintes compostos: H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 e C_3H_8 . Fatores respostas (concentração da espécie/área obtida no cromatograma) dos compostos gasosos foram determinados a partir destas misturas padrão, e, com base nestes dados, a fração molar, a vazão molar e a produtividade de cada produto reacional foram calculadas pelas Equações 5, 6 e 7, respectivamente, mostradas abaixo.

$$y_i = \text{Fator resposta do componente } i \times (\text{área obtida no cromatograma}) \quad (5)$$

$$\text{Vazão molar da espécie } i \left(\frac{\text{mol}}{\text{h}} \right) = \frac{y_i \times P \times Q}{R \times T} \quad (6)$$

Sendo:

y_i = fração molar da espécie i ;

P = pressão da reação (KPa);

Q = vazão volumétrica total dos gases (L/h);

R = constante universal dos gases ($\text{L.KPa.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);

T = temperatura ambiente (K).

$$\text{Produtividade da espécie } i \left(\frac{\text{mol}}{\text{h.gcat}} \right) = \frac{\text{vazão molar da espécie } i}{\text{massa de catalisador (g)}} \quad (7)$$

Já as curvas analíticas para os produtos líquidos foram construídas utilizando soluções individuais de metanol e etanol. Foram preparadas 6 soluções individuais contendo metanol ou etanol com concentrações que variaram de 0,1 mM a 1,5 mM. As soluções foram preparadas e injetadas no cromatógrafo em fase gasosa para análise. Uma relação linear entre a concentração do composto versus a área abaixo da curva no cromatograma relacionado ao composto foi obtida, em que o coeficiente angular (A) e o termo independente (B) foram calculados através de uma regressão linear, e, em seguida, aplicados na Equação 8.

$$\text{Concentração de álcool} = A \times (\text{área obtida no cromatograma}) + B \quad (8)$$

A produtividade de álcoois foi calculada de acordo com a Equação 9.

$$\text{Produtividade}_{\text{Liq}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{h.gcat}} \right) = \frac{[\text{Liq}]}{\text{Tempo} \times m_{\text{cat}}} \times V_{\text{total}} \quad (9)$$

Sendo:

m_{cat} = massa de catalisador, em gramas (g);

V_{total} = volume total do condensado, em litros (L);

[Liq] = concentração dos produtos líquidos, em mols/L, determinada a partir das investigações por cromatografia em fase gasosa;

Tempo = tempo correspondente à coleta do condensado, em horas (h).

Um cromatógrafo em fase gasosa da marca Shimadzu, série GC-2014/2010, foi utilizado na análise dos produtos líquidos e gasosos. Este equipamento conta com três detectores, sendo dois TCDs equipados com 5 colunas empacotadas (2 Porapak Q, 1 Porapak N, 1 MS – 13X e 1 MS – 5A) e um FID associado a uma coluna capilar (Stabilwax) de 30 metros de comprimento, com diâmetro interno de 0,53 mm. As condições cromatográficas empregadas nas análises dos produtos são fornecidas na Tabela 4.

Tabela 4 Condições cromatográficas empregadas na obtenção das curvas analíticas e nas investigações de hidrogenação de CO₂.

Parâmetros Split	Condições cromatográficas
Temperatura	200 °C
Modo de injeção	Split

Tempo dividido	1,0 min
Gás de arraste	He
Pressão	41,7 kPa
Fluxo total	50,9 mL/min
Fluxo da coluna	7,99 mL/min
Fluxo de purga	3,0 mL/min
Velocidade linear	56,2 cm/s
Razão do Split	5
Parâmetros FID	Condições
Taxa de amostragem	40 mseg
Tempo de corrida	9,33 min
Tempo de atraso	0
Parâmetros TCDs	Condições
Temperatura	150 °C
Temperatura da coluna	60 °C
Pressão He	290 kPa
Pressão He	160 kPa
Pressão N ₂	180 kPa
Tempo de corrida	21,69 min
Tempo de atraso	0
Taxa de amostragem	40 mseg

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

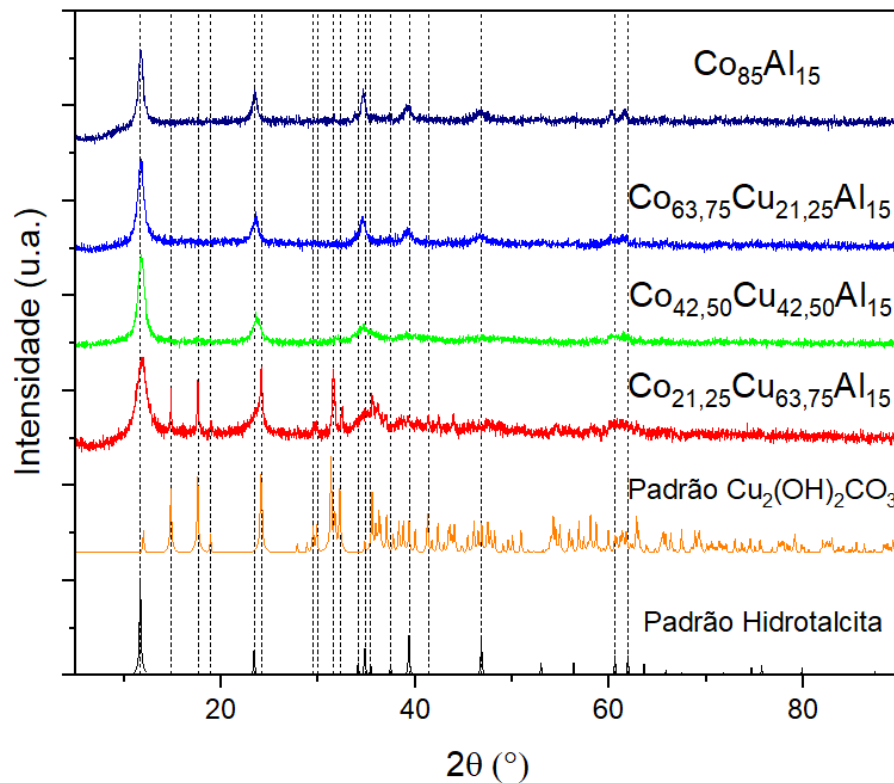
Nesta seção serão abordados os resultados das caracterizações dos materiais de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃, CuO-Co₃O₄-Al₂O₃ e X-Co₃O₄-Al₂O₃ (X = Na, K, Rb ou Cs) realizadas em diferentes etapas do processo, bem como os resultados dos desempenhos catalíticos que estes materiais apresentaram para a reação de hidrogenação de CO₂.

5.1 Catalisadores de CuO-Al₂O₃, Co₃O₄-Al₂O₃ e CuO-Co₃O₄-Al₂O₃

Após a co-precipitação dos sais precursores, catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas proporções mássicas nominais de Co-Al de 85:15 e de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas proporções mássicas nominais de Co:Cu:Al de 21,25:63,75:15, 42,5:42,5:15 e 63,75:21,25:15 foram obtidos e os pós finos resultantes foram caracterizados por DRX. Os resultados destas análises são mostrados na Figura 7. Como pode ser observado, os perfis apresentados na Figura 7 exibem picos nas posições $2\theta = 11,6^\circ$, $23,5^\circ$, $34,6^\circ$, $39,2^\circ$, $46,7^\circ$, $60,3^\circ$ e $61,6^\circ$, que correspondem à difração de planos cristalinos com índices de Miller (003), (006), (012), (015), (018), (110) e (113), respectivamente, em concordância com o difratograma de um padrão de hidrotalcita (PDF 00-014-0191), apresentado na Figura 7 para comparação. Estes resultados indicam que os materiais obtidos após a secagem podem ser formados, principalmente, por hidróxidos duplos lamelares de Co-Al para $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou Cu-Co-Al para $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, a Figura 7 também revela que o aumento do teor de Cu para 63,75% levou à formação da fase $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ e picos característicos dessa fase podem ser observados nas posições $2\theta = 11,8^\circ$, $14,8^\circ$, $17,6^\circ$, $24,1^\circ$, $29,9^\circ$, $31,5^\circ$, $32,4^\circ$, $35,6^\circ$, $36,1^\circ$, $38,8^\circ$, $41,3^\circ$, $42,4^\circ$ e $43,9^\circ$, que correspondem à difração dos planos cristalinos (110), (020), (120), (220), (040), (021), (21-1), (240), (13-1), (23-1), (041), (250) e (24-1), respectivamente.

Figura 7 - Difratogramas de raios X dos compostos formados na etapa de pré-calcinação da síntese dos catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para comparação, são apresentados também os difratogramas de raios X padrão da

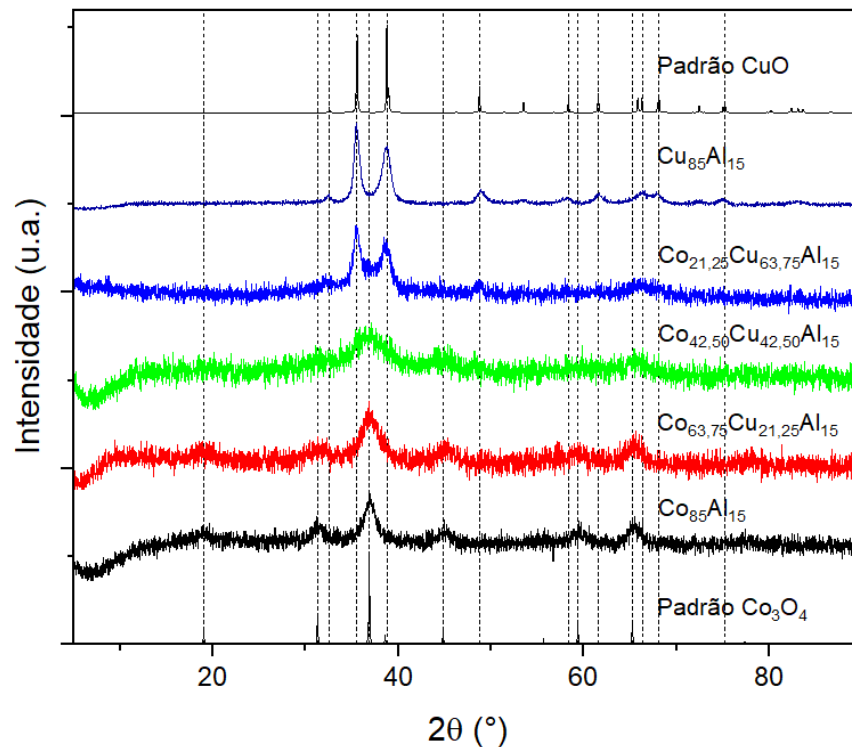
hidrotalcita (PDF 00-014-0191) e do hidroxicarbonato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, PDF – 76-660).



Fonte: (Arquivo pessoal).

A calcinação dos hidróxidos resultou na formação dos catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como pode ser observado na Figura 8, após a calcinação, a estrutura em camadas dos hidróxidos presente nos catalisadores de Co-Al e Cu-Co-Al desapareceu e perfis distintos foram obtidos. A presença de picos largos nos difratogramas das amostras investigadas de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode indicar que existem fases cristalinas de Co_3O_4 e CuO nos materiais com diferentes composições Co-Cu, contudo, a quantificação dessas fases se torna difícil devido à baixa cristalinidade presente nestes materiais, enquanto picos característicos dessas fases podem ser observados separadamente nos catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente. Além disso, nenhum pico relacionado ao Al_2O_3 pode ser observado nos diferentes perfis de DRX das amostras analisadas, indicando que este composto se encontra na fase amorfa ou está bem disperso.

Figura 8 - Difratomogramas de raios X dos catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados por co-precipitação e das amostras padrão de CuO e Co_3O_4 .



Fonte: (Arquivo pessoal).

Para avaliar a composição química dos catalisadores sintetizados, os materiais obtidos após a calcinação foram investigados pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) e os resultados encontram-se na Tabela 5. Como pode ser observado, os teores obtidos por FRX concordam satisfatoriamente com os teores nominais, o que indica que as sínteses foram realizadas com êxito.

Tabela 5 - Teores mássicos nominais e experimentais dos metais Cu, Co e Al nos catalisadores com diferentes composições de Cu e Co.

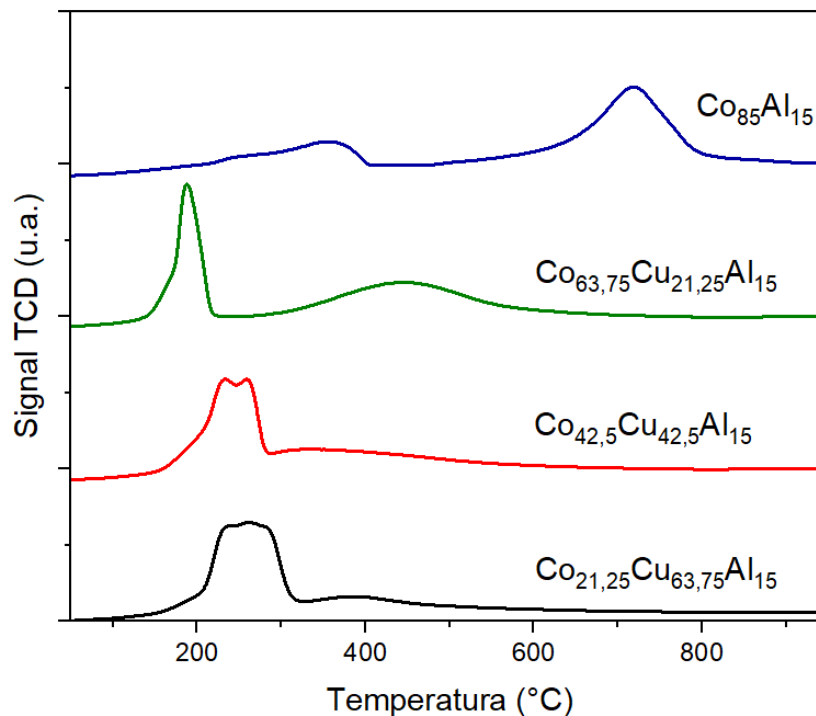
Catalisador	Teor nominal (% mássica)	Teor obtido por FRX (% mássica)
Cu:Co:Al	21,25:63,75:15	21,7:62,0:16,3
	42,5:42,5:15	43,2:40,8:16,0
	63,75:21,25:15	63,7:19,4:16,9

Fonte: (Arquivo pessoal).

Os catalisadores também foram investigados pela técnica de redução à temperatura programada em atmosfera de H₂ e os resultados destes estudos encontram-se na Figura 9. O perfil de redução do catalisador Co₃O₄-Al₂O₃ (curva azul) mostra processos de redução ocorrendo em duas regiões distintas, um a baixa temperatura e outro em alta temperatura, o que está de acordo com o relatado na literatura (Wang et al., 2018; Aider et al., 2018). Segundo a literatura, o pico menos intenso, centrado em 356 °C, está relacionado ao processo de redução de Co₃O₄ para CoO (equação 10), enquanto o pico mais intenso, centrado em 718 °C, refere-se à redução do CoO para Co⁰ (equação 11) (Aider et al., 2018). De fato, uma análise do perfil de RTP-H₂ para o Co₃O₄-Al₂O₃ mostra que o consumo de H₂ para o processo de redução a baixa temperatura é de aproximadamente 1/3 daquele observado para a redução a alta temperatura, indicando que o primeiro pico observado no termograma para o Co₃O₄-Al₂O₃ refere-se à redução de Co₃O₄ para CoO, enquanto o pico a alta temperatura refere-se à redução de CoO para Co⁰. A incorporação de Cu ao catalisador de Co₃O₄/Al₂O₃ levou a um deslocamento dos picos de redução do cobalto para menores temperaturas. Portanto, a adição de Cu facilitou a redução desses óxidos. Para os perfis de redução dos catalisadores CuO-Co₃O₄-Al₂O₃, o pico à baixa temperatura corresponde às reações de redução de CuO para Cu⁰ (equação 12) e de Co₃O₄ para CoO, que ocorrem em temperaturas próximas, enquanto o pico à alta temperatura está relacionado com a redução de CoO a Co⁰ (Wei et al., 2019).



Figura 9 - Perfis de redução do catalisador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizados por co-precipitação, a uma vazão de 30 mL/min de 10% H_2/N_2 (v/v) e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



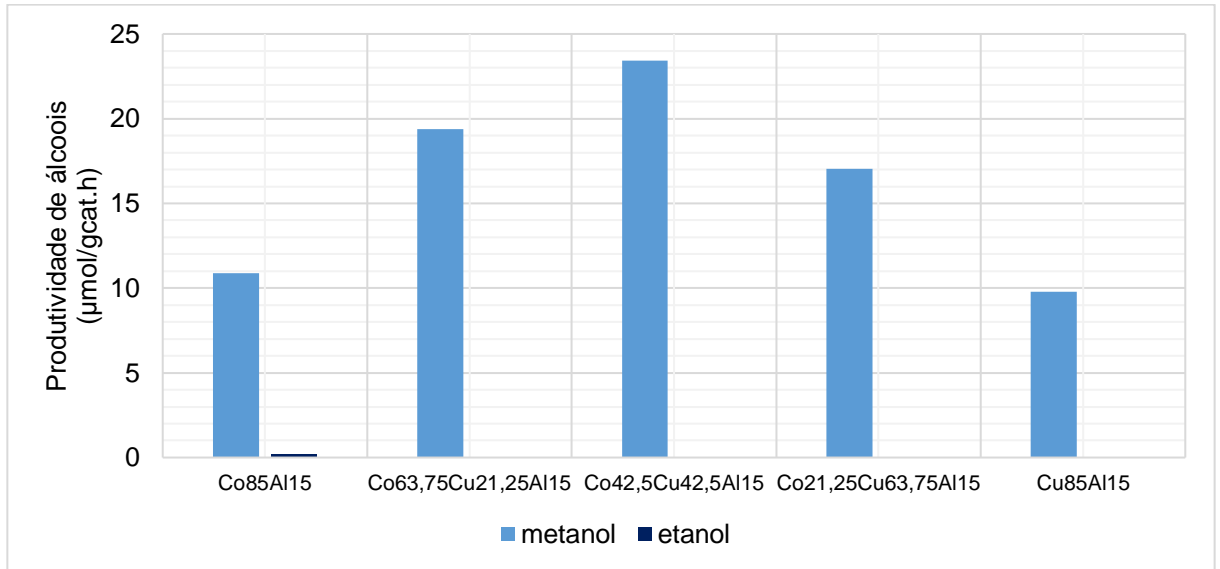
Fonte: (Arquivo pessoal).

5.1.1 Influência da composição no desempenho de catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados na reação de hidrogenação de CO_2

Visando compreender o impacto da composição química no desempenho de catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reação de hidrogenação de CO_2 , materiais com frações mássicas distintas em relação a estes metais foram sintetizados, como já descrito no item 4.1, e os resultados dos ensaios catalíticos encontram-se nas Figuras 10 e 11, em que o desempenho catalítico de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ também são apresentados para comparação. Para uma mistura reacional de H_2 e CO_2 com proporção molar de 3:1, temperatura de reação de 200°C , pressão atmosférica e velocidade espacial horária do gás igual a $24.000\text{ mL}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$, observou-se que os catalisadores com relação mássica $\text{Co}:\text{Cu}$ de 25:75; 50:50 e 75:25, ativados à temperatura de 600°C , apresentaram produtividade de metanol de $17,1\ \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, $23,4\ \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ e $19,4\ \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, respectivamente, enquanto a produtividade de metanol para $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ foi de $10,9\ \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ e

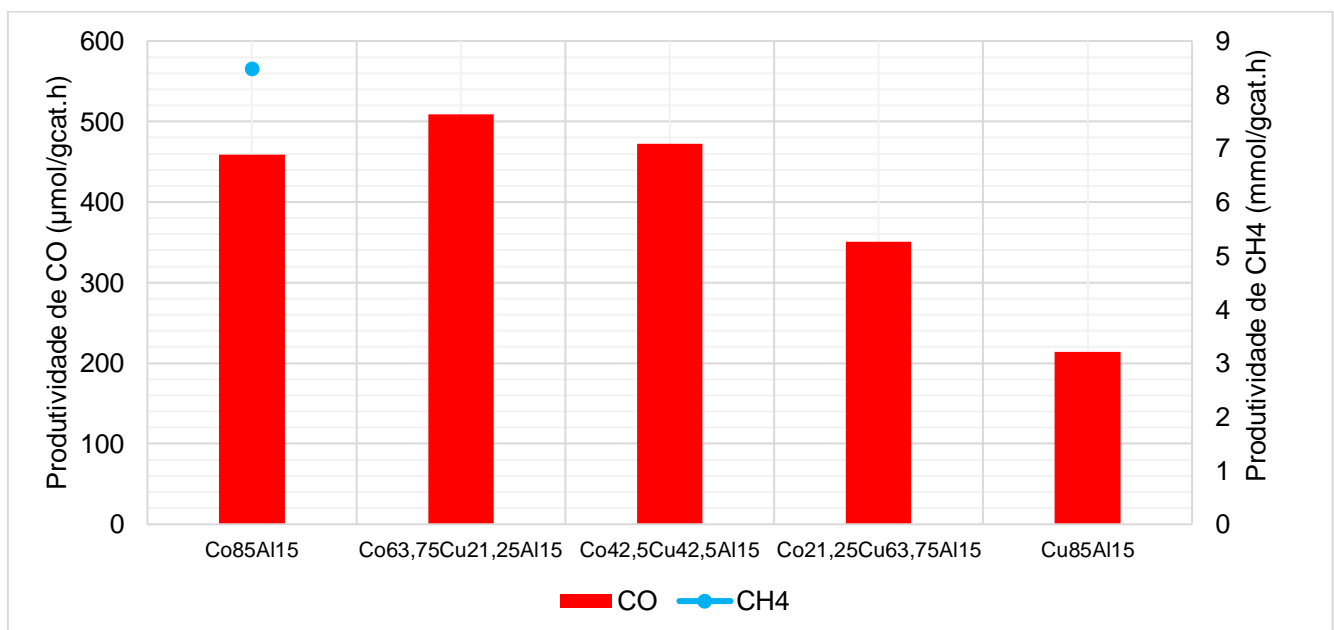
9,8 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, respectivamente. Portanto, os catalisadores $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas diferentes proporções mássicas favoreceram a produtividade de metanol quando comparados aos catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$. Além disso, etanol foi identificado como um produto líquido desta reação apenas para o catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e uma produtividade de etanol de 0,19 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ foi obtida para este material. A análise dos produtos gasosos (Figura 11) mostrou que a formação de CO através da reação RWGS foi mantida nos catalisadores $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, e a produtividade de CO foi de 351 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, 472 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ e 509 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ para os catalisadores com teores mássicos Co:Cu de 25:75; 50:50 e 75:25, respectivamente, enquanto CH_4 não foi observado na corrente de produtos. Para os catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, a produtividade de CO foi de 459 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ e 214 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, respectivamente, enquanto CH_4 foi identificado na corrente de produtos gasosos apenas para $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, com uma produtividade de 8472 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$. Os resultados para os catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ estão de acordo com a literatura, que mostra que catalisadores à base de Cu, quando aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 , formam, principalmente, compostos oxigenados C_1 , como o CO e CH_3OH (Singh; Kundu; Pant, 2024), enquanto catalisadores à base de cobalto levam a uma maior produção de CH_4 , com compostos como CO, CH_3OH e álcoois superiores sendo gerados em menor quantidade (Xu et al., 2021). Além disso, os resultados dos ensaios catalíticos indicam que a incorporação de Cu em catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ inibiu a atividade de metanação destes materiais e o CO foi dessorvido como produto em vez de sofrer hidrogenação para a geração de CH_4 . Esta ausência de formação de CH_4 pode indicar que espécies CH_x^* não estejam sendo formadas na superfície destes materiais, o que poderia explicar a ausência de formação de etanol, com base no mecanismo de formação de etanol proposto por Kusama et al. (1997), que ocorre através do acoplamento entre CH_3^* e CO^* .

Figura 10 - Produtividade de álcoois na reação de hidrogenação de CO_2 sobre catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ com proporções mássicas de Co:Cu:Al de 21,25:63,75:15, 42,5:42,5:15 e 63,75:21,25:15, reduzidos à $T = 600^\circ\text{C}$ Temperatura de reação = 200°C , $P = P_{\text{atm}}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$ e vazão total = 40 mL/min (razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$).



Fonte: (Arquivo pessoal).

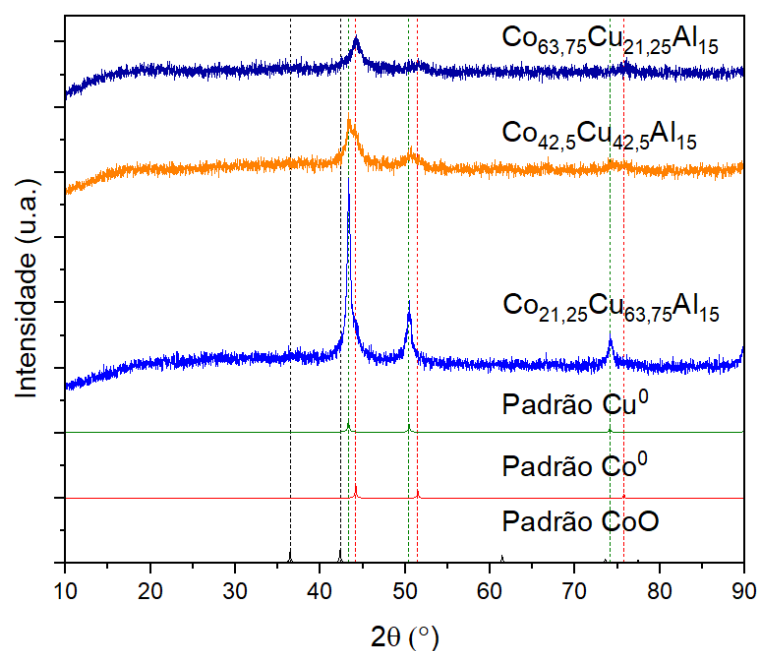
Figura 11 - Produtividade de CO e CH_4 na reação de hidrogenação de CO_2 sobre catalisadores de $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ com proporções mássicas de Co:Cu:Al de 21,25:63,75:15, 42,5:42,5:15 e 63,75:21,25:15, reduzidos à $T = 600^\circ\text{C}$ Temperatura de reação = 200°C , $P = P_{\text{atm}}$, $m_{\text{cat}} = 100\text{ mg}$ e vazão total = 40 mL/min (razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$).



Fonte: (Arquivo pessoal).

Após a reação de hidrogenação do CO_2 , os catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ gastos foram caracterizados por DRX e os resultados encontram-se na Figura 12. Analisando-se o perfil de difração de raios X desses materiais após os testes catalíticos (Figura 12), verifica-se que Cu^0 e Co^0 são as fases dominantes, indicando que as fases oxidadas do Cu e do Co, observadas nos perfis de difração dos materiais pós-calcinação, foram completamente reduzidas sob condições empregadas no pré-tratamento e na reação e as fases de Co e Cu mantiveram-se reduzidas no intervalo de tempo de reação investigado. No trabalho de Wang et al (2018), os autores afirmam que a coexistência das fases Co^{2+} e Co^0 em catalisadores de Co favorece a função de acoplamento entre carbonos, melhorando a produtividade de etanol, enquanto uma fase rica em cobalto metálico leva a maiores produtividades de metanol. A incorporação de cobre ao catalisador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode estar favorecendo a redução adicional do cobalto através do spillover de hidrogênio e, portanto, levando, durante o pré-tratamento e a reação, à formação da fase de Co^0 como dominante, o que poderia justificar, em parte, a ausência de função de acoplamento C-C e de formação de etanol nos catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 12 - Difratoformas de raios X dos catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ após o pré-tratamento e a reação de hidrogenação de CO_2 à temperatura de 200 °C, pressão de 1 atm e tempo de reação de 3 h.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Catalisadores contendo cobalto são conhecidos por promoverem o acoplamento C-C, favorecendo a formação de compostos C_{2+} na reação de hidrogenação do CO, principalmente alcanos leves (Wang et al., 2012), contudo, nas condições investigadas no presente trabalho, os resultados dos ensaios catalíticos mostraram que CH_4 é o produto principal da reação de hidrogenação de CO_2 e uma melhor compreensão da influência dos parâmetros reacionais, como a temperatura de reação, a velocidade espacial horária do gás e a composição química do catalisador no desempenho desses materiais é necessária, visando a obtenção de álcoois, em especial o etanol, nesta reação.

5.2 Influência dos parâmetros reacionais temperatura, velocidade espacial horária do gás e composição química do catalisador na hidrogenação de CO_2

A seguir serão abordados os resultados da influência da variação dos parâmetros reacionais temperatura, velocidade espacial horária do gás e composição química do catalisador no desempenho de materiais aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 .

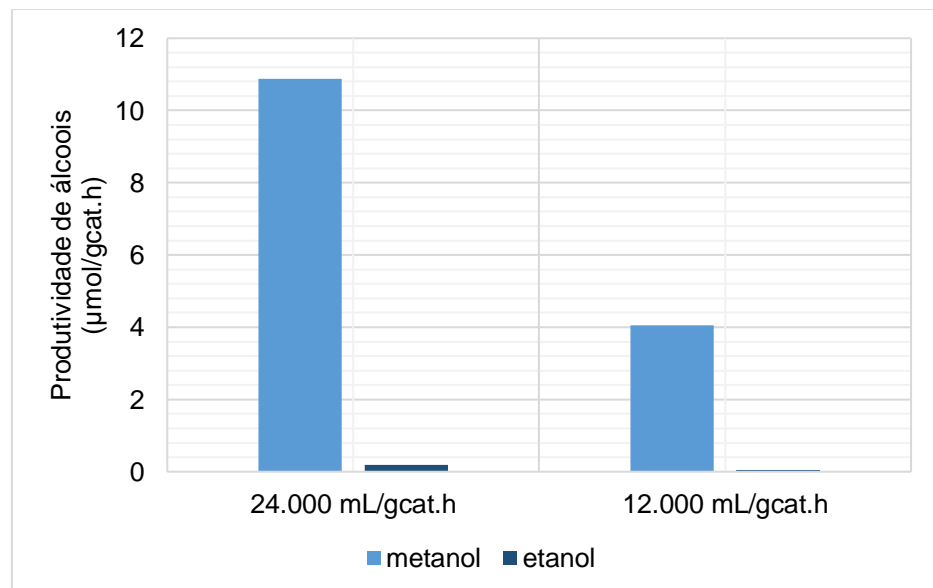
5.2.1 Influência da velocidade espacial horária do gás no desempenho de catalisadores $Co_3O_4-Al_2O_3$ aplicados à hidrogenação de CO_2

Os testes catalíticos foram realizados utilizando diferentes massas de catalisador para investigar a influência da velocidade espacial horária do gás na reação de hidrogenação de CO_2 com H_2 . Os resultados são apresentados nas Figuras 15 e 16. Observou-se que, ao mudar a massa de catalisador empregada nos testes catalíticos de 100 mg para 200 mg, mantendo-se a vazão de 40 mL/min (razão molar $H_2/CO_2 = 3$), resultando, portanto, em uma diminuição da velocidade espacial horária do gás de 24.000 mL/ $g_{cat}\cdot h$ para 12.000 mL/ $g_{cat}\cdot h$, a produtividade de metanol e de etanol diminuíram de 10,9 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$ e 0,19 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$ para 4,1 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$ e 0,05 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$, respectivamente, enquanto a produtividade de CO diminuiu de 459 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$ para 272 $\mu mol/g_{cat}\cdot h$. Ao diminuir a velocidade espacial horária do gás, o tempo de contato das moléculas reagentes com o catalisador aumentou e, portanto,

favoreceu a conversão de CO_2 e H_2 e a hidrogenação excessiva de compostos oxigenados C_1 , como pode ser visto pelo aumento na produtividade de CH_4 de $8472 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ para $9755 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$, que é o produto majoritário, enquanto a produtividade de CO diminuiu. Além disso, como o CO é considerado um intermediário chave para a formação de álcoois a partir da hidrogenação de CO_2 (Kusama et al., 1997; Porosoff; Yan; Chen, 2016), a diminuição na produtividade deste composto também é seguida de uma diminuição na produtividade de metanol e etanol (Figuras 15 e 16).

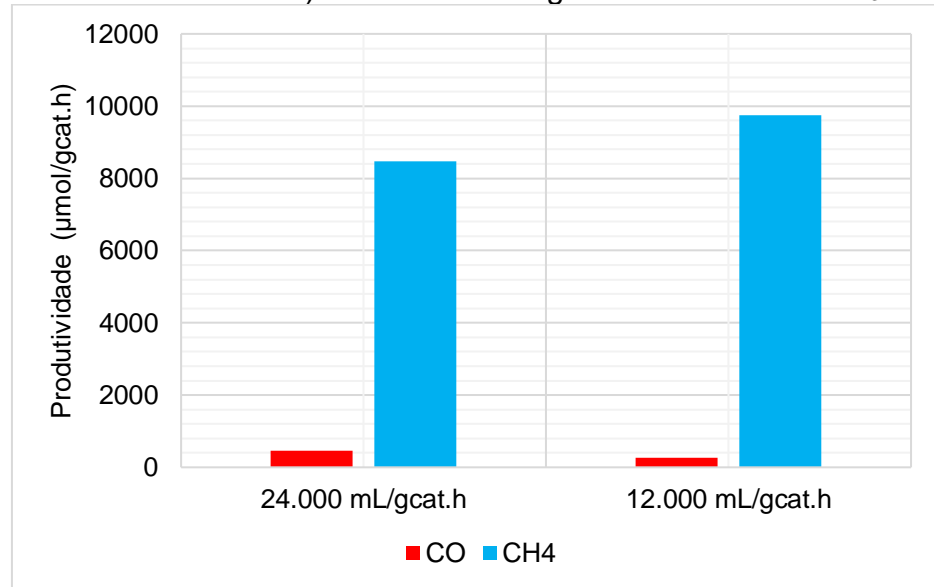
Um comparativo entre as produtividades dos produtos líquidos e gasosos deixa evidente que catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando aplicados à reação de hidrogenação de CO_2 , apresentam, principalmente, atividade para a metanação, uma vez que em ambos os casos o CH_4 foi produzido em maior quantidade. Além disso, a produtividade de etanol foi muito inferior à de metanol, indicando que o acoplamento C-C foi pouco favorecido nestes materiais para esta reação.

Figura 13 - Produtividade de álcoois na reação de hidrogenação de CO_2 à temperatura de 200°C e pressão atmosférica, utilizando-se uma vazão de 40 mL/min (razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$) e 100 ou 200 mg de catalisador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 14 - Produtividade dos produtos gasosos na reação de hidrogenação de CO_2 à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, utilizando-se uma vazão de 40 mL/min (razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$) e 100 ou 200 mg de catalisador de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.



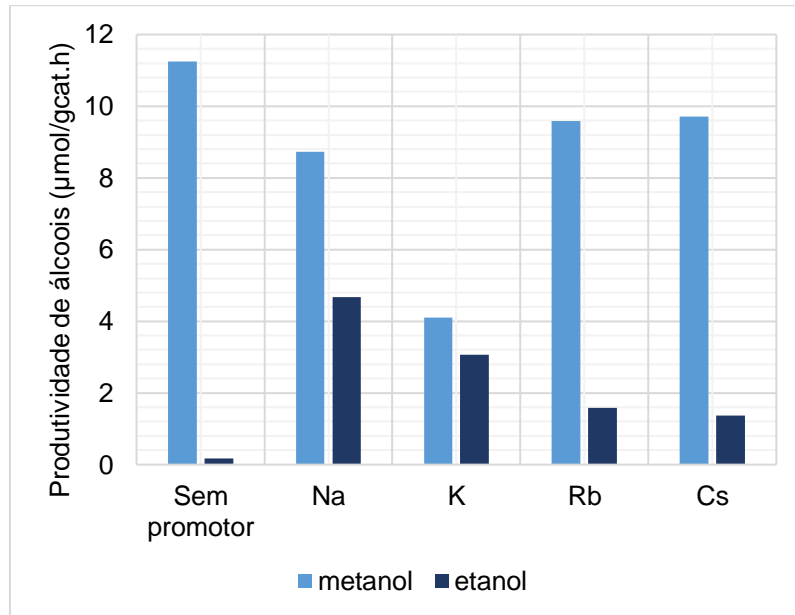
Fonte: (Arquivo pessoal).

5.2.2 Influência da composição química do catalisador e da temperatura de reação na produtividade de álcoois

Com o objetivo de diminuir a atividade da reação de metanação, apresentada pelo catalisador à base de Co, e melhorar a produtividade de etanol, o $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi impregnado com uma carga de 2% em massa dos metais alcalinos Na, K, Rb e Cs, e os resultados dos desempenhos catalíticos destes materiais para a reação de hidrogenação do CO_2 encontram-se nas Figuras 17 e 18.

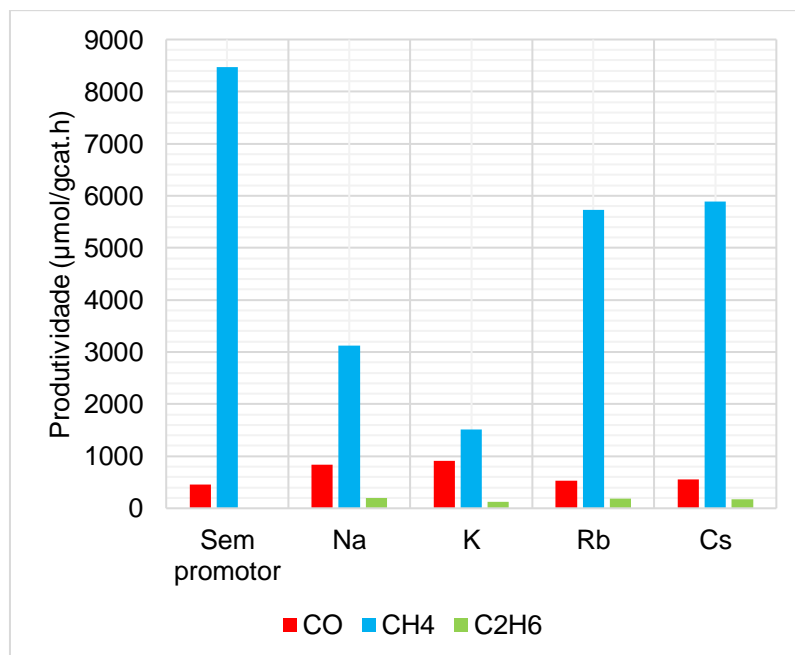
Figura 15 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $2\%\text{X-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Na, K, Rb ou Cs) à temperatura de 200 °C e pressão

atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar $H_2/CO_2 = 3$) e $m_{cat} = 100$ mg.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 16 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO_2 sobre $Co_3O_4-Al_2O_3$ e $X-Co_3O_4-Al_2O_3$ ($X = Na, K, Rb$ ou Cs) à temperatura de 200 °C e pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar $H_2/CO_2 = 3$) e $m_{cat} = 100$ mg.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Uma comparação entre os desempenhos catalíticos de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 2%X- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (X = Na, K, Rb ou Cs) na temperatura de 200 °C, pressão atmosférica, vazão de 40 mL/min, $m_{\text{cat}} = 100$ mg e relação molar $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 3$ mostra que a promoção com os metais alcalinos Na, K, Rb e Cs reduziu a atividade de metanação do material de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto etano passou a ser produzido. A produtividade de CH_4 diminuiu de 8472 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 3120 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 1518 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 5780 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 5884 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ com a incorporação dos metais alcalinos Na, K, Rb e Cs, respectivamente, enquanto a produtividade de CO aumentou de 459 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 842 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 913 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 532 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 549 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, e a produção de etano passou de indetectável para 200 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 126 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 188 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 167 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente. Além disso, a promoção de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ com os metais alcalinos Na, K, Rb e Cs aumentou a produtividade de etanol de 0,19 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 4,7 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 3,1 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 1,6 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 1,4 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, enquanto houve uma diminuição da produtividade de metanol, que foi de 10,9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 8,7 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 4,1 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, 9,6 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 9,7 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente. No trabalho de Shi et al. (2018), os autores utilizaram os metais alcalinos Li, Na, K, Rb e Cs para a promoção da atividade catalítica de CoCu/TiO_2 para a hidrogenação de CO_2 a hidrocarbonetos C_{5+} . Enquanto os resultados de DTP- CO_2 indicaram que houve um aumento na quimissorção de CO_2 , os ensaios de DTP- H_2 mostraram que houve uma diminuição na quantidade de H_2 adsorvido, bem como um deslocamento do pico de adsorção dessas espécies para temperaturas menores, e estas mudanças na forma de adsorção dos reagentes foi favorável ao acoplamento C-C. Uma comparação entre o desempenho catalítico do catalisador não promovido e promovido por K (CoCu/TiO_2 e K- CoCu/TiO_2) mostrou que a conversão de CO_2 (23,1% e 10,1%) e seletividade ao CH_4 (89,5% e 42%) diminuiram, enquanto a seletividade ao CO (1,3% e 58,7%), aos hidrocarbonetos $\text{C}_2\text{-C}_4$ (5,6% e 37,7%) e C_{5+} (4,9% e 20,3%) aumentaram. Estes resultados indicam que a adição dos metais alcalinos Na, K, Rb e Cs ao catalisador $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presente trabalho pode estar agindo como um doador de elétrons para o cobalto, alterando as propriedades de adsorção de CO_2 e H_2 , bem como aumentando a adsorção não dissociativa de CO, levando, portanto, a melhores produtividades de etanol decorrente do favorecimento do acoplamento $\text{CO}^*-\text{CH}_x^*$. Uma comparação entre o desempenho catalítico de 2%Na- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a síntese de etanol a partir da reação de hidrogenação de CO_2 neste trabalho e aquele

apresentado pelo catalisador $\text{Co}_{1.8}\text{Cu}_{0.9}\text{AlO}_x$ no trabalho de Lage et al. (2023) (Tabela 1), deixa evidente que a performance de $2\%\text{Na-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a produtividade de etanol foi muito inferior, da ordem de 650 vezes menor, aproximadamente. Pode-se observar na Tabela 1, que as condições reacionais de temperatura e pressão empregadas no presente trabalho foram mais amenas, correspondendo a $200\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm , respectivamente, enquanto naquele trabalho foi empregada uma temperatura de $250\text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de $3,0\text{ MPa}$. Devido à redução no volume das espécies reagentes CO_2 e H_2 para produzir produtos líquidos, como o metanol e o etanol, o emprego de altas pressões pode favorecer a produtividade destes compostos. Além disso, a estabilidade das moléculas CO_2 faz com que o aumento da temperatura reacional favoreça a conversão destas, o que pode levar aos melhores resultados catalíticos observados no trabalho de Lage et al. (2023).

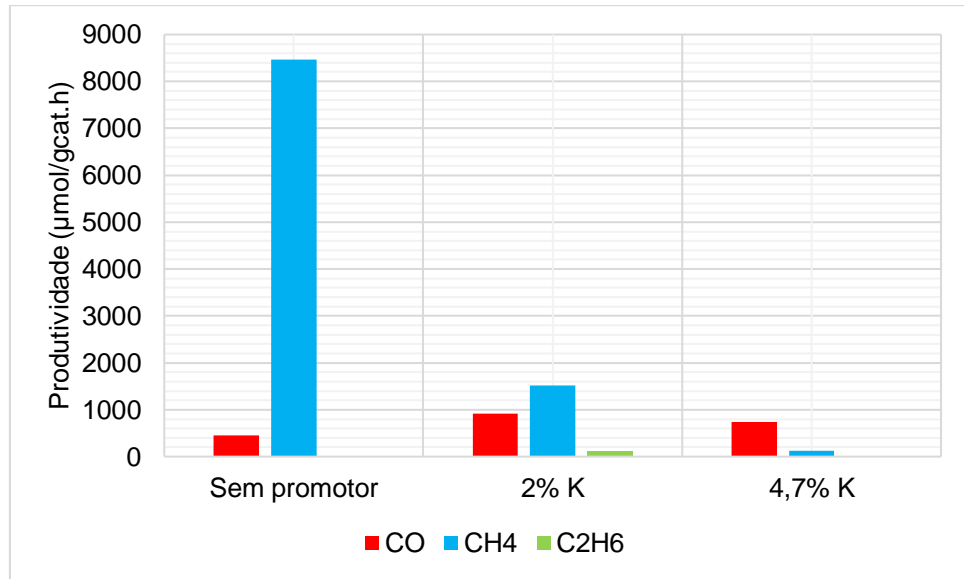
A partir do desempenho catalítico dos materiais promovidos por metais alcalinos e dada a capacidade de redução da atividade de metanação apresentada pelos catalisadores promovidos por K, um material com uma carga nominal de 4,7% em peso de K ($4,7\%\text{K-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$) foi sintetizado e aplicado na reação de hidrogenação de CO_2 para verificar a influência do teor mássico deste metal no desempenho catalítico dos catalisadores de cobalto e o resultado se encontra nas Figuras 19 e 20, em que os dados dos testes catalíticos de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ (sem promotor) e $2\%\text{K-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ são mostrados para comparação. Como pode ser observado, o uso de diferentes teores mássicos de K (0%, 2% e 4,7%) levou a comportamentos distintos no desempenho catalítico destes materiais para a reação de hidrogenação de CO_2 . O aumento do teor mássico de K de 0% para 4,7% reduziu drasticamente a atividade de metanação dos catalisadores e a produtividade de CH_4 diminuiu de $8472\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para $118\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, enquanto a produtividade de CO aumentou de $459\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para $741\text{ }\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, como pode ser observado na Figura 19. Observa-se que com a incorporação de K a reação RWGS foi favorecida, enquanto a reação de metanação foi atenuada, regulando, assim, as formas de ativação não dissociativa e dissociativa do intermediário CO^* , que ocorrem nos sítios de Co^{2+} e Co^0 , respectivamente (Wang et al., 2022). O desempenho catalítico para a produtividade de álcoois se encontra na Figura 20. Como pode ser observado, com o aumento do teor mássico de K de 0% para 2% e 4,7%, há uma diminuição contínua na produtividade de metanol de

10,9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 4,1 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e 1,2 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente, enquanto o perfil de produtividade de etanol apresentou um comportamento do tipo vulcão, aumentando de 0,19 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ para 3,1 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$ e, então, diminuindo para 0,9 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat.h}}$, respectivamente. Ainda, os resultados mostram que apesar da melhora na produtividade de etanol apresentada pelo catalisador promovido com uma carga mássica de 2% de K, o aumento adicional da carga mássica deste metal para 4,7% prejudicou a reação de hidrogenação de CO_2 e uma queda na produtividade de todos os produtos detectados foi observada.

No trabalho de Zhang et al. (2021), os autores estudaram a influência de diferentes quantidades de Na nas propriedades físico-químicas e desempenho catalítico de $\text{Co}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 para etanol. Além de contribuir para diminuir o tamanho médio de cristalito de Co_2C e aumentar a dispersão metálica, elevando a taxa de reação RWGS e etanol, a incorporação de Na também resultou em uma forte interação entre Na e Co_2C , decorrente da transferência de elétrons de Na para Co_2C , formando sítios de Na- Co_2C estáveis. Ensaio de DTP CO_2 e DRIFTS in situ de CO mostraram que houve um aumento na quantidade de CO_2 adsorvido e na ativação não dissociativa do CO, respectivamente, enquanto ensaios de RTP- H_2 revelaram que os picos referentes aos processos de redução se deslocaram para temperaturas maiores com o aumento da carga de Na nestes materiais. Os autores concluíram que a presença dos sítios de Na- Co_2C (2% em peso de Na) favoreceu a adsorção de CO_2 , assim como a adsorção não-dissociativa de CO e regulou a relação CO/CH_x superficial, o que facilitou a inserção de CO^* em CH_x^* para a geração de etanol, enquanto o excesso de Na foi favorável à dessorção de CO como produto. Os resultados dos ensaios catalíticos no presente trabalho mostraram que um teor mássico de K adequado é necessário visando à formação de etanol em catalisadores de cobalto aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 .

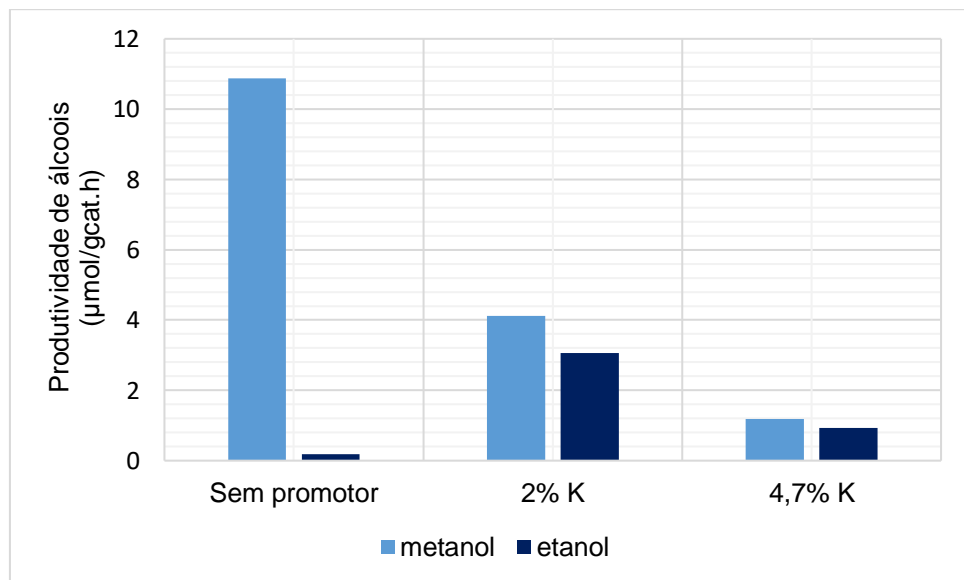
Figura 17 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO_2 sobre $m\%\text{K}-\text{Co}_3\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($m = 0, 2$ ou $4,7$) à pressão atmosférica, empregando-se vazão

de 40 mL/min (razão molar $H_2/CO_2 = 3$), $m_{cat} = 100$ mg e diferentes temperaturas de reação.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 18 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO_2 sobre $m\%K-Co_3O_4-Al_2O_3$ ($m = 0, 2$ ou $4,7$) à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar $H_2/CO_2 = 3$), $m_{cat} = 100$ mg e diferentes temperaturas de reação.



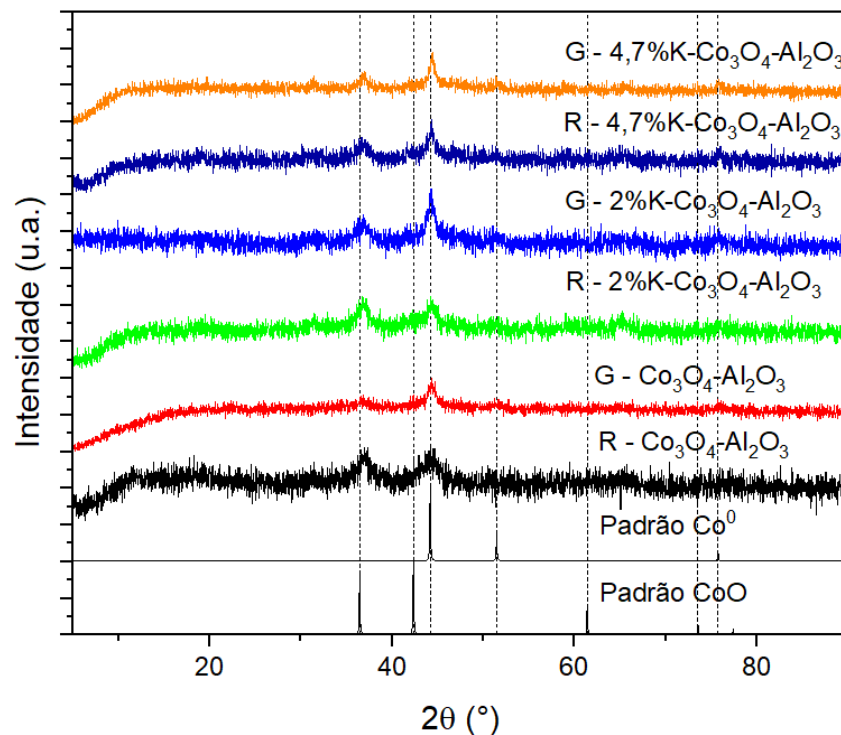
Fonte: (Arquivo pessoal).

Outro aspecto interessante é que as fases cristalinas do $x\%K-Co_3O_4-Al_2O_3$ ($x = 2$ ou $4,7$) mantiveram-se mais estáveis sob condições reacionais que as do $Co_3O_4-Al_2O_3$. Os perfis de DRX do $Co_3O_4-Al_2O_3$ não promovido e promovido por 2% e 4,7%

de K em diferentes etapas do processo são mostrados na Figura 21, em que R se refere aos materiais após o pré-tratamento de redução, enquanto G relaciona-se com as amostras dos catalisadores após o teste catalítico. Nos perfis apresentados na Figura 21, podem ser observados picos em $36,7^\circ$ e $42,6^\circ$ correspondentes aos planos cristalinos (111) e (200), respectivamente, do CoO (Co^{2+}), enquanto os picos em $44,2^\circ$, $51,5^\circ$ e $75,9^\circ$ estão relacionados aos planos cristalinos (111), (200) e (220), respectivamente, da espécie Co^0 . Estes resultados indicam que, nas condições investigadas, os óxidos de cobalto foram parcialmente reduzidos. Além disso, a relação de intensidade (I) entre as espécies Co^{2+} ($2\theta = 36,7^\circ$) e Co^0 ($2\theta = 44,2^\circ$) foi calculada para os materiais não promovido e promovido por K a 2% e 4,7% em massa, antes e depois da reação, e os resultados são mostrados na Tabela 6. A relação de intensidade (I) para o materiais com teores mássicos de K de 0%, 2% e 4,7% antes da reação era de 1,0, 1,0 e 0,5, respectivamente, e passou para 0,3, 0,5 e 0,5, respectivamente, após a reação, indicando que a promoção por K a 2% e 4,7% inibiu parcialmente a redução das espécies Co^{2+} a Co^0 durante a reação. Sabe-se que as espécies de cobalto metálico são mais ativas para a adsorção e ativação de H_2 , disponibilizando H ativo para a conversão de CO_2 , o que pode levar a melhores performances catalíticas, além de serem o sítio ativo para a atividade de metanação na hidrogenação de CO_2 , enquanto as espécies Co^{2+} são o sítio ativo para a formação de CO (Liu et al., 2023; Wang et al., 2022). Portanto, a presença de uma fase rica em espécies de Co^0 poderia justificar a alta produtividade de CH_4 em catalisadores $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, enquanto a melhora na produtividade de CO em 2%K- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e 4,7%K- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ poderia ser justificada pela inibição parcial da redução de Co^{2+} e consequente aumento da presença destas espécies na superfície destes materiais. Ao preservar uma relação moderada entre as espécies Co^{2+} e Co^0 , que são os sítios ativos para a formação de CO e CH_4 , respectivamente, o acoplamento $\text{CO}^*\text{-CH}_x^*$ foi favorecido e um aumento na produtividade de etanol foi observado em catalisadores de cobalto promovidos por K.

Figura 19 - Difratogramas de raios X dos catalisadores de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e K- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ após a etapa de redução à temperatura de 600° (R) e após a reação de hidrogenação de CO_2 (G) à temperatura de 200°C , pressão de 1 atm, vazão total de 40 mL/min e razão molar de $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$. Para comparação, são apresentados os

difratogramas de raios X dos compostos padrão de CoO (PDF 01-075-0418) e Co⁰ (PDF 00-015-0806).



Fonte: (Arquivo pessoal).

Tabela 5 - Intensidade relativa (I_R) entre as espécies Co²⁺ ($2\theta = 36,7^\circ$) e Co⁰ ($2\theta = 44,2^\circ$) após o pré-tratamento de redução e após a reação.

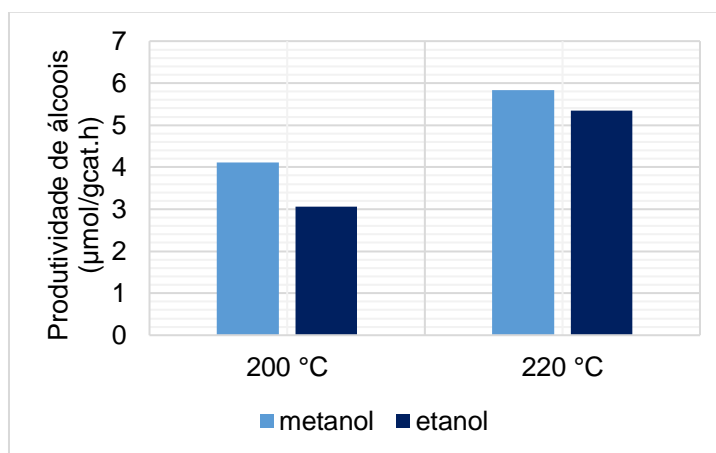
Material	Relação de Intensidade (I)	
	Após a redução	Após a reação
Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	1,0	0,3
2%K-Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	1,0	0,5
4,7%K-Co ₃ O ₄ -Al ₂ O ₃	0,5	0,5

Fonte: (Arquivo pessoal).

A influência da temperatura de reação no desempenho catalítico de 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ também foi explorada e os resultados para os testes catalíticos se encontram nas Figuras 22 e 23. Observa-se que, com o aumento da temperatura de reação de 200 °C para 220 °C, as produtividades de metanol e de etanol passaram de 4,1 μmol/g_{cat}.h e 3,1 μmol/g_{cat}.h para 5,8 μmol/g_{cat}.h e 5,3 μmol/g_{cat}.h,

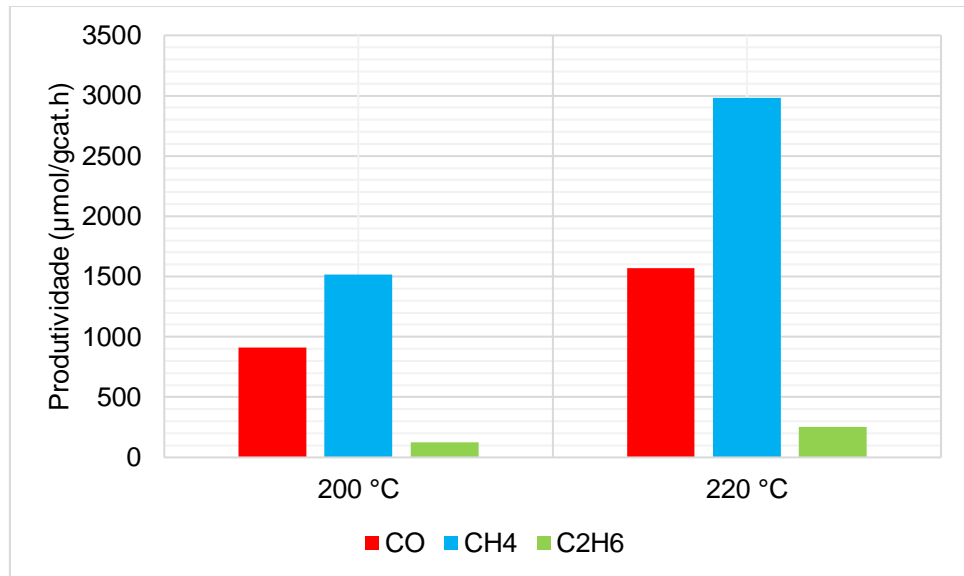
respectivamente. As reações de formação de metanol e etanol são exotérmicas e, portanto, são favorecidas em baixas temperaturas (equações 2 e 3). Contudo, devido à baixa reatividade das moléculas de CO_2 , temperaturas mais altas são requeridas para possibilitar a sua conversão, limitada pelo equilíbrio termodinâmico da reação (Sholeha et al., 2023) e o que se observa é um aumento na produtividade total de álcoois com o aumento da temperatura de 200 °C para 220 °C. Além disso, como o CO_2 pode se converter em diferentes produtos, com o aumento da temperatura algumas reações podem ser mais favorecidas que outras. É o caso das reações endotérmicas. De fato, observa-se que a produtividade de CO, formado a partir da reação reversa de deslocamento gás-água, que é endotérmica, passou de 913 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ a 1570 $\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ quando a temperatura foi aumentada de 200 °C para 220 °C.

Figura 20 - Produtividade de álcoois na hidrogenação de CO_2 sobre 2%K- Co_3O_4 - Al_2O_3 à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$), $m_{\text{cat}} = 100$ mg e diferentes temperaturas de reação.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Figura 21 - Produtividade de compostos gasosos na hidrogenação de CO₂ sobre 2%K-Co₃O₄-Al₂O₃ à pressão atmosférica, empregando-se vazão de 40 mL/min (razão molar H₂/CO₂ = 3), m_{cat} = 100 mg e diferentes temperaturas de reação.



Fonte: (Arquivo pessoal).

6. CONCLUSÕES

Em suma, catalisadores à base de cobalto aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 apresentaram principalmente atividade de metanação, enquanto os produtos alcoólicos foram formados em menor quantidade. A incorporação de metais alcalinos com um teor mássico adequado a estes materiais mostrou-se uma estratégia promissora para a obtenção de etanol e diminuição da hidrogenação excessiva de CO_2 , reduzindo a produtividade de CH_4 . Além disso, devido à baixa reatividade da molécula de CO_2 , temperaturas mais altas favoreceram a sua conversão e maiores produtividades aos produtos líquidos e gasosos foram obtidas com o aumento da temperatura de reação. Por outro lado, o aumento do tempo de contato entre as moléculas reagentes e a superfície do catalisador através da diminuição da velocidade espacial horária do gás levou a um aumento da produtividade CH_4 e diminuição da produtividade dos produtos oxigenados CO e etanol.

A incorporação de metais alcalinos com um teor mássico adequado de 2% ao catalisador à base de cobalto reduziu a atividade para metanação desses catalisadores e melhorou a produtividade de etanol, quando foram usados Na, K, Rb ou Cs como promotores, com destaque ao Na, que aumentou a produtividade de etanol em aproximadamente 25 vezes em relação ao material não promovido, enquanto a produtividade de metanol diminuiu nestes materiais. O emprego de catalisadores de $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, por outro lado, resultou em uma alta atividade para RWGS e melhorou a produtividade de metanol quando comparado a $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$. Além do mais, a atividade de metanação foi inibida nos catalisadores $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e o metanol foi o único produto líquido detectado. Uma análise dos perfis de DRX dos materiais após a reação mostrou a coexistência das fases Co^{2+} e Co^0 nos materiais de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $x\%\text{K-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 2$ ou $4,7$), enquanto o cobalto nos catalisadores $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi completamente reduzido a Co^0 , o que pode justificar em parte o desempenho distinto destes materiais à produção de etanol.

7 PERSPECTIVAS

Algumas questões ficaram em aberto no presente trabalho e podem ser exploradas em trabalhos futuros, visando compreender o mecanismo de síntese de

álcoois a partir da hidrogenação de CO_2 e melhorar o desempenho dos catalisadores aplicados nesta reação. Neste sentido, o estudo das propriedades de adsorção dos catalisadores através de ensaios de DTP de CO , CO_2 e H_2 poderiam trazer informações valiosas, como, por exemplo, a força com que as moléculas intermediárias e reagentes estão se adsorvendo sobre estes materiais, o que poderia justificar o motivo de uns materiais apresentarem melhor desempenho do que outros para a conversão de CO_2 ao produto de interesse. A estabilidade catalítica também é um fator importante visando o emprego destes materiais em maior escala e uma investigação apropriada deste parâmetro seria conveniente, variando o teor de suporte empregado e utilizando maiores tempos reacionais, por exemplo. O emprego de diferentes temperaturas de redução para o catalisador de cobalto promovido por metais alcalinos poderia trazer informações mais precisas acerca da influência dos teores de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ em seu desempenho para a síntese de etanol, visto que estes materiais se mostraram capazes de preservar a relação entre estas fases após o tempo reacional empregado no presente trabalho. A baixa produtividade para os álcoois obtida no presente estudo pode estar relacionada às condições reacionais empregadas e, portanto, um estudo quimiométrico da reação de hidrogenação de CO_2 envolvendo os parâmetros temperatura da reação, velocidade espacial horária do gás, pressão da reação e composição do catalisador é necessário, objetivando obter álcoois, em especial o etanol, com alta produtividade para esta reação. Além disso, visando compreender os diferentes desempenhos catalíticos observados para os catalisadores de Cu , Co e Co-Cu , ensaios de DRIFTS *in situ* da reação de hidrogenação de CO_2 poderiam ser realizados e as informações obtidas sobre os diferentes intermediários formados na superfície do catalisador forneceria um direcionamento para os possíveis mecanismos envolvidos na síntese dos principais produtos detectados nesta reação nos diferentes materiais. Outros aspectos que poderiam ser explorados são as propriedades físicas dos materiais, como área superficial específica, volume, tamanho e distribuição de poros, bem como propriedades químicas, como o estado de oxidação das espécies metálicas, através de ensaios de espectroscopia fotoeletrônica de raios X, para entender como as diferentes composições químicas estão afetando a nuvem eletrônica em torno das espécies metálicas e suas interações com os átomos vizinhos.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIDER, N., et al. Improvement of catalytic stability and carbon resistance in the process of CO₂ reforming of methane by CoAl and CoFe hydrotalcite-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, n. 17, p. 8256-8266, 2018.
- BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd–Cu Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.** v. 139, p. 6827–6830, 2017.
- FAN, T., et al. Cobalt Catalysts Enable Selective Hydrogenation of CO₂ toward Diverse Products: Recent Progress and Perspective. **J. Phys. Chem. Lett.** v.12, p. 10486–10496, 2021.
- GORYACHEV, A., et al. A Multi-Parametric Catalyst Screening for CO₂ Hydrogenation to Ethanol. **European Chemical Societies Publishing**. v. 13, p. 3324–33, 2021.
- GNANAMANI, M. K., et al. Fischer–Tropsch synthesis: Mössbauer investigation of iron containing catalysts for hydrogenation of carbon dioxide. *Catalysis Today*. v. 207, p. 50–56, 2013.
- GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO₂ and CO Hydrogenation. **ACS Catal.** v. 1, n. 4, p. 365–384, 2011.
- INTERGOVERNAMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, 2005. Disponível em: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf. Acesso em 19 out. 2022.
- KUSAMA, H., et al. Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh–Fe/SiO₂ catalysts. **Energy**. v. 22, p. 343–348, 1997.
- LAGE, V. D., et al. Tuning Co–Cu–Al catalysts and their reaction conditions on the CO₂ hydrogenation reaction to higher alcohols under mild conditions. **Chemical Engineering Science**. v. 281, p. 119208, 2023.
- LEONZIO, G; FOSCOLO, P. U.; ZONDERVAN, E. Sustainable utilization and storage of carbon dioxide: analysis and design of an innovative supply chain. **Computers and Chemical Engineering**. dez. 2022.

- LI, J., et al. Catalytic hydrogenation of CO₂ to produce lower alcohols and ether over Co-Cu-Zn-Al catalyst. **Greenhouse. Gas. Sci. Technol.** v. 11, p. 1180–1190, 2021.
- LI, S., et al. Effect of Iron Promoter on Structure and Performance of K/Cu–Zn Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Catal. Lett.**, v. 143, p. 345–355, 2013.
- LIU, S., et al. Hetero-site cobalt catalysts for higher alcohols synthesis by CO₂ hydrogenation: A review. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 67, p. 102322, 2023.
- LOU, Y., et al. CeO₂ supported Pd dimers boosting CO₂ hydrogenation to ethanol. **Applied Catalysis B: Environmental.** v. 291, p. 120-122, 2021.
- NOAA. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>> . Acesso em: 30 out. 2022.
- PEREGO, Giovanni. Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques. **Catalysis Today** 41, 251-259, 1998.
- P.H. Choi, K.W. Jun, S.J. Lee, M.J. Choi, K.W. Lee, **Catalysis Letters.** v. 40, p. 115–118, 1996.
- POROSOFF, M. D.; YAN, B.; CHEN, J. G. Catalytic reduction of CO₂ by H₂ for synthesis of CO, methanol and hydrocarbons: challenges and opportunities. **Energy & Environmental Science**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 62–73, 2016.
- SANTANA, C. S. Aproveitamento de CO₂ para a produção de metanol e compostos C₂₊ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe. 2021.
- SANTOS, E., et al. Espectrometria de fluorescência de raios-x na determinação de espécies químicas. **Enciclopedia Biosfera**, v. 9, n. 17, 2013.
- SHARMA, A., et al. Layered double hydroxides: an insight into the role of hydrotalcite-type anionic clays in energy and environmental applications with current progress and recent prospects. **Materials Today Sustainability**, v. 22, p. 100399, 2023.

SHI, Z., et al. Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain hydrocarbons. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n 8 , p. 1294-1302, 2018.

SHOLEHA, N. A., et al. Recent trend of metal promoter role for CO₂ hydrogenation to C₁ and C₂₊ products. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 44, p. 14-30, 2023.

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

SINGH, R., et al. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu-ZnO-CeO₂ catalyst: Reaction structure–activity relationship, optimizing Ce and Zn ratio, and kinetic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 479, p. 147783, 2024.

SOUMA, Y. et al. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Hydrocarbons. **Energy Convers. Mgmt.** v. 36, n. 6-9, p. 593-596, 1995.

VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. v. 41, n. 1-3, p. 53-71, 1998.

WANG, D., et al. Photochemical Preparation of Anatase Titania Supported Gold Catalyst for Ethanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Catal Lett.** v.148, p. 11–22, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10562-017-2192-4>.

WANG, J., et al. Structure and catalytic performance of alumina-supported copper–cobalt catalysts for carbon monoxide hydrogenation. **Journal of Catalysis**. v. 286, p. 51–61, 2012.

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

WANG, L., et al. Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol over Cobalt Catalysts. **Angew. Chem.** v. 57, p. 6104-6108, 2018.

WANG, M., et al. Unraveling the tunable selectivity on cobalt oxide and metallic cobalt sites for CO₂ hydrogenation. **Chemical Engineering Journal**. v. 446, p. 137217, 2022.

WEI, Y., et al. Synthesis of Cu–Co Catalysts for Methanol Decomposition to Hydrogen Production via Deposition–Precipitation with Urea Method. **Catalysis Letters**. v. 149, p. 2671–2682, 2019.

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

XU, D., et al. Advances in higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Chem.** 7, 849–881, 2021.

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

ZHANG, F., et al. Improved methanol synthesis performance of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst by controlling its precursor structure. **Green Energy & Environment**. v. 7, p. 772-781, 2022.

ZHANG, G., et al. Ga-Promoted CuCo-Based Catalysts for Efficient CO₂ Hydrogenation to Ethanol: The Key Synergistic Role of Cu-CoGaO_x Interfacial Sites. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. v. 14, p. 35569–35580, 2022.

ZHANG, H., et al. Highly Selective Synthesis of Ethanol via CO₂ Hydrogenation over CoMoC_x Catalysts. **European Chemical Societies Publishing**. v. 13, p. 3333-3339, 2021.

ZHANG, S., et al. Direct CO₂ hydrogenation to ethanol over supported Co₂C catalysts: Studies on support effects and mechanism. **Journal of Catalysis**. v. 382, p. 86–96, 2020.

ZHENYA, Y., et al. Hydrogenation of carbon dioxide to light olefins over non-supported iron catalyst. **Chin. J. Catal.** v. 34, n. 5, 2013.