

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

Mariana Tiemi Iwasaki

Confinamento de nanopartículas de ZrO_2 e Cu em nanotubos de carbono para hidrogenação de CO_2 em metanol

São Carlos – SP

2024

Mariana Tiemi Iwasaki

Confinamento de nanopartículas de ZrO_2 e Cu em nanotubos de carbono para hidrogenação de CO_2 em metanol

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

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno

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

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Mariana Tiemi Iwasaki, realizada em 29/05/2024.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Jose Maria Correa Bueno (UFSCar)

Prof. Dr. Tereza da Silva Martins (UNIFESP)

Profa. Dra. Adriana Maria da Silva (INMETRO)

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos (UFSCar)

Prof. Dr. Davi Domingos Petrolini (UFSCar)

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito a todos que contribuíram para a realização deste trabalho:

Ao meu orientador o professor Dr. José Maria Corrêa Bueno por ter me aceito como orientanda e por toda a orientação e apoio fornecido durante a elaboração desta pesquisa.

Ao professor Dr. João Batista Oliveira dos Santos por toda a orientação, apoio, ajuda e acompanhamento nos experimentos no laboratório e pesquisa.

Aos meus colegas do laboratório: Thiago de Melo Augusto e Breno Freitas Ferreira por terem me ensinado a operar a linha de alta pressão. Ao Henrique Carvalhais Milanezi pelas análises de fisissorção de N₂ e DRX realizadas no CPqMAE e pela ajuda nas atividades do laboratório. Ao João Pedro Bueno de Oliveira pela ajuda no tratamento dos CNTs, síntese dos catalisadores, análises termogravimétricas, TPR-H₂ e MET e atividades do laboratório. Ao João Lucas Marques Barros e Arnaldo Agostinho Simionato pela ajuda e apoio na realização dos testes catalíticos na linha de alta pressão. A Yasmin Oliveira Carvalho por revezarmos na utilização da linha de alta pressão e ajuda nas atividades do laboratório

Ao técnico de laboratório Rômulo Cardoso pelas análises termogravimétricas e pela ajuda em algumas atividades do laboratório, os técnicos da oficina mecânica Samuel Donizetti Ferro e Luan Augusto de Souza Carreira pela ajuda com os reatores da linha de alta pressão.

A minha família e ao meu namorado Michel por terem me apoiado na decisão de fazer o doutorado na UFSCar em São Carlos e por todo apoio emocional durante esse período.

A CAPES pois, “o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001” (CAPES, 2018, Portaria n° 206), a FAPESP pelo apoio financeiro no projeto temático 2018/01258-5, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (PPGEQ/UFSCar), ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar (LCE), Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia da UFSCar (CPqMAE) e a Central de Análises Químicas Instrumentais – CAQI do Instituto de Química de São Carlos pelas análises técnicas de caracterização dos catalisadores.

RESUMO

A reação de hidrogenação do CO₂ é uma reação promissora, pois possibilita reduzir o CO₂ da atmosfera e utilizar o H₂ de fontes renováveis para produzir produtos químicos úteis para a sociedade. Contudo é necessário o desenvolvimento de catalisadores ativos, estáveis e seletivos ao produto desejado. Por isso, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores de cobre e zircônia suportados em nanotubos de carbono (CNT) e verificado a sua atividade catalítica na reação de hidrogenação do CO₂ a metanol. Os catalisadores com CNT foram preparados por impregnação incipiente e caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia RAMAN, difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), redução a temperatura programada em hidrogênio (TPR-H₂) e fisissorção do N₂. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo com redução do catalisador a 1 bar e 300°C em H₂ por 1 hora, seguido da reação de hidrogenação do CO₂ a 30 bar e 250°C com uma mistura de 3H₂:1CO₂ por 10 horas. Por meio das imagens de MET, foi possível observar as partículas dos óxidos metálicos de CuO e/ou ZrO₂ de tamanho de 1-10 nm dispersas dentro dos CNTs. Nos testes catalíticos, o catalisador de 10Cu/CNT apresentou uma baixa conversão do CO₂ (~5%), e elevada seletividade ao CO (~70%), indicando que o metanol é produzido pela rota da reação de deslocamento reversível de água-gás e hidrogenação do CO. Os catalisadores de Cu/Zr, Cu/Zr/CNT e Zr/Cu/CNT são mais seletivos ao metanol (~85%), indicando que a ZrO₂ e a interface Cu-O-Zr são sítios ativos importantes para a produção do metanol. Os catalisadores de Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT e Cu/Zr apresentaram um período de instabilidade na seletividade do metanol de 4 h, que se trata de um estado transiente, em que está ocorrendo uma alteração estrutural no catalisador durante a reação à 30 bar e 250°C, que os torna mais seletivos a metanol. O catalisador Zr/Cu/CNT pode ser reutilizado, mas demora em torno de 6 h para estabilizar a seletividade do metanol. No teste catalítico de estabilidade, o catalisador Zr/Cu/CNT se manteve estável durante as 54,5 h de reação, finalizando a reação com conversão do CO₂ de 30% e seletividade do metanol de 89%. Portanto, o catalisador de Zr/Cu/CNT é ativo, estável e seletivo a metanol.

Palavras chaves: Hidrogenação do CO₂, metanol, CNT, cobre, zircônia.

ABSTRACT

The CO₂ hydrogenation reaction is a promising reaction because it enables the reduction of CO₂ in the atmosphere and the utilization of H₂ from renewable sources to produce useful chemical products for society. However, it is necessary to develop catalysts that are active, stable and selective to the desired product. Therefore, in this work, copper and zirconia catalysts supported on carbon nanotubes (CNT) were developed and their catalytic activity in the CO₂ hydrogenation reaction to methanol was verified. The CNT catalysts were prepared by incipient impregnation and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), RAMAN spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray analysis (EDX), temperature programmed reduction in hydrogen (H₂-TPR) and N₂ physisorption. Catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor, with catalyst reduction at 1 bar and 300°C in H₂ for 1 hour, followed by the CO₂ hydrogenation reaction at 30 bar and 250°C with a mixture of 3H₂:1CO₂ for 10 hours. TEM images showed metallic oxide particles of CuO and/or ZrO₂ with size 1-10 nm dispersed inside the CNTs. In the catalytic tests, the 10Cu/CNT catalyst showed low CO₂ conversion (~5%) and high CO selectivity (~70%), indicating that methanol is produced by the reverse water gas shift reaction and CO hydrogenation pathway. The Cu/Zr, Cu/Zr/CNT and Zr/Cu/CNT catalysts are highly selective to methanol (~85%), indicating that ZrO₂ and the Cu-O-Zr interface are important active sites for methanol production. The Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT and Cu/Zr catalysts showed a period of instability in methanol selectivity of 4 h, corresponding to a transient state in which a structural change is occurring in the catalyst during the reaction at 30 bar and 250°C, that makes them more selective to methanol. The Zr/Cu/CNT catalyst can be reused, but it takes around 6 hours to stabilize the methanol selectivity. In the catalytic stability test, the Zr/Cu/CNT catalyst remained stable during the 54.5 h reaction, ending the reaction with a CO₂ conversion of 30% and methanol selectivity of 89%. Therefore, the Zr/Cu/CNT catalyst is active, stable and methanol selective.

Keywords: CO₂ hydrogenation, methanol, CNT, copper, zirconia.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Simulação da conversão do CO ₂ e seletividade do metanol (CH ₃ OH) e monóxido de carbono (CO) de equilíbrio da reação de hidrogenação de CO ₂ variando a pressão e temperatura com razão molar de H ₂ :CO ₂ de 3:1 em um reator de Gibbs. Simulação realizada no software COCO Simulator com base no artigo de Zhong <i>et al.</i> (2020).....	15
Figura 2 - Estruturas cristalinas da ZrO ₂ . Zr: verde e O: vermelho.....	17
Figura 3 - Estrutura dos nanotubos de carbono (CNT): (a) parede única (SWCNT), (b) parede dupla (DWCNT) e (c) paredes múltiplas (MWCNT).	20
Figura 4 - Esquema da reação de hidrogenação do CO _{2(g)} a CH ₃ OH _(g) pelas rotas RWGS + CO Hydro e Formiato. (*X) indica as espécies adsorvidas.	22
Figura 5 - Diagrama de energia para a hidrogenação de CO _{2(g)} a CH ₃ OH _(g) no catalisador Zr ₃ O ₆ H ₆ /Cu(111) através das vias RWGS + CO-Hydro (Carboxila, preto) e Formiato (azul). “TS” corresponde ao estado de transição e as estruturas do Zr ₃ O ₆ H ₆ /Cu(111), onde os átomos de Cu: Laranja, Zr: azul claro, O: vermelho, H: branco e C: cinza.	24
Figura 6 - Equipamento para impregnação incipiente.....	26
Figura 7 - a) Linha de alta pressão FlowCAT da empresa HEL acoplado ao cromatógrafo gasoso da Agilent. b) Reator de aço inoxidável na linha de alta pressão.	31
Figura 8 - Esquema da linha de alta pressão. TM: Temperatura da manta, TR: Temperatura do reator, P: manômetro.	31
Figura 9 - a) Gráficos da perda de massa dos CNTs tratados em HNO ₃ e sem tratar e analisados em atmosfera de N ₂ ou ar sintético, b) gráficos normalizados das análises térmica diferencial (DTA) dos CNTs tratados em HNO ₃ e sem tratar e analisados em atmosfera de N ₂ ou ar sintético, c) gráficos da perda de massa do CNT e dos catalisadores calcinados de Zr/CNT, 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT analisados em atmosfera de ar sintético, d) gráficos normalizados das análises térmica diferencial (DTA) do CNT e dos catalisadores calcinados de Zr/CNT, 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT analisados em atmosfera de ar sintético.....	33
Figura 10 - Espectros dos CNTs sem tratar, tratado com HNO ₃ e os espectros dos catalisadores antes e após a reação de hidrogenação do CO ₂	36

Figura 11 - Difratogramas dos catalisadores e os padrões de difração das fases cristalinas da ZrO ₂ tetragonal e monoclinica, do CuO e cobre metálico (Cu ⁰).	38
Figura 12 - Imagens de MET, EDS e histograma do diâmetro das partículas dentro do CNT.....	41
Figura 13 - Continuação das Imagens de MET, EDS e histograma do diâmetro das partículas dentro do CNT. Para as distribuições dos diâmetros das partículas foram contadas aproximadamente 300 a 400 partículas.....	42
Figura 14 - Perfis de temperatura programada de redução em H ₂ dos catalisadores.....	44
Figura 15 - a) Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ dos catalisadores com CNT tratado, b) distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores com os óxidos metálicos dentro dos CNTs.	47
Figura 16 - Teste catalítico com diferentes catalisadores a 30 bar e 250°C, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	49
Figura 17 - Teste catalítico variando a pressão da reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	54
Figura 18 - Teste catalítico variando a temperatura da reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 30 bar, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	56
Figura 19 - Teste catalítico variando a vazão de entrada da mistura H ₂ /CO ₂ na reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 30 bar e 250°C, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	58
Figura 20 - Teste catalítico variando a temperatura de redução no catalisador Zr/Cu/CNT e reação a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	60
Figura 21 - Teste catalítico reutilizando catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO ₂ ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH ₄ ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH ₄	63
Figura 22 - Teste catalítico de estabilidade do catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO ₂ ; b) Seletividade; c) Rendimento.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes e gases utilizados nos experimentos	25
Tabela 2: Fatores de resposta térmica (RT) para cada componente obtido no CG.....	32
Tabela 3: Dados de perda de massa e massa residual do TGA a 800°C, dados do FRX da composição dos óxidos metálicos e a porcentagem de massa aparente de cada componente metálico nos catalisadores com CNT.	35
Tabela 4: Tamanho de cristalito do CuO, ZrO ₂ e Cu ⁰ dos catalisadores.....	40
Tabela 5: Dispersão aparente do cobre metálico no suporte (ZrO ₂ ou CNT).....	45
Tabela 6: Dados da análise de fisissorção de N ₂ dos catalisadores CNT, Zr/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT.....	48

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Hidrogenação catalítica do CO ₂	14
2.2 Metanol (CH ₃ OH).....	14
2.3 Catalisadores da reação de hidrogenação do CO ₂ para produção de metanol.....	16
2.4 Nanotubos de carbono (CNT).....	19
2.5 Rotas da reação de hidrogenação de CO ₂ para produção de metanol.....	21
3. OBJETIVOS	24
3.1 Objetivos específicos	24
4. METODOLOGIA	25
4.1 Materiais.....	25
4.2 Preparação dos catalisadores	25
4.2.1 Tratamento dos nanotubos de carbono (CNTs)	25
4.2.2 Síntese dos catalisadores metálicos com os nanotubos de carbono como suporte.....	25
4.2.3 Síntese dos catalisadores com cobre e zircônia nos nanotubos de carbono.....	26
4.2.4 Síntese do catalisador de Cu/ZrO ₂	27
4.3 Caracterizações.....	27
4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)	27
4.3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)	27
4.3.3 Espectroscopia RAMAN.....	28
4.3.4 Análise de Temperatura Programada de Redução em H ₂ (TPR-H ₂).....	28
4.3.5 Difratometria de raios X (DRX)	29
4.3.6 Fisissorção de N ₂	29

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS)	29
4.4 Testes Catalíticos	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1 Caracterizações	33
5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX).....	33
5.1.2 Espectroscopia RAMAN	36
5.1.3 Difratometria de raios X (DRX)	37
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétons (EDS)	40
5.1.5 Análise de Temperatura Programada de Redução em H ₂ (TPR-H ₂).....	44
5.1.6 Fisissorção de N ₂	46
5.2 Testes catalíticos	48
5.2.1 Teste catalítico com diferentes catalisadores	48
5.2.2 Teste catalítico variando a pressão da reação	53
5.2.3 Teste catalítico variando a temperatura da reação	55
5.2.4 Teste catalítico variando a vazão de entrada da mistura de H ₂ /CO ₂	57
5.2.5 Teste catalítico variando a temperatura de redução do catalisador	59
5.2.6 Teste catalítico reutilizando o catalisador	62
5.2.7 Teste catalítico de estabilidade do catalisador	65
6. CONCLUSÃO	66
7. TRABALHOS FUTUROS.....	67
8. APOIO FINANCEIRO	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com o acúmulo de CO₂ na atmosfera, que é um dos principais gases do efeito estufa e que influencia o aquecimento global. Está atraindo pesquisas para a área de captura, armazenamento e utilização do carbono. A reação de hidrogenação do CO₂ é uma reação promissora para contribuir com a redução do CO₂ na atmosfera, utilizando o CO₂ capturado para produzir produtos químicos para a indústria e combustíveis, como por exemplo, o monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH), hidrocarbonetos (C_xH_y), entre outros (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Contudo, o desenvolvimento de um catalisador com elevada seletividade e rendimento do produto desejado, que seja quimicamente e termicamente estável é o objetivo de todas as reações catalíticas.

O metanol (CH₃OH), que é um dos produtos da hidrogenação catalítica do CO₂, é um álcool metílico, incolor, inflamável e tóxico, mas possui várias aplicações, como combustível, solvente (tintas e vernizes) e matéria-prima na indústria química (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Atualmente, uma aplicação do metanol que tem se destacado é a sua utilização como combustível marítimo de navios, pois o transporte marítimo é responsável por aproximadamente 3% das emissões globais de gases do efeito estufa (Methanol Institute, [s.d.]; Methanex, [s.d.]). Por isso, a busca por combustíveis navais com baixas emissões de poluentes, possibilitou a aplicação de uma mistura de 55-72% de metanol, 25-40% de água e 3-5% de diesel como combustível marítimo, e foi possível reduzir as emissões de SO_x e materiais particulados em 95% e NO_x até 80% em comparação com os combustíveis marítimos convencionais (óleo combustível pesado e gasóleo marítimo) (Methanex, [s.d.]; Methanol Institute, [s.d.]). De acordo com o National Energy Technology Laboratory, [s.d.] e Alvarado (2016), 55-65% da produção de global de metanol provem do gás natural e 30-35% do carvão e em 2021, a produção mundial de metanol foi de 107 milhões de toneladas métricas. Apesar do Brasil consumir em torno de 1,4 milhão de toneladas de metanol (dado de 2018), desde de 2016 o Brasil não produz mais metanol (Empresa de Pesquisa Energética, 2019).

Atualmente, o metanol pode ser classificado de acordo com a sua fonte de matéria-prima, como o "Brown methanol", que é produzido pelo carvão e possui elevada emissão de CO₂; o "grey methanol", que é produzido por gás natural (fonte não renovável); o "blue methanol", que utiliza o CO₂ do processo de captura e

armazenamento de carbono (CCUS); o “e-methanol” ou metanol verde, que é produzido pelo hidrogênio verde (proveniente de fontes renováveis) e do CO₂ capturado de fontes renováveis (proveniente da bioenergia com captura e armazenamento do carbono ou captura direta do CO₂ do ar); o “bio-methanol”, que provem do gás natural renovável (proveniente de aterros sanitários e estações de tratamento de esgoto) ou produzido por biomassa (resíduos florestais e agrícolas) (Methanex, [s.d.]; Methanol Institute, [s.d.]). Contudo, a busca pela produção de metanol verde (metanol renovável ou bio-metanol), que seja economicamente viável em escala industrial, ainda está sendo desenvolvida. Simultaneamente, as pesquisas de metanol verde, também estão sendo desenvolvidas pesquisas de catalisadores seletivos e estáveis e melhores condições de reação. Por isso, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um catalisador de cobre e zircônia suportado em nanotubos de carbono (CNT) e o estudo das condições de reação da hidrogenação do CO₂, que apresente elevada atividade catalítica e seletividade ao metanol.

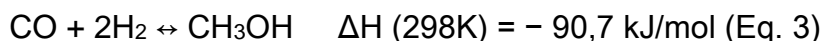
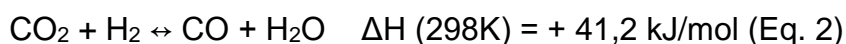
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hidrogenação catalítica do CO₂

A hidrogenação catalítica do dióxido de carbono (CO₂) é uma das reações mais utilizadas para captura e utilização de carbono (CCU), pois apresenta um grande potencial para reduzir uma elevada quantidade de CO₂, que é um dos principais gases do efeito estufa, que provoca o aquecimento global (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Além disso, é uma reação que pode converter o CO₂ em uma variedade de produtos úteis, como por exemplo, metanol (CH₃OH), monóxido de carbono (CO), dimetil éter (CH₃OCH₃), hidrocarbonetos (C_xH_y) dependendo das condições da reação e catalisadores (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Contudo, os principais desafios em escala industrial são as fontes de H₂ e a falta de seletividade de hidrocarbonetos específicos. Se fosse possível utilizar o H₂ renovável produzido pela eletrólise da H₂O e a energia proveniente de fontes renováveis como solar ou eólica, a hidrogenação catalítica do CO₂ seria um processo sustentável e “environmentally friendly” (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021).

2.2 Metanol (CH₃OH)

O metanol pode ser sintetizado diretamente a partir do CO₂ (Eq. 1) ou indiretamente a partir do gás de síntese gerado na reação de deslocamento reversível de água-gás/ reação reversa da shift (RWGS – “reverse water gas shift reaction”) (Eq. 2) e sua posterior hidrogenação (Eq. 3) (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).



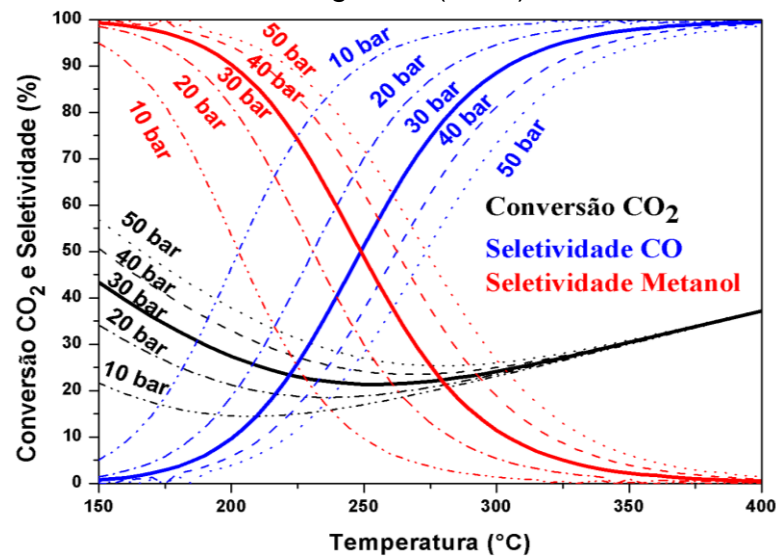
As condições mais aplicadas para produção do metanol pela hidrogenação catalítica do CO₂ são temperaturas entre 200°C a 300°C, pressão ≥ 30 bar e proporção molar CO₂:H₂ de 1:3 (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Na indústria, a hidrogenação do CO₂ a metanol é produzido pelo catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ a 220-300°C e 50-100 bar com conversão do CO₂ de 15-25% (Kattel *et al.*, 2016).

Os fatores que influenciam na seletividade do metanol são o tipo de catalisador, as condições de operação (razão H_2/CO_2 , velocidade espacial, pressão e temperatura) e o tipo de reator, que precisa ter um sistema para a remoção do calor gerado na reação (Atspha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Contudo, a reação de hidrogenação do CO_2 a metanol ou CO é limitada pelo equilíbrio químico (Figura 1), seguindo os Princípios de Le Chatelier (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019; Zhong *et al.*, 2020).

Se aumentar a temperatura da reação ($T > 270^\circ C$), aumenta a conversão do CO_2 e favorece a seletividade do CO , pois desloca o equilíbrio da reação para a reação endotérmica (CO), que absorve calor, e conseqüentemente diminui a seletividade do metanol (reação exotérmica – libera calor) (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019; Zhong *et al.*, 2020)

Se aumentar a pressão ou a razão molar de H_2/CO_2 na alimentação, aumenta a conversão do CO_2 e a seletividade do metanol, pois desloca o equilíbrio da reação para a formação dos produtos (metanol), que possui menor quantidade de mols (Eq.1) (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019; Zhong *et al.*, 2020).

Figura 1 - Simulação da conversão do CO_2 e seletividade do metanol (CH_3OH) e monóxido de carbono (CO) de equilíbrio da reação de hidrogenação de CO_2 variando a pressão e temperatura com razão molar de $H_2:CO_2$ de 3:1 em um reator de Gibbs. Simulação realizada no software COCO Simulator com base no artigo de Zhong *et al.* (2020).



Fonte: Própria.

2.3 Catalisadores da reação de hidrogenação do CO₂ para produção de metanol

A escolha dos catalisadores para a hidrogenação do CO₂ na produção de metanol é muito importante, pois influencia na conversão do CO₂ a metanol. O catalisador mais utilizado para esta reação é o catalisador a base de cobre (Cu), devido ao seu baixo custo comercial e por apresentar uma conversão do CO₂ que varia entre 2 a 20% e elevada seletividade do CH₃OH até 90% (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Mas também pode-se utilizar os catalisadores a base de metais nobres como o paládio (Pd) e o índio (In), que apresentam elevada resistência térmica, são resistentes a sinterização, facilita a separação do H₂ nos sítios ativos (adsorção e dissociação do H₂), porém possuem um elevado custo comercial e são mais seletivos a pressões acima de 50 bar (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

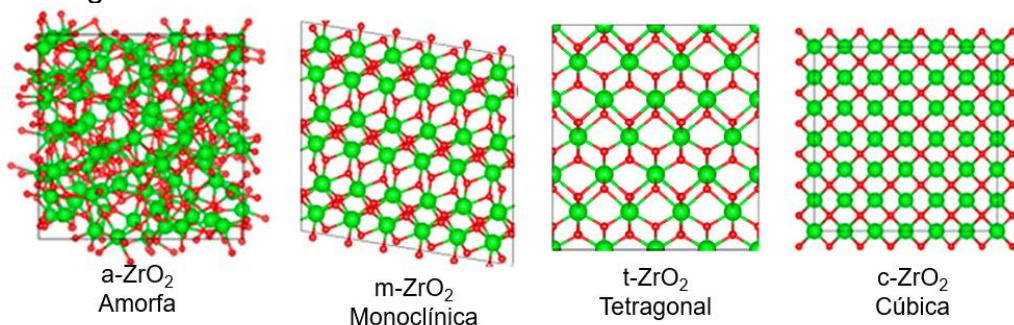
O suporte do catalisador também desempenha um papel importante na reação, pois quanto maior a área superficial do suporte, melhor a dispersão e redutibilidade da fase ativa (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Além disso, o suporte precisa apresentar estabilidade morfológica, elevada resistência mecânica, vacâncias de oxigênio para promover a adsorção do oxigênio do CO₂ e sítios ativos para adsorver e dissociar o H₂ para promover a seletividade do metanol, interação metal-suporte para estabilizar e facilitar a hidrogenação dos intermediários da reação na sua interface (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). A escolha de suportes hidrofóbicos, também, evita que a superfície do catalisador adsorva água produzida durante a reação, que pode fornecer um átomo de oxigênio aos sítios vazios, competindo e inibindo a adsorção de CO₂ (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

O catalisador a base de cobre pode ser utilizado com diferentes suportes, que apresentam maior capacidade de conversão de CO₂ na seguinte ordem: ZnO > Fe₂O₃ > SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂ e a seletividade do metanol também varia de acordo com o suporte: Al₂O₃ > ZnO > TiO₂ > ZrO₂ > Fe₂O₃ > SiO₂ (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

A Zircônia (ZrO₂) aplicada como suporte ou promotor do catalisador a base de cobre, contribui com elevada estabilidade térmica, comportamento hidrofóbico e auxilia na dispersão das partículas de cobre na sua superfície, evitando a sinterização

e desativação do catalisador (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). Além disso, a ZrO_2 possui sítios ativos na sua superfície, como os sítios básicos fracos (Zr-OH), os sítios básicos moderados (par ácido-básico Zr^{4+}/O^{2-}), os sítios básicos fortes (sítios coordenados não saturados, íons O^{2-}) e as vacâncias de oxigênio, que podem adsorver e estabilizar o CO_2 e intermediários da reação de hidrogenação do CO_2 a metanol (Gao *et al.*, 2013; Sato *et al.*, 2013; Witoon *et al.*, 2016). Além disso, as estruturas cristalinas da ZrO_2 (Figura 2) também influenciam na conversão do CO_2 e seletividade do metanol, pois podem apresentar mais vacâncias de oxigênio ou quantidades diferentes de sítios básicos e interação metal-suporte mais forte dispersando melhor as partículas metálicas (Saeidi *et al.*, 2021; Sato *et al.*, 2013; Witoon *et al.*, 2016). De acordo com Joutsuka e Tada (2023), a adsorção do CO_2 na ZrO_2 amorfa é mais heterogênea e fraca ($E_{ads} = -0,82$ eV), que na ZrO_2 monoclinica ($E_{ads} = -1,03$ eV) e tetragonal ($E_{ads} = -2,30$ eV), devido a ZrO_2 amorfa apresentar ligações Zr-O mais fortes, que impedem a adsorção do CO_2 . Conforme Saeidi *et al.* (2021), a m- ZrO_2 apresenta maior concentração de grupos Zr-OH, sítios ácidos de Lewis (Zr^{4+}) e sítios básicos fortes de Lewis (íons O^{2-}), que estabiliza os intermediários da reação ($*HCOO$ e $*CH_3O$). Porém, ao aumentar a concentração de t- ZrO_2 , a presença de vacâncias de oxigênio, estabiliza tanto a t- ZrO_2 metaestável em menores temperaturas ($\sim 300^\circ C$), como os íons Cu^+ (Saeidi *et al.* 2021).

Figura 2 - Estruturas cristalinas da ZrO_2 . Zr: verde e O: vermelho.



Fonte: (Joutsuka; Tada, 2023). Adaptado com permissão da referência: Joutsuka e Tada, 2023. Copyright 2024, American Chemical Society.

Contudo, os catalisadores perdem a sua atividade catalítica ao longo da reação. As causas para a desativação dos catalisadores são:

- Sinterização das partículas da fase ativa metálica, ou seja, ocorre o aumento do tamanho ou aglomeração das partículas do metal, reduzindo a área superficial ativa

do catalisador e dificultando a transferência de massa de reagentes e produtos (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

- Deposição de subprodutos, como por exemplo, a deposição da água, que muda a morfologia do catalisador e envenena os sítios ativos do catalisador (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

- Formação de coque, apesar de ser incomum para catalisadores à base de cobre, pois o efeito do cobre na quebra da ligação C–O e formação da ligação C–C é desprezível. Portanto, a deposição de carbono a partir de hidrocarbonetos não é grave para o catalisador a base de cobre (Atsbha *et al.*, 2021; Saeidi *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

Witton *et al.* (2016), preparou catalisadores de Cu/ZrO₂ com diferentes fases cristalinas da ZrO₂, a amorfa (a-ZrO₂), a tetragonal (t-ZrO₂) e a monoclinica (m-ZrO₂) e aplicou na hidrogenação do CO₂ a metanol a 30 bar e 220-280°C. Observou que a área superficial do cobre segue a seguinte ordem: Cu/a-ZrO₂ (7,83 m²/g_{Cu}) > Cu/t-ZrO₂ (3,71 m²/g_{Cu}) > Cu/m-ZrO₂ (2,19 m²/g_{Cu}) e a interação do cobre com a ZrO₂, segue a mesma ordem Cu/a-ZrO₂ > Cu/t-ZrO₂ > Cu/m-ZrO₂. Isso, indica que a-ZrO₂ apresenta melhor dispersão e interação com o cobre, que facilita o “spillover” do H* atômico dissociado no cobre para a ZrO₂, corroborando com o resultado do teste catalítico em que o Cu/a-ZrO₂ apresentou a maior conversão do CO₂ em todas as temperaturas analisadas (Conv. CO₂(máxima) =12% a 280°C). Contudo, o Cu/t-ZrO₂ apresentou melhor seletividade ao metanol (S-CH₃OH(máxima)= 76% a 240°C), devido à forte interação Cu-ZrO₂ e uma alta concentração superficial de hidrogênio atômico, pois apresentou a maior razão de H₂/CO₂ na superfície do catalisador: Cu/t-ZrO₂ (4,65) > Cu/a-ZrO₂ (3,65) > Cu/m-ZrO₂ (0,28). O teste de estabilidade de 48 h de reação a 30 bar e 260°C, demonstrou que a maior estabilidade dos catalisadores Cu/a-ZrO₂ e Cu/t-ZrO₂ pode ser atribuída à maior dispersão do cobre no suporte ZrO₂ e à forte interação metal-suporte, que pode impedir a sinterização das partículas de cobre.

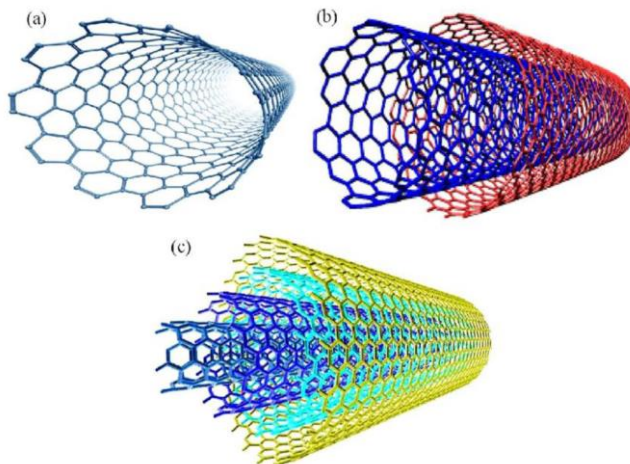
Marcos *et al.* (2023), sintetizou catalisadores de Cu/a-ZrO₂ com diferentes concentrações de Cu 10-45% em massa, pelo método assistido por surfactante, seguido de refluxo. Os catalisadores foram aplicados no teste catalítico da hidrogenação do CO₂ a metanol a 30 bar e 200-300°C. O catalisador 10Cu/ZrO₂ com menor teor de Cu, apresentou a maior taxa de conversão do CO₂ (~20% a 300°C) e melhor rendimento do metanol a 270°C (130 g_{metanol}/h.kg_{cat}), devido as suas

propriedades físico-químicas, maior área superficial do catalisador (441 m²/g) e de Cu⁰ (15,3 m²/g_{Cu}), menor tamanho de partículas 2,6 nm, maior dispersão do Cu (8%) e maior quantidade de sítios básicos (73%). O catalisador com maior concentração de Cu, 45Cu/ZrO₂, apresentou menor adsorção de CO₂ (57% sítio básico) e maior tamanho de partículas (6,7 nm). Portanto, a concentração de cobre no catalisador influencia na concentração de sítios básicos na superfície da ZrO₂ para adsorver o CO₂.

2.4 Nanotubos de carbono (CNT)

Os nanotubos de carbono como suporte são muito promissores para a reação de hidrogenação do CO₂ para produção do metanol, devido as suas propriedades físico-químicas. O nanotubo de carbono (CNT) é uma das formas alotrópicas do carbono, formado pelo grafeno enrolado em formato de tubo com diferentes diâmetros de 1-100 nm (Toma, 2016). O diâmetro interno dos CNTs pode variar de 5–100 nm e a sua área superficial de 50–500 m²/g, que pode influenciar na dispersão e tamanho das partículas dos óxidos metálicos depositados nos CNTs (Esteves; Oliveira; Passos, 2018). Os nanotubos de carbono podem apresentar uma estrutura de parede única (SWCNT), parede dupla (DWCNT) ou paredes múltiplas (MWCNT) conforme a Figura 3 (Aqel *et al.*, 2012; Ferrier; Honeychurch, 2021). Os CNT apresentam condutividade elétrica de 10⁷-10⁹ A/cm² superior ao cobre que funde a 10⁶ A/cm², elevada estabilidade térmica resistindo até 2800°C sob vácuo e até 500°C em ar e condutividade térmica > 3000 W/m.K (Toma, 2016). Para impregnar as partículas dos óxidos metálicos nos CNTs é preciso aplicar um tratamento com HNO₃ concentrado para purificar e funcionalizar os CNTs, pois estes podem apresentar carbono amorfo, impurezas e pontas fechadas, que poderiam facilitar a aglomeração das partículas dos óxidos metálicos nas pontas dos CNTs e impedir a passagens dos reagentes gasosos (Fellenberg *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015). Além disso, os CNTs precisam ser funcionalizados para interagirem com as partículas dos óxidos metálicos e reagentes (Fellenberg *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015).

Figura 3 - Estrutura dos nanotubos de carbono (CNT): (a) parede única (SWCNT), (b) parede dupla (DWCNT) e (c) paredes múltiplas (MWCNT).



Fonte: (Ferrier; Honeychurch, 2021). Reproduzido da referência: "Structure of (a) a single-walled carbon nanotube (SWCNT), (b) a double-walled carbon nanotube (DWCNT), and (c) a multi-walled carbon nanotube (MWCNT)" de Ferrier e Honeychurch, 2021, DOI: 10.3390/bios11120486, licenciado pela CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

Liang e colaboradores (2009) sintetizaram catalisadores de paládio com óxido de zinco suportado em nanotubos de carbono de múltiplas paredes (Pd-ZnO/MWCNTs). Nas condições de reação de 3,0 MPa e 250°C e observaram que os nanotubos de carbono (CNTs) desempenharam papéis duplos como um suporte do catalisador e um promotor. Os CNTs adsorveram reversivelmente uma maior quantidade de H^{*}, gerando um microambiente com maior concentração de [H^{*}] na superfície ativa do catalisador, aumentando a taxa de reação de hidrogenação da superfície. Portanto, os CNTs como suporte do catalisador resultaram em um aumento da concentração de espécies Pd⁰ ativas, que formam uma liga PdZn, associada à geração de metanol, na superfície do catalisador. Também observaram que a conversão do CO₂ (6,30%) nos CNTs do tipo espinha de peixe (h-type CNT) foi maior que no CNT do tipo paralelo (5,86%), no carbono ativado (4,19%) e Al₂O₃ (3,57%), devido ao h-type CNT possuir uma superfície ativa com melhor dispersão das partículas metálicas de Pd (13,6 % PdZn/CNTs (h-type); 10,4% PdZn/CNTs (p-type)). Portanto, apresentou maior capacidade de adsorção de H₂ pelos testes de dessorção programada por temperatura em H₂ (H₂-TPD) com razão das áreas relativas dos picos de H₂-TPD de 100/81 (PdZn/CNT (tipo h))/(PdZn/CNT (tipo p)) (Liang *et al.*, 2009).

De acordo com Ma *et al.* (2013) é possível depositar a fase ativa do catalisador, ou seja, as partículas do óxido metálico dentro ou fora do CNT. Portanto, os catalisadores de 10% massa Ni/CNT foram preparados pelo método de impregnação

úmida com o precursor metálico solubilizado no etanol, e adicionado nos CNTs com as pontas abertas, dessa forma as partículas do óxido de níquel foram depositadas dentro dos CNTs após a calcinação. Para a deposição das partículas do óxido de níquel fora dos CNTs foi utilizado o dimetil benzeno para preencher os poros dos CNTs. Por meio da microscopia eletrônica de transmissão, verificaram que as partículas de óxido de níquel estavam depositadas dentro ou fora dos CNTs com diâmetro médio de 7 nm e 8 nm, respectivamente. Também, testaram a atividade catalítica do Ni/CNT para a reforma a seco do metano a 750°C e 1 atm e observaram que atividade catalítica do I-Ni/CNTs (dentro CNT) foi maior que O-Ni/CNTs (fora CNT) com conversão do CH₄ de 70% e do CO₂ de 80% (dentro CNT) e do CH₄ 50% e do CO₂ 70% (fora CNT). Dessa forma, atribuíram a melhor atividade catalítica das partículas de níquel dentro dos CNTs, devido ao efeito de confinamento dos CNTs, que dificulta que as partículas dentro dos CNTs aglomerem, pois, o tamanho máximo delas é limitado pelo diâmetro dos CNTs. Este efeito de confinamento facilitou a redução do NiO com H₂ e conseqüentemente melhorou a atividade catalítica e estabilidade do níquel dentro dos CNTs (Ma *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2015), prepararam pelo método de deposição-precipitação catalisadores de 10Cu-40Zr/50CNT (%massa) com CNT funcionalizado com nitrogênio (C-N) e/ou oxigênio (C-OH, C=O, -COOH). Testaram os catalisadores na hidrogenação do CO₂ a metanol a 260°C e 30 bar, o catalisador Cu-Zr/CNT-N (funcionalizado com nitrogênio) apresentou os melhores resultados de conversão do CO₂ (16%) e melhor seletividade do metanol (43,5%). O catalisador Cu-Zr/CNT-O (funcionalizado com oxigênio) apresentou conversão do CO₂ (15%) e seletividade do metanol (40%). De acordo com Wang *et al.* (2015), funcionalizar o catalisador com nitrogênio aumentou a dispersão dos CuO, diminui o tamanho de cristalito do CuO (15 nm), promoveu a redução do CuO em H₂, e por isso, apresentou melhor atividade catalítica.

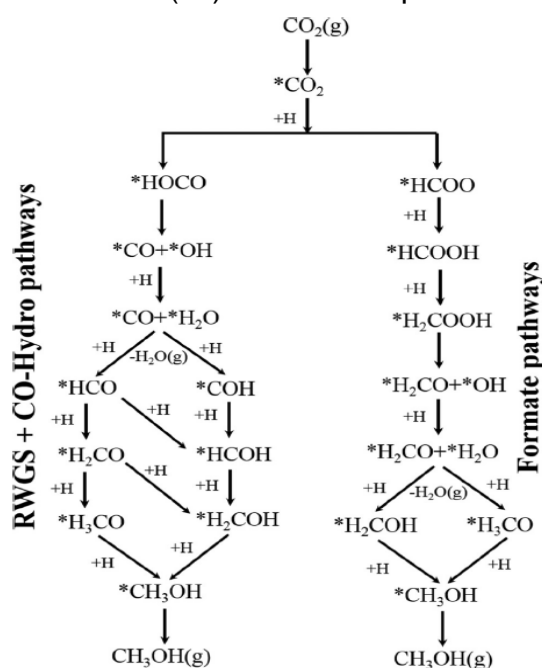
2.5 Rotas da reação de hidrogenação de CO₂ para produção de metanol

Estudos envolvendo a Teoria Funcional da Densidade (DFT) são muito utilizados para explicar o mecanismo da reação de hidrogenação do CO₂ a metanol no catalisador selecionado (Kattel *et al.*, 2016; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021; Zhao *et al.*, 2011). São trabalhos complexos que simulam e modelam a interação dos reagentes e intermediários da reação com a superfície do catalisador, calculando as suas

energias de adsorção para propor o mecanismo e quais as etapas limitantes da reação (Kattel *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011). Para complementar os trabalhos de DFT, geralmente são realizados experimentos “in situ” de espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) para verificar os principais intermediários da reação e relacionar a teoria com experimentos, buscando compreender e correlacionar os sítios ativos do catalisador (estrutura) com a atividade catalítica (Kattel *et al.*, 2016; Marcos *et al.*, 2023; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

Os estudos de DFT para a hidrogenação de CO₂ a metanol aplicados na superfície do Cu (111), sugerem que existem duas rotas principais para o mecanismo desta reação: a rota RWGS + Hidrogenação do CO (CO-Hydro), também conhecida como rota Carboxila (*HOCO), e a rota Formiato (*HCOO), como mostra a Figura 4 (Grabow; Mavrikakis, 2011; Kattel *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011). Essas rotas podem apresentar variações nos intermediários formados, mas isso depende das condições que foram propostas pelos autores, como por exemplo, a influência da água no mecanismo da reação, os sítios ativos como outras superfícies do cobre ou interface do metal-suporte (Grabow; Mavrikakis, 2011; Kattel *et al.*, 2016; Marcos *et al.*, 2023; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011).

Figura 4 - Esquema da reação de hidrogenação do CO_{2(g)} a CH₃OH_(g) pelas rotas RWGS + CO Hydro e Formiato. (*X) indica as espécies adsorvidas.



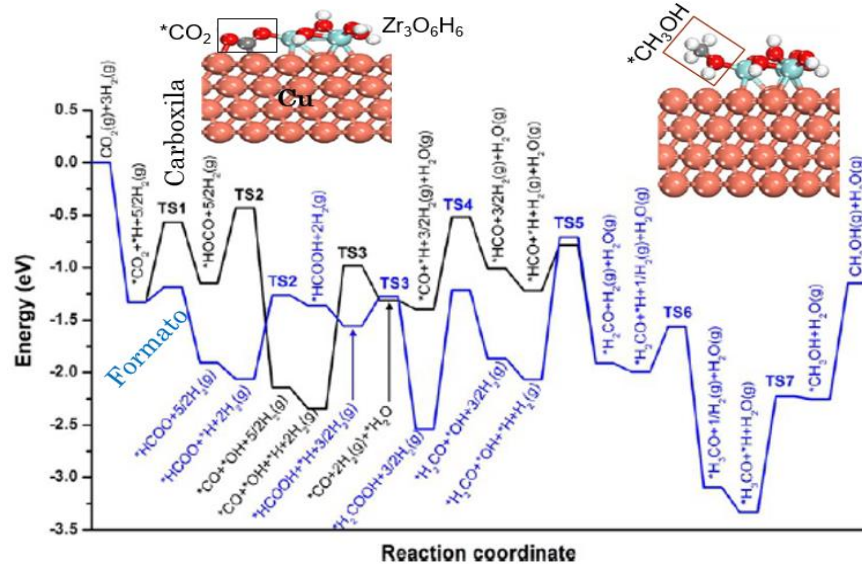
Fonte: (Kattel *et al.*, 2016). Reproduzido com permissão da referência: Kattel *et al.*, 2016. Copyright 2024, American Chemical Society.

De acordo com a rota RWGS + CO-Hydro, a reação RWGS produz o intermediário monóxido de carbono (*CO) via as espécies carboxila (*HOCO), em seguida o *CO (via CO-Hydro) é hidrogenado até a formação do metanol (CH₃OH) (Kattel *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011). A rota do Formiato (*HCOO), que é um intermediário produzido pela hidrogenação do CO₂, sofre hidrogenações seguidas formando outros compostos intermediários, como formaldeído (*H₂CO) e no fim sofrem a clivagem da ligação C-O, e produz o metanol (CH₃OH) (Kattel *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011).

Zhao *et al.* (2011) e Yang *et al.* (2013), estudaram por DFT o efeito da água, que é um subproduto da reação da hidrogenação do CO₂ a metanol no Cu (111). Observaram que a água pode ajudar na rota do RWGS + CO-Hydro (carboxila), mas não auxilia na rota do formiato. Em conjunto com a técnica de espectroscopia de infravermelho observaram que o formiato é uma espécie espectadora na reação de hidrogenação do CO₂ a metanol na superfície do Cu (111).

Kattel *et al.*, (2016), realizou um estudo de DFT na hidrogenação do CO₂ a metanol aplicando um modelo inverso do catalisador de Cu/ZrO₂, ou seja, depositou pequenos aglomerados de Zr₃O₆ na superfície do Cu (111) para analisar a interface metal-suporte, que é um importante sítio ativo para a reação. De acordo com os cálculos de DFT (Figura 5), as ligações do Zr₃O₆H₆/Cu (111) resultam em algumas desvantagens na rota da RWGS, que são a formação de duas etapas de gargalo. Uma delas é a hidrogenação de *OH (E_a = 1,36 eV), que dificulta a produção de H₂O e a outra é a hidrogenação do metóxi (*H₃CO: E_a = 1,11 eV), que diminui o rendimento do CH₃OH. Como as espécies *OH e *H₃CO estão fortemente ligadas (E_{Ligação} = -5 e -4,41 eV, respectivamente) ao seu sítio ativo (-O_{Zr}), dificulta a reação para as próximas etapas. No entanto, cada etapa é seguida por uma dessorção menos energética da H₂O ou CH₃OH (E_{Ligação} = -0,99 e -1,1 eV, respectivamente), que pode continuar a reação sob as condições de reação. Na rota do formiato, a hidrogenação do CO₂ no Zr₃O₆H₆/Cu (111) pode ser dificultada devido ao formiato (*HCOO) ser altamente estável, por isso ao longo do tempo da reação, o formiato pode ocupar os sítios ativos e impedir a produção do CH₃OH. Portanto, a rota RWGS + CO-Hydro (carboxila) no Zr₃O₆H₆/Cu (111) é mais viável para a produção do metanol.

Figura 5 - Diagrama de energia para a hidrogenação de $\text{CO}_2(\text{g})$ a $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ no catalisador $\text{Zr}_3\text{O}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$ através das vias RWGS + CO-Hydro (Carboxila, preto) e Formiato (azul). "TS" corresponde ao estado de transição e as estruturas do $\text{Zr}_3\text{O}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$, onde os átomos de Cu: Laranja, Zr: azul claro, O: vermelho, H: branco e C: cinza.



Fonte: (Kattel *et al.*, 2016). Adaptado com permissão da referência: Kattel *et al.*, 2016. Copyright 2024, American Chemical Society.

3. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é desenvolver catalisadores de cobre e zircônia suportados em nanotubos de carbono, que sejam ativos, estáveis quimicamente e termicamente durante a reação de hidrogenação do CO_2 e seletivos a metanol, que é o produto de interesse desta reação.

3.1 Objetivos específicos

Confinar as nanopartículas de CuO e ZrO_2 nos CNTs, buscando uma melhor atividade catalítica e interação Cu-Zr formando sítios ativos com uma geometria adequada, que promovam a hidrogenação do CO_2 a metanol.

Verificar a influência dos CNTs na estrutura do catalisador, na dispersão dos óxidos metálicos (CuO e ZrO_2) e tamanho das partículas.

Estudar a aplicação do catalisador de CuO e ZrO_2 suportados em CNT na reação de hidrogenação do CO_2 a metanol, buscando as melhores condições da reação para obter maior conversão do CO_2 , seletividade e rendimento do metanol.

Compreender o mecanismo da reação de hidrogenação do CO_2 a metanol e as mudanças no catalisador de CuO e ZrO_2 nos CNTs durante a reação.

4. METODOLOGIA

4.1 Materiais

Os reagentes e gases utilizados nos experimentos encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1: Reagentes e gases utilizados nos experimentos

Reagente/gases	Fórmula	Procedência
Nanotubos de carbono (CNT)	C_x	Cheap tubes Inc.
Nitrato de cobre hemi(pentahidratado) (98%)	$CuN_2O_6 \cdot 2,5H_2O$	Sigma- Aldrich
Nitrato de zircônio hidratado (99%)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Sigma- Aldrich
Álcool etílico absoluto PA (99,8%)	C_2H_5OH	Êxodo Científica
Ácido Nítrico PA (65%)	HNO_3	Labsynth
Dióxido de carbono (99,9%)	CO_2	White Martins
Hélio (99,9%)	He	White Martins
Hidrogênio (99,9%)	H_2	White Martins
Ar sintético	20% O e 80% N_2	White Martins
Mistura Hidrogênio/Dióxido de carbono	$H_2:CO_2$ (3:1) 25% CO_2 e 75% H_2	White Martins

4.2 Preparação dos catalisadores

4.2.1 Tratamento dos nanotubos de carbono (CNTs)

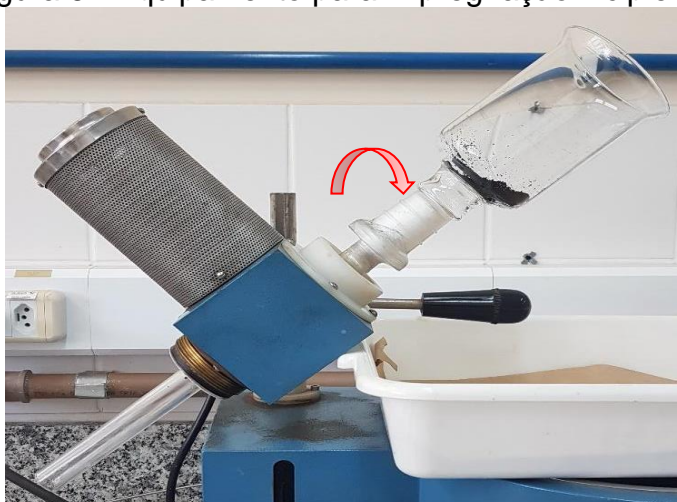
O tratamento com ácido nítrico (HNO_3) dos nanotubos de carbono foi baseado no método descrito por Tessonier *et al.* (2009). Os CNTs (1g - 98% pureza, diâmetro externo de 20-30 nm, diâmetro interno 5-10 nm, Cheap Tubes Inc. USA) foram purificados e funcionalizados com 100 mL de HNO_3 concentrado (68%) em um sistema de refluxo a 110°C sob agitação por 5 horas. Em seguida, foram filtrados a vácuo e lavados com água deionizada até atingir aproximadamente o pH \approx 5-6. Depois, os CNTs tratados foram secos na estufa a 150°C no período noturno.

4.2.2 Síntese dos catalisadores metálicos com os nanotubos de carbono como suporte

Os catalisadores metálicos foram sintetizados pelo método de impregnação incipiente, utilizando um equipamento adaptado para os nanotubos de carbono ficarem rotacionando e serem impregnados com a solução do precursor metálico, como mostra a Figura 6. Esse sistema, que possui um motor de rotação e uma vidraria específica no formato de um copo, que foi esquematizado pelo nosso grupo de pesquisa. O objetivo de utilizar esse sistema de rotação foi para melhorar a dispersão

da solução do precursor metálico nos CNTs, evitando assim, a aglomeração das nanopartículas dos óxidos metálicos durante a calcinação ou teste catalítico. Para a síntese do catalisador de cobre com CNT empregou-se uma composição de 5% ou 10% de teor mássico nominal do cobre metálico em relação a 1g do catalisador. Para a síntese do catalisador de zircônia com CNT utilizou-se uma composição de 20% de teor mássico nominal da zircônia em relação a 1g do catalisador. Os precursores metálicos do cobre e da zircônia utilizados foram o nitrato de cobre hemi(pentahidratado) (98%) e nitrato de zircônio hidratado (99%), respectivamente. Os precursores metálicos foram solubilizados em 4 mL de álcool etílico absoluto (99,8%) no banho ultrassônico por 30 minutos. A solução obtida foi impregnada nos CNTs gota a gota, enquanto os CNTs ficavam rotacionando dentro do copo, seguido da adição gota a gota de 0,5 a 2 mL de água deionizada até obter uma pasta. De acordo com Tessonier *et al.* (2009), a adição de água seria para manter a solução do precursor metálico dentro dos CNTs. A amostra obtida foi seca na estufa a 60°C no período noturno. Calcinação a 350°C em hélio (vazão de 50 mL/min) por 2 horas com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Os catalisadores obtidos foram denominados 5Cu/CNT, 10Cu/CNT e Zr/CNT.

Figura 6 - Equipamento para impregnação incipiente.



Fonte: Própria

4.2.3 Síntese dos catalisadores com cobre e zircônia nos nanotubos de carbono.

A síntese dos catalisadores de Cu/Zr/CNT e Zr/Cu/CNT, alterando a ordem de impregnação dos óxidos metálicos, foi realizada de acordo com o item 4.2.2 com 10% de teor mássico nominal do cobre metálico e 20% de teor mássico nominal da zircônia

em relação a 1g do catalisador. Porém, os precursores do cobre e da zircônia foram adicionados nas amostras de Zr/CNT e Cu/CNT previamente calcinadas, respectivamente. Em seguida as novas amostras foram novamente calcinadas a 350°C em hélio por 2 horas.

4.2.4 Síntese do catalisador de Cu/ZrO₂

O catalisador de Cu/Zr foi sintetizado pelo método de coprecipitação de acordo com experimentos prévios do grupo (Corrêa, 2021) com composição de 10% e 90% em teor mássico nominal do óxido de cobre e da zircônia, respectivamente, para obter 2 g de catalisador. Os precursores do cobre e zircônia foram solubilizados em 100 mL água deionizada sob agitação por 30 min. Em seguida, foi realizada a etapa de coprecipitação com a adição gota a gota da solução de 1M de trietilamina (agente precipitante) na solução dos precursores de cobre e zircônia sob agitação até atingir um pH > 8. O precipitado obtido foi filtrado a vácuo e lavado com água deionizada, e posteriormente foi seco na estufa a 100°C no período noturno. Por último, a amostra foi calcinada na mufla a 500°C por 4 h.

4.3 Caracterizações

4.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas pelo equipamento DTG-60H da Shimadzu. As amostras foram depositadas em um cadinho de Pt e como referência foi utilizado o cadinho vazio. As amostras foram analisadas em atmosfera de N₂ com vazão de 50 mL/min com uma taxa de aquecimento inicial de 10°C/min da temperatura ambiente até 29°C e mantida nesta temperatura por 15 min, posteriormente foi adicionada uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 29°C até 800°C. Também, foi realizada a análise em atmosfera de ar sintético com vazão de 50 mL/min com uma taxa de aquecimento de 10°C/min de 25°C até 800°C.

4.3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)

A análise de espectrometria por fluorescência de Raios X foi realizada pelo equipamento da Shimadzu modelo EDX-720, que utiliza um tubo de raios X com ânodo de Rh, opera na faixa de 5-50 kV e 1-1.000 µA. A análise de FRX quantitativa foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da UFSCar São Carlos para determinar a composição química de CuO e ZrO₂ das amostras.

4.3.3 Espectroscopia RAMAN

A análise de espectroscopia RAMAN foi utilizada para caracterizar a estrutura dos CNTs e catalisadores. Essas análises foram realizadas no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) com a colaboração da pesquisadora Dra. Adriana Maria da Silva. O equipamento utilizado foi um microscópio confocal com o Witec spectrometer (Alpha-300 R), que possibilita a obtenção de espectros de regiões específicas da amostra, por ser uma análise pontual. O laser utilizado foi de 532 nm e os espectros foram coletados com acúmulo de 5, que corresponde ao número de vezes que a amostra foi exposta ao laser, com tempo de exposição de 5s. Os espectros foram analisados utilizando o software Origin para ajustar as curvas dos dados experimentais pelo método da Gaussiana para obter as áreas das bandas D e G características dos CNTs.

4.3.4 Análise de Temperatura Programada de Redução em H₂ (TPR-H₂)

As análises de temperatura programada de redução em H₂ foram realizadas no equipamento da Micromeritics AutoChem II. As amostras foram analisadas na faixa de temperatura de 50°C até 600°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min com vazão de 30 mL/min de 10%H₂/N₂ (White Martins).

A análise de dispersão aparente do cobre metálico no suporte (ZrO₂ ou CNT) foi realizada com base no método descrito por Sagar *et al.* (2006), utilizando o gás de N₂O (2.5 Absorção Atômica da White Martins) para oxidar o cobre metálico e a mistura de 10%H₂/N₂ (White Martins) para reduzir o CuO. Primeiro, foi realizado um pré-tratamento da amostra com N₂ (6.0 da Air Liquide) a 30 mL/min por 30 min com uma rampa de aquecimento de 20°C/min até 200°C. Depois procedeu-se a primeira etapa de redução do CuO com 10%H₂/N₂ a 30 mL/min na faixa de temperatura de 50°C até 300°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Em seguida, o sistema foi resfriado até 45°C com a mistura 10%H₂/N₂. Logo depois, utilizou-se o N₂O com vazão de 30mL/min por 20 min. Posteriormente, foi realizada uma purga do N₂O com N₂ por 30 minutos a 30 mL/min. Por último, a amostra foi novamente reduzida em 10%H₂/N₂ nas mesmas condições da primeira redução. Utilizando software Origin foi integrado as áreas dos picos de cada redução e calculado a dispersão aparente do cobre como sendo duas vezes a área do pico da segunda redução dividido pela área do pico da primeira redução.

4.3.5 Difractometria de raios X (DRX)

A análise por difratometria de raios X foi realizada no difratômetro Rigaku (MiniFlex 600) do Laboratório do CPqMAE da UFSCar. Para obter os difratogramas das amostras foi utilizado como fonte de radiação o Cu K α ($\lambda=0,1542$ nm), operando a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 15 mA, faixa de variação do 2θ de 5° a 80° com passo de 0,02 e rotação de 10 rpm.

O tamanho de cristalitos foi calculado pela equação de Scherrer (Eq. 4):

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde: k = fator de forma (k=0,89 partículas esféricas);

λ = comprimento de onda da fonte de radiação (nm);

FWHM (“*Full Width at Half Maximum*”) = largura à meia altura do pico de difração (radianos);

θ = ângulo de difração do plano (radianos).

4.3.6 Fisissorção de N₂

A análise de fisissorção de N₂ foi realizada no Laboratório do CPqMAE da UFSCar com o equipamento Micromeritics ASAP 2420. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ líquido das amostras foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/P⁰) de 2x10⁻⁵ a 0,98 e na temperatura de 77,3 K. As áreas superficiais específicas das amostras foram obtidas pelo método BET (Brunauer–Emmett–Teller) e os volumes e diâmetros dos poros foram obtidos pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

4.3.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) com espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS)

Os catalisadores foram caracterizados pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (“High Resolution - HR”) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X, na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos. O microscópio (JEOL 2100) utilizado para análise possui um canhão de filamento LaB₆ com tensão 200 kV, resolução de 20 nm e ampliação de 800 a 1500. As amostras foram dispersas em isopropanol absoluto (99,8% pureza, Merck) e adicionadas em grades de ouro (400 mesh) com filme de carbono para análise. O software “Image J” foi utilizado para analisar as imagens da microscopia para verificar

o diâmetro das partículas dentro dos CNTs, o diâmetro dos CNTs e a contagem de paredes dos CNTs. Foram contadas aproximadamente 300 partículas dentro dos CNT para medir o diâmetro.

4.4 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos para hidrogenação do CO₂ a metanol foram realizados em um reator de leito fixo de aço inoxidável com 200 mg de catalisador na linha de alta pressão FlowCAT da empresa HEL (Figura 7a, 7b). A linha de alta pressão consiste em controladores de vazão, que suportam até 500 mL/min para cada gás de entrada no reator, válvulas de retenção, válvula de segurança de alívio de pressão, uma válvula solenoide que controla a pressão do sistema, válvula de saída dos gases, manômetro, manta de latão, que controla o aquecimento do reator por meio do software da FlowCAT, termopar que fica dentro do reator e um vaso de retenção dos gases. A Figura 8 apresenta o esquema da linha de alta pressão.

O teste catalítico foi realizado da seguinte forma: a primeira etapa foi a subida de temperatura para a etapa de redução utilizando o H₂ a 50 mL/min a 1 bar e rampa de 10°C/min até 300°C. A segunda etapa foi a redução do catalisador a 300°C e 1 bar em H₂ com vazão de 50 mL/min por 1 hora. A terceira etapa foi a redução da temperatura do reator até 250°C ou a temperatura da reação, a 1 bar e em H₂ a 50 mL/min. A quarta etapa foi a purga do H₂ para retirar o H₂ em excesso do reator, essa etapa consiste na passagem da mistura de 3H₂/1CO₂ a 36 mL/min ou a vazão que será utilizada durante a reação, a 1 bar e 250°C por 20 min. A quinta etapa é o aumento de pressão até 30 bar ou a pressão da reação, com a mistura 3H₂/1CO₂ a 240 mL/min, a 250°C. Para a maioria das reações foi utilizada uma mistura de 3H₂:1CO₂ com vazão de 36 mL/min (10800 mL/g_{cat}.h) a 250°C e 30 bar por 10 h. Também foram realizados testes variando os catalisadores, a pressão do reator de 3, 10, 20 e 30 bar, a temperatura do reator de 200°C, 250°C e 300°C, testes sem a etapa de redução e variando as temperaturas de redução do catalisador, o branco (somente passando os gases), testes reutilizando o catalisador e o teste de estabilidade.

Os gases de saída do reator foram analisados por cromatografia gasosa com o cromatógrafo da Agilent (modelo GC 8860) com detectores de ionização por chama (FID) e condutividade térmica (TCD). As colunas utilizadas no FID e TCD são uma coluna capilar Agilent J&W HP-5 e uma coluna empacotada modelo G3591-80004, respectivamente. O gás de arraste para o TCD é o Hélio (99% pureza, 45 mL/min) e

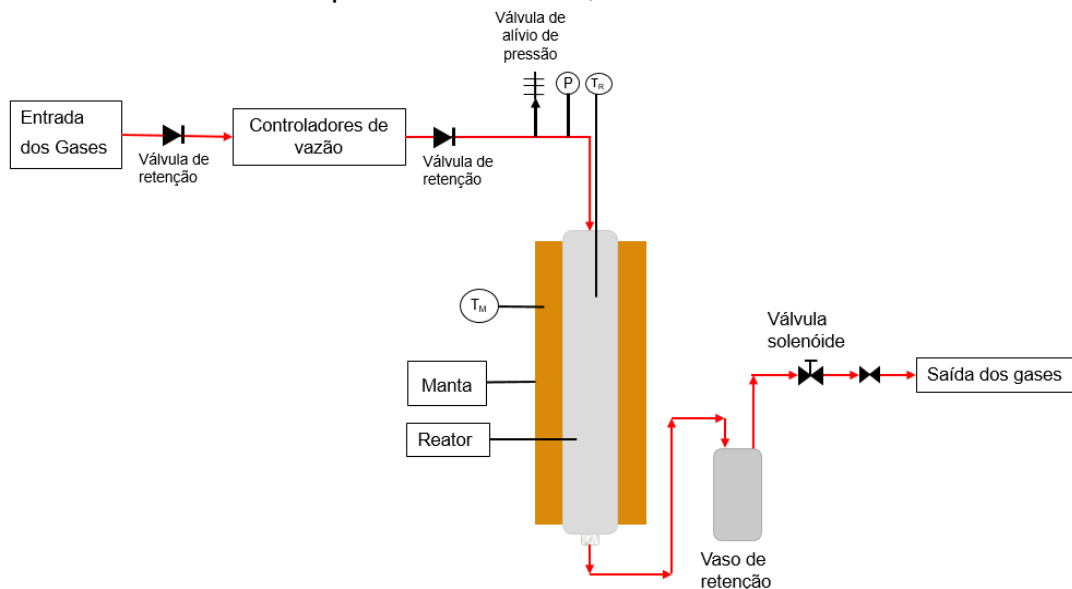
para o FID é o N_2 (25 mL/min) e os gases de ar sintético (20% O_2 e 80% N_2 , 400 mL/min) e H_2 (30 mL/min) são para acender a chama do FID. As temperaturas de operação do CG são $80^\circ C$ nas colunas, $250^\circ C$ no injetor, $300^\circ C$ no detector do FID e $200^\circ C$ no detector do TCD.

Figura 7 - a) Linha de alta pressão FlowCAT da empresa HEL acoplado ao cromatógrafo gasoso da Agilent. b) Reator de aço inoxidável na linha de alta pressão.



Fonte: Foto da linha de alta pressão do laboratório do professor José Maria C. Bueno no DEQ/UFSCar São Carlos.

Figura 8 - Esquema da linha de alta pressão. TM: Temperatura da manta, TR: Temperatura do reator, P: manômetro.



Fonte: Própria.

Para a conversão das áreas dos picos dos componentes obtidos no cromatograma do CG em mols dos produtos de saída do reator foram utilizados os fatores de resposta térmica de cada componente (Tabela 2) e a equação (Eq. 5).

Tabela 2: Fatores de resposta térmica (RT) para cada componente obtido no CG.

Componente	RT (mol ⁻¹)
CO ₂	48
CO	42
CH ₄ (TCD)	35,7
CH ₃ OH (FID)	0,23
CH ₄ (FID/TCD) _{Experimental}	62,7

Fontes (Dietz, 1967; Hoffmann, 1962)

$$\text{mols componente } (i) = \frac{\text{Área do pico do componente } (i) \text{ no cromatograma}}{\text{RT componente } (i)} \quad (\text{Eq. 5})$$

As seguintes equações foram utilizadas para calcular conversão do CO₂ (X_{CO_2}) em produtos, a seletividade (S_i) para cada produto (i) e o rendimento de cada produto (STY_i)

A conversão do CO₂ (X_{CO_2}) em produtos:

$$X_{CO_2} = \frac{\sum n_p}{n_s} * 100\% \quad (\text{Eq.6})$$

A seletividade (S_i) para cada produto (i):

$$S_i = \frac{n_i}{n_p} * 100\% \quad (\text{Eq.7})$$

O rendimento para cada produto (STY_i):

$$STY_i = \dot{n}_{CO_2} * \frac{X_{CO_2} * S_i}{m_{catalisador}} \quad (\text{Eq.8})$$

Onde:

n_p = número de mols dos produtos (CH₃OH, CH₄, CO)

n_s = número de mols dos componentes da corrente de saída do reator (CO₂, CH₃OH, CH₄, CO)

n_i = número de mols do produto desejado

\dot{n}_{CO_2} = vazão molar do CO₂ na alimentação do reator

$m_{catalisador}$ = massa de catalisador utilizado na reação

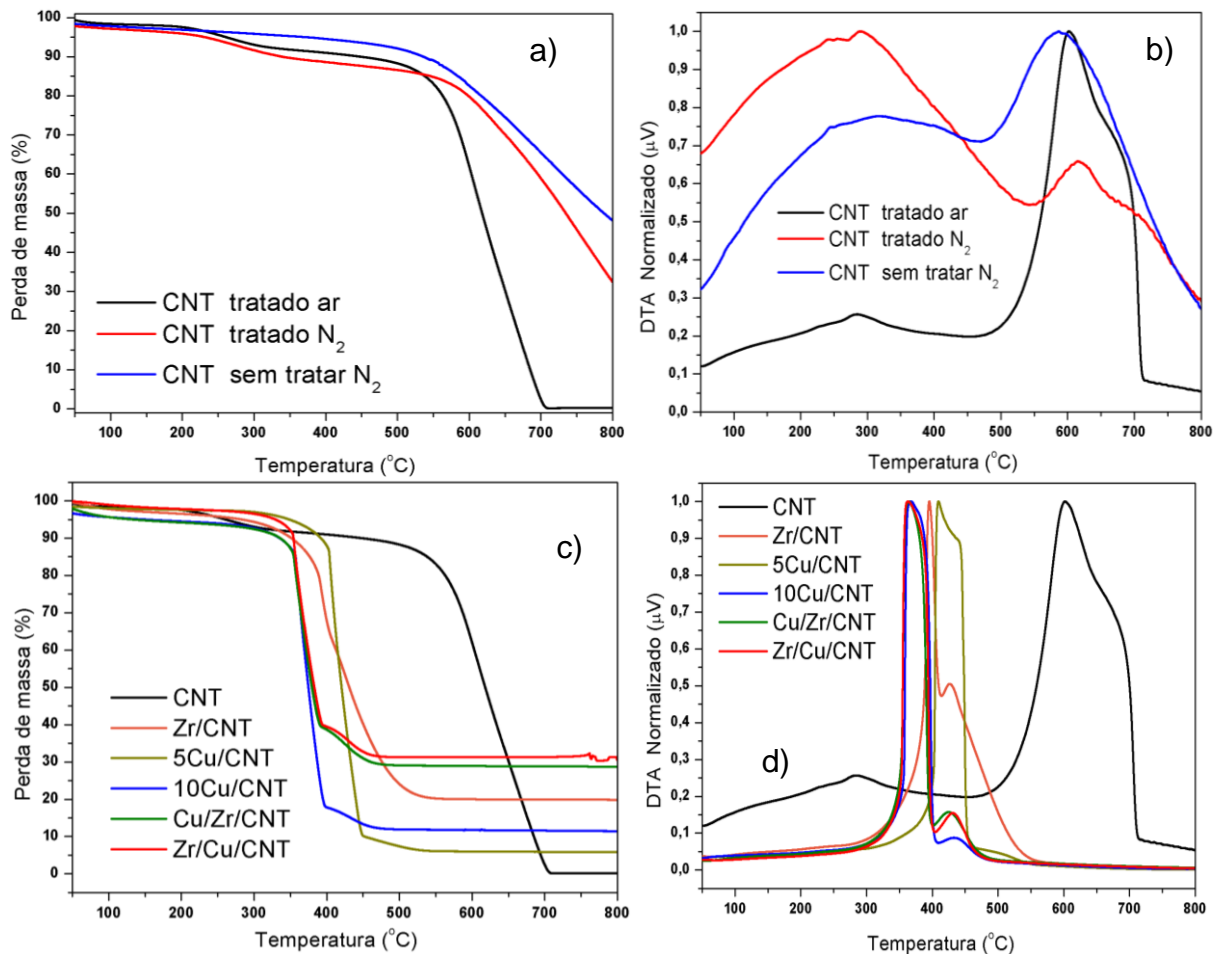
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterizações

5.1.1 Análise termogravimétrica (TGA) e Espectrometria por Fluorescência de Raios X (FRX)

As Figuras 9 a, b, c, d, apresentaram os gráficos da perda de massa e a análise térmica diferencial normalizada (DTA) do CNT sem tratar, CNT tratado, Zr/CNT, 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT em atmosfera de N₂ ou ar sintético.

Figura 9 - a) Gráficos da perda de massa dos CNTs tratados em HNO₃ e sem tratar e analisados em atmosfera de N₂ ou ar sintético, b) gráficos normalizados das análises térmica diferencial (DTA) dos CNTs tratados em HNO₃ e sem tratar e analisados em atmosfera de N₂ ou ar sintético, c) gráficos da perda de massa do CNT e dos catalisadores calcinados de Zr/CNT, 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT analisados em atmosfera de ar sintético, d) gráficos normalizados das análises térmica diferencial (DTA) do CNT e dos catalisadores calcinados de Zr/CNT, 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT analisados em atmosfera de ar sintético.



Fonte: Própria

Nas Figuras 9a e 9b podem-se observar duas etapas de perda de massa nos CNTs sem tratar e tratados analisados em atmosfera de N₂ e ar sintético. A primeira etapa em ~250°C está relacionada com a perda de água e impurezas como carbono amorfo no CNT, a segunda etapa entre 500 – 800°C ocorre a degradação do CNT (Li *et al.*, 2008; Silva; Corio; Santos, 2016; Silva *et al.*, 2012; Witoon *et al.*, 2018). A temperatura de ~700°C a perda de massa do CNT tratado analisado em atmosfera de ar (97%) é maior do que nas amostras de CNT analisadas em N₂ (58% tratado e 65% sem tratar), ou seja, a atmosfera de ar sintético, que contém oxigênio, degrada o CNT com maior facilidade (menor temperatura) do que em atmosfera inerte de N₂. Por isso, para evitar a degradação do CNT a etapa de calcinação das amostras com CNT foi realizada a 350°C com um gás de arraste inerte (hélio).

Nas Figuras 9c e 9d, observa-se que os catalisadores de cobre e/ou zircônia impregnados nos CNTs e calcinados em hélio a 350°C, a temperatura de degradação do CNT em atmosfera de ar sintético diminui para ~350°C. Indicando que a impregnação de metais no CNT afeta a estabilidade térmica do CNT (Caetano *et al.*, 2020; Silva; Corio; Santos, 2016). A perda de massa que aparece em ~400°C, de acordo com Saedy; Haghighi; Amirkhosrow (2012) está relacionada com os hidróxidos metálicos remanescentes na amostra que são convertidos em óxidos metálicos.

De acordo com os dados de perda de massa do TGA e os dados do FRX foi possível calcular a porcentagem mássica aparente de CuO e ZrO₂ nos catalisadores (Tabela 3). O FRX permite a análise quantitativa de elementos com pesos atômicos entre o Na (23 g/mol) e o Urânio (238 g/mol), por isso, somente foi possível obter as porcentagens do CuO e ZrO₂ sem considerar a quantidade de carbono (12 g/mol) dos CNTs. Porém, conhecendo a porcentagem de CuO e ZrO₂ pelo FRX e massa residual da amostra pela análise de TGA após a queima completa dos CNTs (T = 800°C), considerando que contém somente os óxidos metálicos de CuO e ZrO₂ como resíduo, pode-se calcular a porcentagem de massa aparente do CuO e ZrO₂ no catalisador com CNT. Pode-se observar que a porcentagem de CuO está de acordo com o estipulado para as sínteses. Porém, a porcentagem de ZrO₂ obtida foi em torno de 17%, que pode ser devido a perdas do precursor da zircônia durante a síntese.

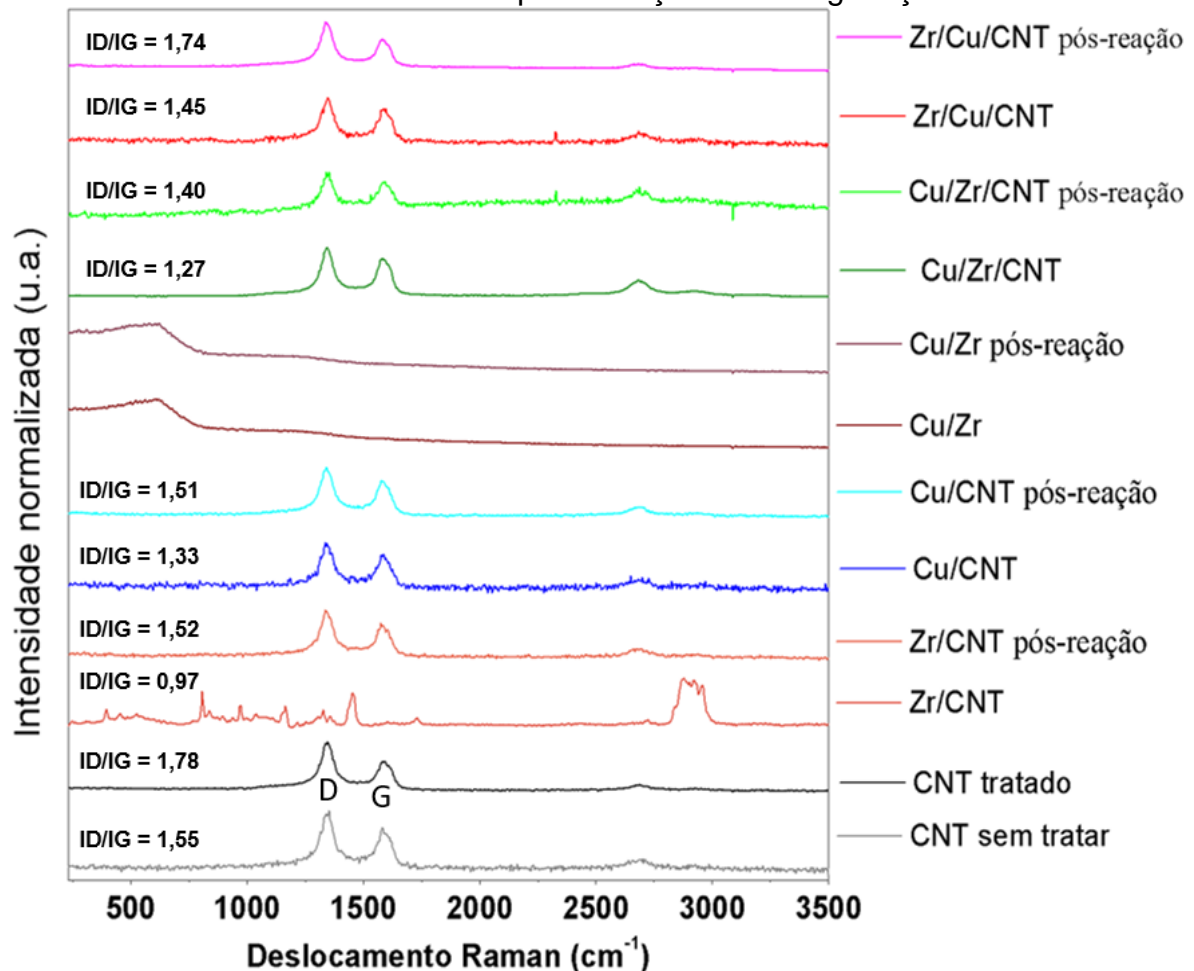
Tabela 3: Dados de perda de massa e massa residual do TGA a 800°C, dados do FRX da composição dos óxidos metálicos e a porcentagem de massa aparente de cada componente metálico nos catalisadores com CNT.

Amostra	% perda de massa (TGA) (800°C)	% massa residual (TGA) (800°C)	FRX		% massa aparente no catalisador com CNT	
			CuO	ZrO ₂	CuO	ZrO ₂
CNT Tratado	99,81	0,19	-	-	-	-
Cu/Zr	-	-	10,3	89,7	10,3	89,7
Zr/CNT	80,13	19,87	-	-	-	19,9
5Cu/CNT	94,18	5,82	-	-	5,8	-
10Cu/CNT	88,55	11,45	-	-	11,5	-
Cu/Zr/CNT	71,26	28,74	40,28	59,72	11,58	17,16
Zr/Cu/CNT	69,54	30,46	45,83	54,17	13,96	16,50

5.1.2 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada para verificar a estrutura dos CNTs e dos catalisadores antes e após a reação (Figura 10).

Figura 10 - Espectros dos CNTs sem tratar, tratado com HNO₃ e os espectros dos catalisadores antes e após a reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: Própria

Na Figura 10, pode-se observar que os espectros dos CNTs apresentaram as duas bandas características dos CNTs, a banda D $\sim 1345 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G $\sim 1588 \text{ cm}^{-1}$ (Aqel *et al.*, 2012; Benko *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2012). A banda D representa a desordem estrutural dos CNTs, devido a defeitos na estrutura ou carbono amorfo nas paredes ou íons intercalados na estrutura dos CNTs (Aqel *et al.*, 2012; Benko *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2012). A banda G representa a vibração de estiramento da ligação C=C da grafite (carbono com hibridização sp^2) (Aqel *et al.*, 2012; Benko *et al.*, 2021; Liu *et al.*, 2014; Silva *et al.*, 2012). A razão dos valores da integral da área superficial das bandas D e G (I_D/I_G) indica o grau de defeitos na estrutura dos CNTs, ou seja, quanto maior a razão I_D/I_G , menor a ordem de

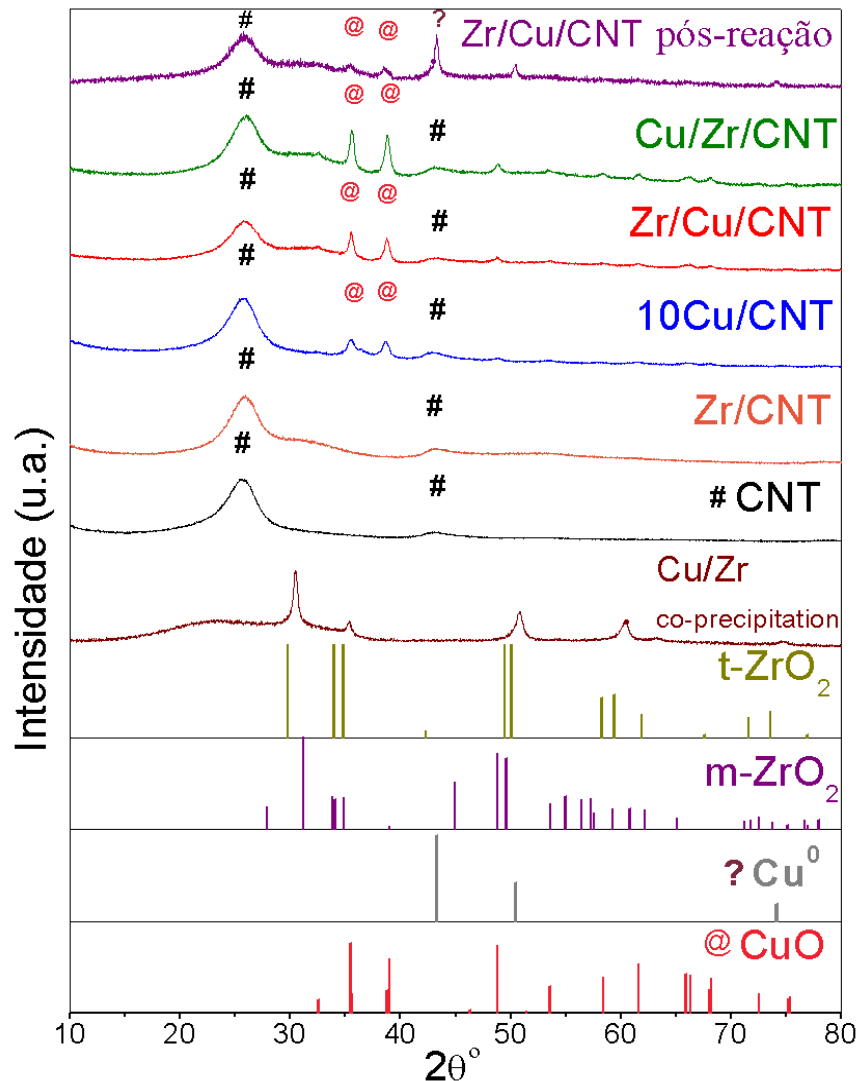
organização estrutural dos CNTs (Benko *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2012). Pode-se observar que o CNT tratado apresenta o maior valor da razão I_D/I_G indicando que o tratamento com HNO_3 interfere na estrutura dos CNTs, aumentando a quantidade de defeitos na sua estrutura devido à oxidação (Fellenberg *et al.*, 2021; Sun; Li; Zhang, 2016). Porém, os catalisadores com CNTs apresentaram uma razão I_D/I_G menor que a razão do CNT tratado, isso sugere que os óxidos metálicos impregnados nos CNTs preencheram esses defeitos da estrutura dos CNTs e fortaleceram a interação metal-suporte (Liu *et al.*, 2014; Sun; Li; Zhang, 2016). Comparando os espectros de RAMAN dos catalisadores impregnados somente com CuO ou ZrO_2 nos CNTs com o espectro do Zr/Cu/CNT pode-se observar que a impregnação de um segundo óxido metálico dentro dos CNTs causou um maior dano na sua estrutura (Fellenberg *et al.*, 2021). Contudo, comparando os espectros dos catalisadores antes e após a reação na maioria ocorreu o aumento da razão I_D/I_G , indicando que a reação interfere na estrutura dos CNTs, introduzindo novos defeitos ou intensificando os defeitos existentes na sua estrutura. Isso pode ser devido a produção de CH_4 a partir da degradação do CNT, o deslocamento ou sinterização das partículas dos óxidos metálicos ou a degradação dos grupos funcionais do CNT durante a reação (Fellenberg *et al.*, 2021; Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016; Zeng *et al.*, 2015).

No espectro do catalisador Cu/Zr somente é possível observar uma banda larga em $\sim 620\text{ cm}^{-1}$ que pode ser referente a ZrO_2 (Marcos *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2017; Zou *et al.*, 2024). No espectro do catalisador Zr/CNT foi possível observar algumas bandas características da ZrO_2 tetragonal (~ 205 e $\sim 454\text{ cm}^{-1}$) e da ZrO_2 monoclinica (~ 306 , ~ 394 , ~ 486 e $\sim 523\text{ cm}^{-1}$), sugerindo a presença de uma mistura de fases cristalinas da ZrO_2 no catalisador (Marcos *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2017; Zou *et al.*, 2024). Os demais picos não foram possíveis de identificar.

5.1.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os catalisadores foram analisados por difratometria de raios X para verificar a sua fase cristalina. A Figura 11 apresenta os difratogramas dos catalisadores e os padrões de difração das fases cristalinas da ZrO_2 , do CuO e cobre metálico.

Figura 11 - Difratogramas dos catalisadores e os padrões de difração das fases cristalinas da ZrO₂ tetragonal e monoclinica, do CuO e cobre metálico (Cu⁰).



Fonte: Própria

No difratograma do Cu/Zr (Figura 11) pode-se sugerir que os picos de difração da ZrO₂ são uma mistura de fases cristalinas da tetragonal (ICSD 88-1007) e monoclinica (ICSD 86-1451) em $2\theta = 30,5^\circ, 35,1^\circ, 50,7^\circ, 60,5^\circ$, porém seria necessária uma análise mais precisa, como o refinamento de Rietveld, para identificar com maior precisão as fases cristalinas da ZrO₂ (Corrêa, 2021). Também, não é possível determinar os picos referentes ao CuO, sugerindo que os cristalitos de CuO são muito pequenos, menores que 4 nm, que é o limite de detecção do equipamento de DRX, ou os picos da ZrO₂ estão sobrepondo os picos de difração do CuO (Sato *et al.*, 2013).

No difratograma do CNT (Figura 11) é possível identificar dois picos referentes as camadas de grafite do CNT com múltiplas paredes (JCPDS 26-1080), um pico largo

em $2\theta = 25,6^\circ$ e o segundo pico em $2\theta = 42,9^\circ$, que correspondem aos planos (111) e (100), respectivamente (Ma *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015).

No difratograma do Zr/CNT (Figura 11) pode-se observar os picos do CNT, mas não foi possível identificar a fase cristalina da ZrO_2 , pois o único pico visível que pode ser atribuído a ZrO_2 é um pico largo entre $2\theta = 30-37^\circ$. Portanto, é provável que não tenha formado a ZrO_2 cristalina, mas formado a ZrO_2 amorfa (JCPDS 37-1484) (Wang *et al.*, 2015). De acordo com Sato *et al.* (2013), Wang *et al.* (2015) e Witoon *et al.* (2016) a fase cristalina da ZrO_2 é formada quando calcinada em temperaturas acima de $500^\circ C$. Contudo, a calcinação dos catalisadores com CNT foi realizada a $350^\circ C$ para não degradar os CNTs, como mostra os dados do TG (Figura 9a), que acima de $500^\circ C$, o CNT começa a degradar tanto em atmosfera de N_2 como em ar sintético. Outra possibilidade é que o pico largo da ZrO_2 seja um indicativo que o tamanho dos cristalitos de ZrO_2 sejam menores que 4 nm e estejam bem dispersos no CNT, por isso não são detectados pelo equipamento de DRX (Sato *et al.*, 2013) e estaria corroborando com resultado do espectro RAMAN (Figura 10), que foi possível identificar uma mistura de fases cristalina da ZrO_2 (tetragonal e monoclinica).

No difratograma do 10Cu/CNT (Figura 11) pode-se identificar os picos de difração do CNT e os picos do CuO monoclinico (JCPDS 48-1548) em $2\theta = 32,8^\circ$, $35,4^\circ$, $38,7^\circ$, $48,7^\circ$, que correspondem aos seguintes planos de difração do CuO (110), (002), (111), (20-2) (Sato *et al.*, 2013; Witoon *et al.*, 2016, 2018).

Nos difratogramas dos catalisadores Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT e Zr/Cu/CNT pós-reação (Figura 11), considerando a formação da ZrO_2 na região do $2\theta = 30-34^\circ$, é possível identificar os picos de difração do CNT (111), (100) e do CuO (002), (111), (20-2). Contudo, no difratograma do Zr/Cu/CNT pós-reação, os picos correspondentes ao CuO ($2\theta = 35,4^\circ$, $38,7^\circ$, $48,7^\circ$) diminuíram de intensidade e apareceu um pico intenso em $2\theta \approx 43^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta \approx 50,5^\circ$, indicando que após a reação formou cristalitos de cobre metálico com os seguintes planos de difração (111) e (200) (Corrêa, 2021; Wang *et al.*, 2015; Zeng *et al.*, 2015).

Todos os catalisadores com CNT apresentaram os picos de difração referente ao CNT (Figura 11), indicando que a impregnação do cobre e/ou zircônia não destrói a estrutura do CNT, corroborando com os espectros de RAMAN (Figura 10) dos catalisadores com CNTs (Zeng *et al.*, 2015).

O tamanho de cristalitos dos catalisadores Cu/Zr, Cu/Zr/CNT e Zr/Cu/CNT foi calculado pela equação de Scherrer (Eq. 4) e se encontra na Tabela 4.

Tabela 4: Tamanho de cristalito do CuO, ZrO₂ e Cu⁰ dos catalisadores.

Catalisador	Óxido metálico	Tamanho de cristalito (nm)
Cu/Zr	ZrO ₂	25,9
10Cu/CNT	CuO	23,5
Cu/Zr/CNT	CuO	26,2
Zr/Cu/CNT	CuO	23,5
Zr/Cu/CNT pós-reação	CuO	21,2
Zr/Cu/CNT pós-reação	Cu ⁰	21,5

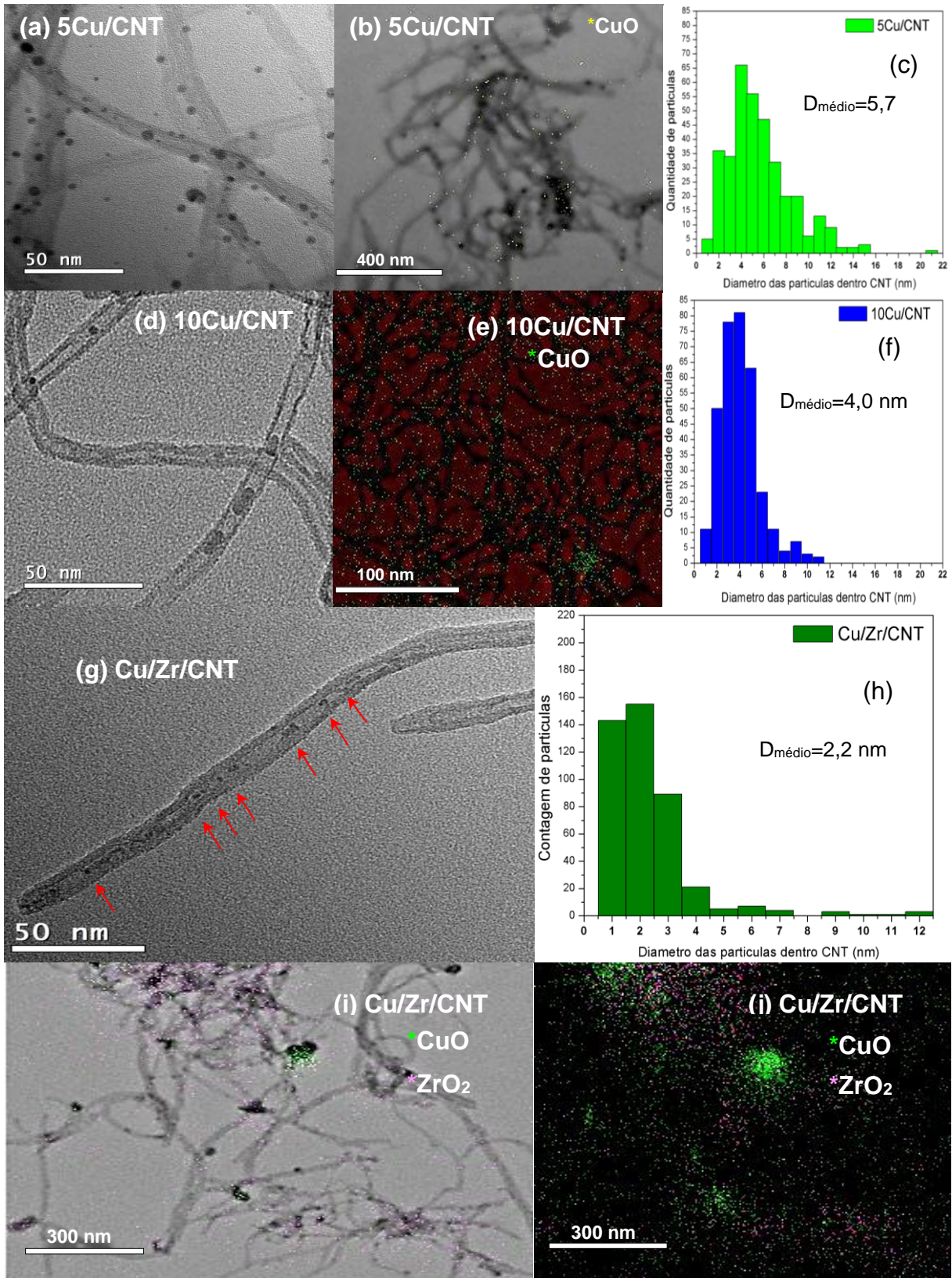
Na Tabela 4, pode-se observar que a ZrO₂ do catalisador Cu/Zr apresenta um tamanho de cristalito (25,9 nm) próximo ao tamanho de cristalito do CuO nos catalisadores com CNT. O CuO no Cu/Zr/CNT possui maior tamanho de cristalito (26,2 nm) em comparação com o cristalito de CuO do Zr/Cu/CNT (23,5 nm) e Cu/CNT (23,5 nm), isso provavelmente ocorreu devido a ordem de impregnação do óxido metálico nos CNTs. Como no catalisador Cu/Zr/CNT a ZrO₂ foi impregnada primeiro, esta preencheu o interior dos CNTs e o CuO que foi adicionado depois pode ter aglomerado fora dos CNTs formando cristalitos maiores (Fellenberg *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2013). Além disso, o tamanho de cristalitos do CuO obtido nos difratogramas dos catalisadores com CNT é maior que o diâmetro interno dos CNT de acordo com o fabricante (5-10 nm). Isto também é um indicativo que os cristalitos de CuO aglomeraram fora dos CNTs.

Outra observação é que o catalisador Zr/Cu/CNT pós-reação apresentou menor tamanho de cristalito do CuO (21,2 nm) que os demais catalisadores e a presença de cristalito de Cu⁰ (21,5 nm), indicando que o CuO foi reduzido para Cu⁰.

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS)

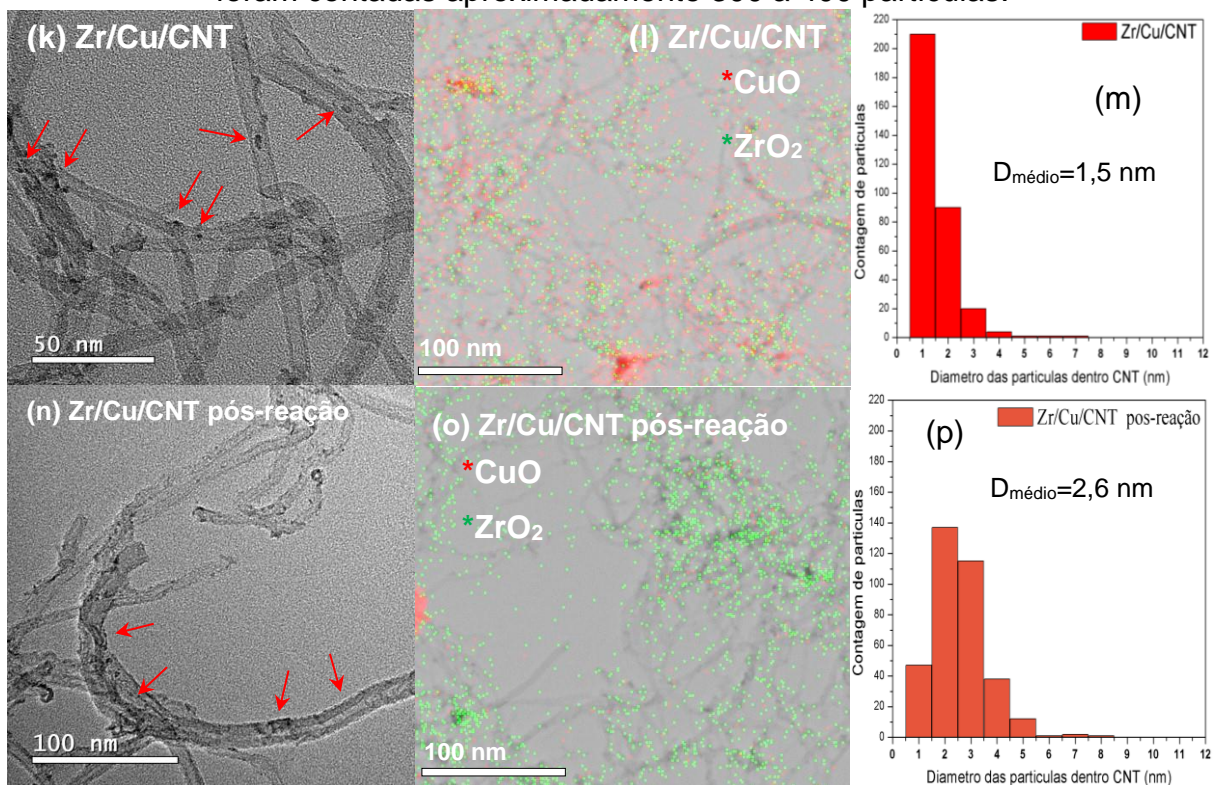
A morfologia dos catalisadores após a impregnação dos óxidos metálicos (CuO e/ou ZrO₂), assim como a dispersão e tamanho de partículas dos óxidos metálicos nos CNTs foram analisados por MET e EDS e estão apresentados nas Figuras 12 (a-j) e 13 (k-p).

Figura 12 - Imagens de MET, EDS e histograma do diâmetro das partículas dentro do CNT.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 13 - Continuação das Imagens de MET, EDS e histograma do diâmetro das partículas dentro do CNT. Para as distribuições dos diâmetros das partículas foram contadas aproximadamente 300 a 400 partículas.



Fonte: Acervo pessoal.

Por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 12 e 13) foi possível contar de 10 a 15 paredes dos CNTs e a média do diâmetro interno e externo dos CNTs foi 5 nm e 10 nm, respectivamente.

Tanto na imagem de MET como no EDS do catalisador 5Cu/CNT (Figura 12 a, b) pode-se observar que as partículas de CuO estão localizadas e dispersas dentro dos CNTs com diâmetro médio de 5,7 nm (Figura 12 c), mas também possuem partícula de CuO fora dos CNTs e aglomeradas. A maioria (18,8%) das partículas de CuO tem 4,0 nm de diâmetro, mas também foi possível medir partículas de até 21 nm dentro dos CNTs (Figura 12 c). Indicando que mesmo que seja adicionada uma pequena quantidade de cobre (5% massa), as partículas de CuO se aglomeram. De acordo com Sundaram *et al.* (2018), os átomos de cobre possuem fraca interação com o carbono do CNT sem funcionalizar (Energia de ligação de adsorção = 0,53 eV), mas a interação do Cu com o CNT funcionalizado com grupos de oxigênio é mais forte (Energia de ligação de adsorção (-COOH)/Cu= 1,37 eV). Essa interação do cobre com os grupos funcionais do CNT reduz a aglomeração das partículas de CuO (Sundaram *et al.*, 2018). Contudo, não é toda área superficial do

CNT que está funcionalizada, portanto, pode ser que as partículas de CuO que não estejam interagindo com os grupos funcionais do CNT tenham aglomerado tanto dentro como fora dos CNTs.

Na imagem de MET e EDS do catalisador 10Cu/CNT (Figura 12 d, e, f) pode-se observar que as partículas de CuO também estão localizadas e dispersas dentro dos CNTs com diâmetro médio de 4,0 nm e possui aglomerados de partículas. A maioria (24,3%) das partículas de CuO tem 4,0 nm de diâmetro, e foi possível medir partículas de até 11 nm dentro dos CNTs (Figura 12 f).

O catalisador Cu/Zr/CNT apresentou partículas com diâmetro médio de 2,2 nm com partículas dispersas de CuO e ZrO₂ dentro dos CNT (Figura 12 g, h, i, j). Apesar de 36% das partículas dentro do CNT terem diâmetro de 2 nm, este catalisador também apresentou aglomerados de partículas, provavelmente de CuO (Figura 12 i, j), fora dos CNT com diâmetro médio de 20,0 nm. Provavelmente o CuO aglomerou fora dos CNTs por ter sido impregnado depois da ZrO₂. De acordo com Fellenberg *et al.* (2021), o tratamento ácido do CNT e o método de impregnação pode danificar o CNT, facilitando a mobilidade das nanopartículas dos óxidos metálicos.

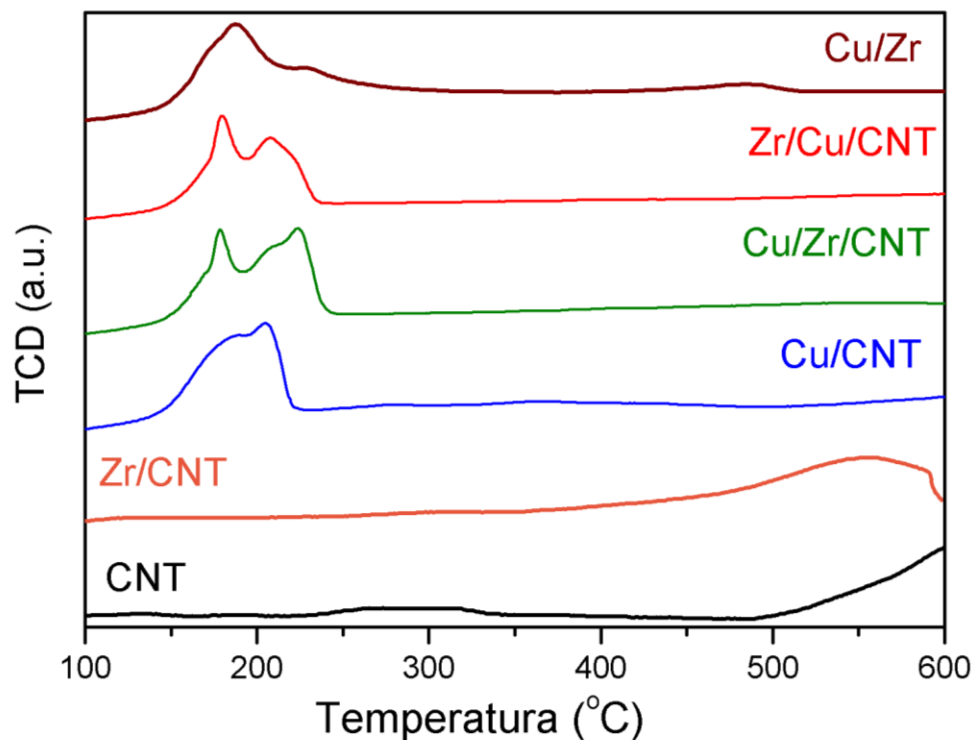
O catalisador Zr/Cu/CNT apresentou partículas com diâmetro médio de 1,5 nm com partículas dispersas de CuO e ZrO₂ dentro dos CNT, principalmente nas paredes dos CNTs, por isso, que 64,2% das partículas contabilizadas apresentaram o diâmetro de ~1 nm (Figura 13 k, l, m). Porém, este catalisador também apresentou aglomerados de partículas, provavelmente de CuO (Figura 13 l), fora dos CNT com diâmetro médio de 8,5 nm, porém são partículas menores que no catalisador de Cu/Zr/CNT, indicando que a ordem de impregnação interfere no tamanho e dispersão das partículas dos óxidos metálicos. Também, pode-se observar que nos EDS dos catalisadores Cu/Zr/CNT (Figura 12 i, j) e Zr/Cu/CNT (Figura 13 l) as partículas de ZrO₂ se mantiveram mais distribuídas dentro dos CNTs do que o CuO, indicando que as partículas de ZrO₂ apresentam menor mobilidade e menor sinterização que o CuO (Fellenberg *et al.*, 2021; Zao *et al.*, 2023). O catalisador Zr/Cu/CNT pós-reação (Figura 13 n, o, p) apresentou partículas com diâmetro médio de 2,6 nm com partículas de CuO e ZrO₂ mais aglomeradas e menos dispersas nas paredes dos CNT do que no Zr/Cu/CNT antes da reação (Figura 13 k). Indicando que as partículas metálicas ou óxidos metálicos aglomeram dentro dos CNTs no decorrer da reação, porém o CNT minimiza essa aglomeração das partículas dos óxidos metálicos dentro do CNT, pois

limita a sinterização das partículas ao seu diâmetro interno, o conhecido efeito de confinamento do nanotubo de carbono (Fellenberg *et al.*, 2021; Ma *et al.*, 2013; Qu *et al.*, 2020; Van Den Berg *et al.*, 2016; Yadav *et al.*, 2023; Zao *et al.*, 2023). Contudo pode-se observar pelo EDS da Zr/Cu/CNT pós-reação (Figura 13 o) que a ZrO_2 continua bem distribuída nos CNTs, mas as partículas de CuO tendem a se aglomerar durante a reação, devido provavelmente a temperatura de redução ou da reação ou a fraca interação metal-suporte (Fellenberg *et al.*, 2021; Sundaram *et al.*, 2018).

5.1.5 Análise de Temperatura Programada de Redução em H_2 (TPR- H_2)

A Figura 14 apresenta as análises de TPR em H_2 dos catalisadores, para analisar as temperaturas de redução do CuO e ZrO_2 , além de verificar a influência do aumento da temperatura com H_2 no CNT tratado.

Figura 14 - Perfis de temperatura programada de redução em H_2 dos catalisadores.



Fonte: Própria

Na Figura 14, pode-se observar que o CNT tratado apresenta dois picos de redução, um pico em $\sim 300^\circ\text{C}$, que corresponde a decomposição dos grupos carboxílicos nos CNTs (Zeng *et al.*, 2015) e o segundo pico em $\sim 580^\circ\text{C}$ pode estar relacionado a reação do carbono do CNT com o hidrogênio, produzindo metano (Qu *et al.*, 2020; Sun; Li; Zhang, 2016). No perfil de TPR- H_2 da Zr/CNT pode-se observar apenas o pico em $\sim 550^\circ\text{C}$, que corresponde ao CNT, pois a ZrO_2 é um óxido metálico

não redutível nessa faixa de temperatura estudada (100-600°C) (Puigdollers; Illas; Pacchioni, 2017; Witoon *et al.*, 2016).

No perfil de redução do Cu/Zr pode-se observar três picos em 188°C, 230°C e 484°C, que podem ser atribuídos as partículas de CuO altamente dispersas no suporte (ZrO₂), a redução das espécies de Cu que interagem com o suporte (ZrO₂) e a redução do CuO *bulk*, respectivamente (Corrêa, 2021; de Freitas, 2010; Sato *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Witoon *et al.*, 2016). O perfil de redução do Cu/CNT apresenta um ombro em 186°C do pico em 204°C. O catalisador Cu/Zr/CNT apresenta um pico em 178°C, um ombro em 209°C do pico em 223°C e o Zr/Cu/CNT possui um pico em 179°C e em 208°C. Esses perfis de redução dos catalisadores com CNT representam a redução das partículas de CuO altamente dispersas no suporte e a redução das espécies de Cu que interagem com o suporte (CNT) ou com a ZrO₂ (Fellenberg *et al.*, 2021; Sato *et al.*, 2013; Witoon *et al.*, 2016). Além disso, as temperaturas de redução dos catalisadores com CNT variam de 2 a 20 graus de diferença dos picos do Cu/Zr, indicando que as partículas de CuO estão mais dispersas e possuem uma interação mais forte com o CNT (Ma *et al.*, 2013; Sato *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Witoon *et al.*, 2016). Também, não foi possível observar o pico equivalente a redução no CuO *bulk* nos perfis dos catalisadores com CNT na temperatura analisada, porém de acordo com os difratogramas destes catalisadores (Figura 11) e as imagens de MET (Figura 12 e 13) há a presença de cristalitos maiores e aglomerados de partículas de CuO nos catalisadores com CNT (Tabela 4). Isso sugere que a temperatura de redução das partículas de CuO *bulk* dos catalisadores com CNT pode ser maior que no Cu/Zr (Witoon *et al.*, 2016).

A Tabela 5 apresenta os resultados de dispersão aparente do cobre metálico no suporte (ZrO₂ ou CNT) que foi realizada pela análise de TPR-H₂ com N₂O para oxidar o cobre reduzido.

Tabela 5: Dispersão aparente do cobre metálico no suporte (ZrO₂ ou CNT).

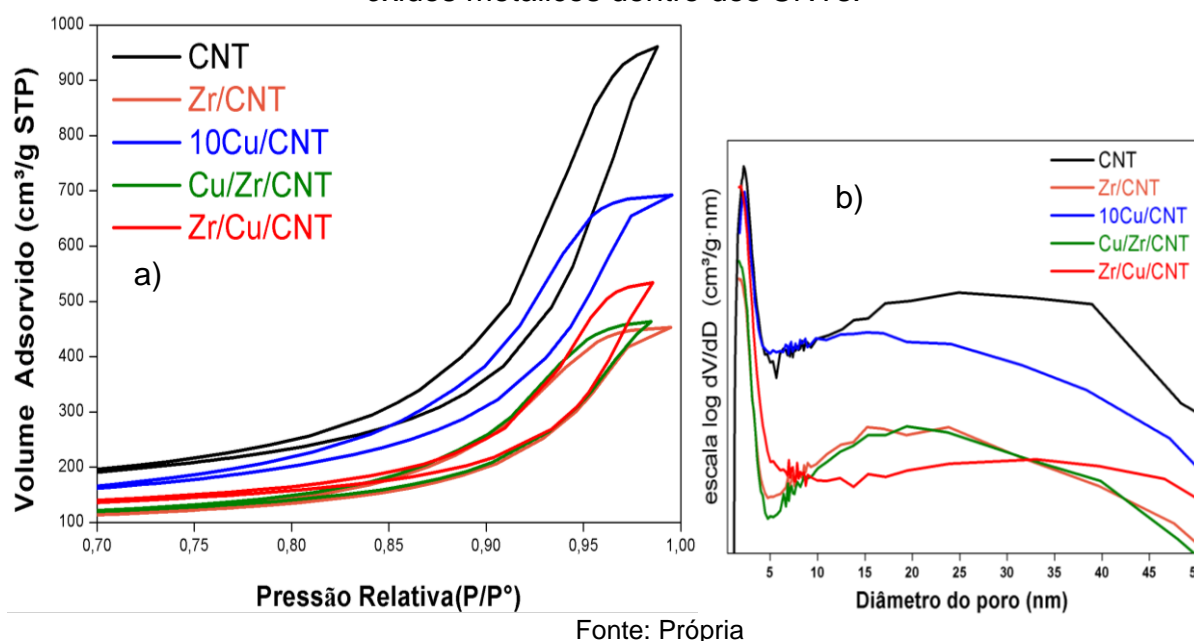
Amostra	Dispersão aparente do cobre metálico
5Cu/CNT	22%
10Cu/CNT	58%
Cu/Zr/CNT	48%
Zr/Cu/CNT	55%
10Cu/Zr Coprecipitação	51%

Os resultados da dispersão aparente do cobre metálico no CNT corroboram com os dados do MET (Figuras 12 e 13). De acordo com o histograma do tamanho das partículas de CuO dentro dos CNTs, as imagens de MET e EDS do catalisador 5Cu/CNT (Figura 12 a, b, c) foi possível observar partículas de CuO maiores e aglomeradas tanto dentro quanto fora dos CNTs, indicando menor dispersão do CuO, corroborando com o resultado obtido da dispersão aparente do cobre metálico no CNT de 22%. A adição de 10% de cobre no CNT contribuiu para uma maior dispersão aparente das partículas de cobre metálico no CNT e estão de acordo com as imagens de MET (Figura 12 d, e, f). A dispersão aparente do cobre metálico dos catalisadores Cu/Zr/CNT (48%) e Zr/Cu/CNT (55%), também corroboram com as imagens de MET, EDS e histogramas (Figuras 12 g-j e 13 k-m), pois os dois catalisadores apresentam diâmetro médio de partículas de 2,2 nm e 1,5 nm, respectivamente e bem dispersas dentro dos CNTs. Como o catalisador Cu/Zr/CNT apresentou partículas dentro dos CNTs com diâmetro mais variado (1-12 nm, Figura 12 j), que o catalisador Zr/Cu/CNT (1-7 nm, Figura 13 m), este resultado pode ter correlação com uma menor dispersão aparente do cobre metálico no Cu/Zr/CNT (48%), que também pode estar relacionado com a ordem de impregnação dos óxidos metálicos nos CNTs. O resultado da dispersão aparente do cobre metálico no catalisador de 10Cu/Zr coprecipitado de 51%, corrobora com o resultado do DRX (Figura 11), que sugere que os cristalitos de CuO são muito pequenos e estão dispersos na ZrO₂.

5.1.6 Fisissorção de N₂

As Figuras 15 a, b, apresentam as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ nos catalisadores com CNT tratado e a distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores com os óxidos metálicos dentro dos CNTs.

Figura 15 - a) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ dos catalisadores com CNT tratado, b) distribuição do diâmetro dos poros dos catalisadores com os óxidos metálicos dentro dos CNTs.



Na Figura 15 a, de acordo com a IUPAC, o CNT e os catalisadores apresentam isotermas do tipo IV e histereses do tipo H3 que são características de materiais mesoporosos uniformes (Ma *et al.*, 2013; Thommes *et al.*, 2015; Zeng *et al.*, 2015). Além disso, o volume de N₂ adsorvido nos catalisadores é menor que no CNT, indicando que os óxidos metálicos foram impregnados dentro dos CNTs. A distribuição dos diâmetros dos poros dos CNT e catalisadores (Figura 15 b) foram determinados pelo método BJH. A distribuição de diâmetro de poros do CNT apresenta duas faixas diâmetros de poros, 1-5 nm e 15-50 nm, que está de acordo com o diâmetro interno e externo dos CNT conforme o fabricante Cheap Tubes. A impregnação dos óxidos metálicos (CuO e/ou ZrO₂) nos CNTs, desloca a curva da distribuição de diâmetro de poros para menores diâmetros de poros, sendo mais um indicativo que os óxidos metálicos se encontram dentro dos CNTs (Ma *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2015).

A Tabela 4 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores com CNT como suporte, pode-se observar que ocorre uma diminuição nos valores das áreas superficiais, volume de poros e diâmetro de poros dos catalisadores impregnados com cobre e/ou zircônia em comparação ao CNT, indicando que os óxidos metálicos entraram nos nanotubos e obstruíram os poros do CNT, que pode influenciar na difusão dos reagentes nos CNTs e na acessibilidade aos sítios catalíticos (Ma *et al.*, 2013; Zeng *et al.*, 2015). Estes resultados estão de acordo com as imagens de MET

(Figura 12 e 13), que apresentam as partículas dos óxidos metálicos dispersas dentro dos CNTs.

Tabela 6: Dados da análise de fisissorção de N₂ dos catalisadores CNT, Zr/CNT, 10Cu/CNT, Cu/Zr, Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT.

Amostra	Área superficial (m ² /g)	Volume do poro (cm ³ /g)	Diâmetro do poro (nm)
CNT	353	1,43	15,49
Zr/CNT	245	0,58	13,85
10Cu/CNT	292	0,95	13,48
Cu/Zr/CNT	232	0,64	15,01
Zr/Cu/CNT	285	0,75	14,30

*Área superficial específica calculada pelo método de BET; Volume de poro e diâmetro de poro calculados por BJH

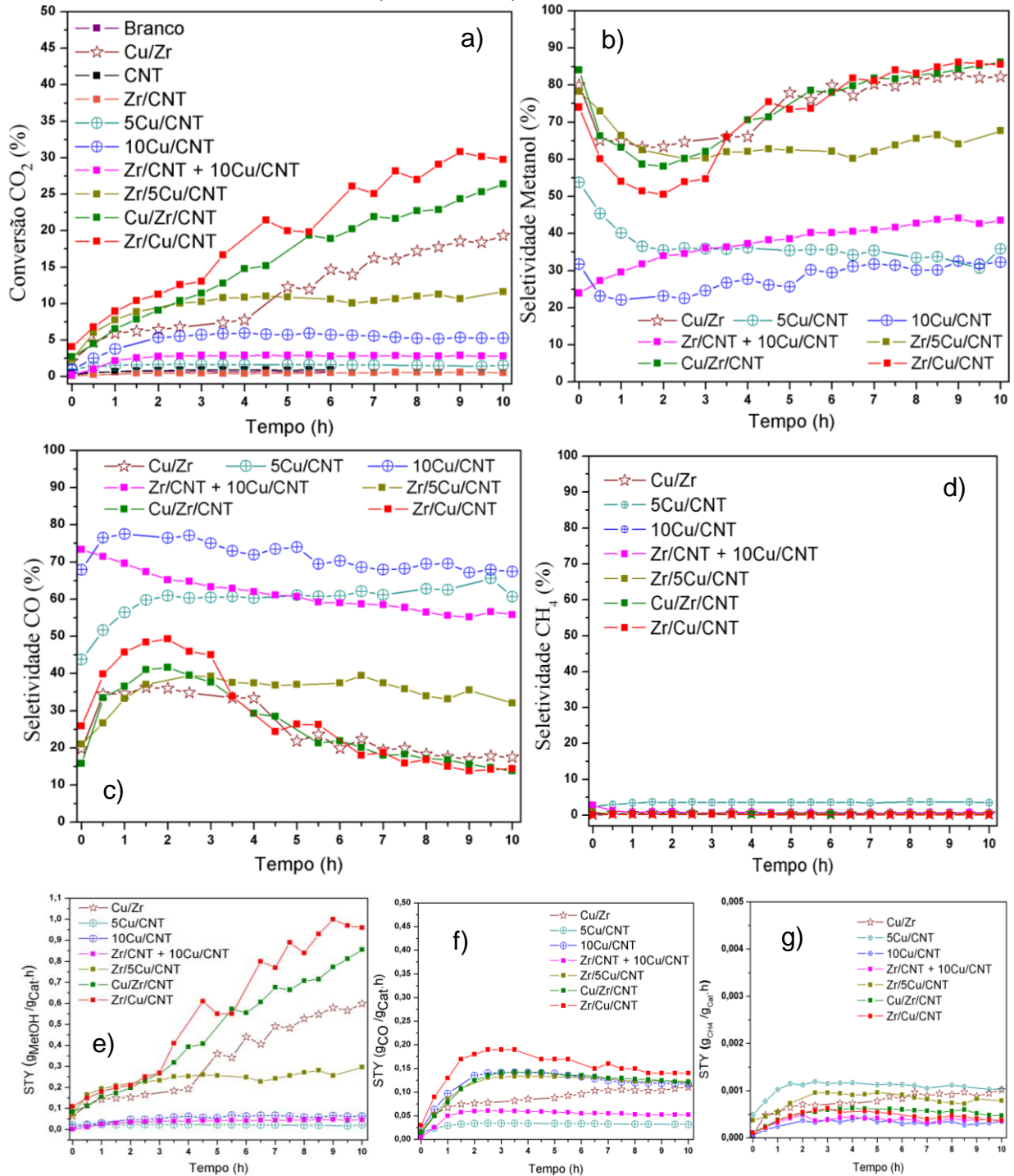
5.2 Testes catalíticos

5.2.1 Teste catalítico com diferentes catalisadores

A primeira etapa dos testes de hidrogenação do CO₂ a metanol a 250°C e 30 bar foi comparar a atividade catalítica dos catalisadores: 5Cu/CNT, 10Cu/CNT, Zr/CNT, Zr/CNT+10Cu/CNT (mistura mecânica), Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT, suporte CNT, Cu/Zr e o branco da reação, que consiste em somente passar os gases utilizados no teste catalítico no reator sem o catalisador. A temperatura de 250°C e a pressão de 30 bar foram selecionadas, pois são condições da reação de hidrogenação do CO₂ a metanol conhecidas na literatura que apresentam conversão do CO₂ de ~5 a 20%, seletividade do metanol até ~50% dependendo do catalisador e quanto maior a conversão do CO₂ e seletividade do metanol, maior será o rendimento do metanol, que é o produto desejado (Marcos *et al.*, 2023; Saeidi, *et al.*, 2021; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021; Zhong *et al.*, 2020). De acordo com o equilíbrio da reação de hidrogenação do CO₂, temperaturas muito altas em torno de 300°C, favorecem a reação reversa da shift, que produz CO, por ser uma reação endotérmica. Temperaturas em torno de 180°C a 220°C, apesar de favorecer a produção do metanol, que é uma reação exotérmica, a conversão do CO₂ é menor de 1-5%, resultando em um baixo rendimento do metanol de ~0,01-0,06 g_{metanol}/g_{cat}.h (Marcos *et al.*, 2023; Witoon *et al.*, 2016). Os resultados da conversão do CO₂, seletividade e

rendimento dos produtos da reação a 250°C e 30 bar estão representados na Figura 16 (a-g).

Figura 16 - Teste catalítico com diferentes catalisadores a 30 bar e 250°C, a) Conversão do CO₂; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH₄; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH₄.



Fonte: Própria

Na Figura 16a, pode-se observar que a conversão do CO₂ no Branco, CNT e Zr/CNT está em torno de 0,5% indicando que o CNT e a Zr/CNT não apresentam atividade catalítica, pois os resultados são próximos do Branco.

Em relação aos catalisadores 5Cu/CNT e 10Cu/CNT pode-se observar que a conversão do CO₂ aumentou 3,5 vezes com o aumento da concentração do cobre no suporte, pois aumentou a quantidade de sítios ativos da reação. Por isso a quantidade de 10% de cobre metálico foi selecionada para a síntese dos demais catalisadores com cobre. Apesar da seletividade do metanol no catalisador 5Cu/CNT ser ~2,5 vezes maior que no 10Cu/CNT no início da reação, devido provavelmente a etapa de redução com H₂ que deve ter facilitado a redução do 5Cu/CNT ou o acúmulo de H₂ dessa etapa que favoreceu a produção do metanol no início da reação. Porém, no decorrer da reação essa seletividade diminuiu até aproximar do valor da seletividade do metanol para o 10Cu/CNT (~30%). Contudo, o rendimento do metanol para os dois catalisadores é em torno de 0,06-0,02 g_{metanol}/g_{cat}.h e apresentaram maior seletividade para o CO no decorrer da reação de aproximadamente 60% para o 5Cu/CNT e 70% para o 10Cu/CNT. Indicando que o cobre dentro do CNT é um sítio ativo que favorece a formação do CO pela reação RWGS e produz metanol pela rota RWGS + reação de hidrogenação do CO, ou seja, o CO₂ é convertido em CO e o CO sofre hidrogenação para produzir metanol, pois os catalisadores de Cu/CNT apresentam uma seletividade ao metanol de 10-40% (Kattel *et al.*, 2016; Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011).

A mistura mecânica dos catalisadores de Zr/CNT e 10Cu/CNT com 100 mg de cada catalisador, apresentou uma conversão do CO₂ (~2,8%) próxima do catalisador de 5Cu/CNT, como esperado devido a diminuição da quantidade do cobre na mistura mecânica. Contudo, a mistura mecânica (Zr/CNT + Cu/CNT) apresentou uma melhor seletividade a metanol (~40%) em comparação ao 10Cu/CNT (~30%). Isso indica que mesmo que ocorra somente uma mistura mecânica da zircônia junto com o cobre, influencia na seletividade do metanol. Pois, a zircônia também é um sítio ativo para a adsorção do CO₂ e intermediários da reação de hidrogenação do CO₂ a metanol, aumentando assim, a seletividade do catalisador para metanol (Kattel *et al.*, 2016; Saeidi *et al.*, 2021; Zhong *et al.*, 2020). Contudo, partículas de ZrO₂ isoladas não são sítios ativos para o H₂ e não são capazes de formar espécies de hidrocarboxila (*HOCO), intermediários da reação do metanol, sem um H* atômico dissociado próximo a ZrO₂ ou sem um grupo hidroxila (*OH) na superfície da ZrO₂ (Kattel *et al.*,

2016; Pokrovski; Jung; Bell, 2001; Witoon *et al.*, 2016, 2018). Dessa forma a ZrO_2 e o CuO dentro dos CNTs não formam uma interface necessária para que ocorra o “spillover” do H^* atômico dissociado no Cu reduzido para a ZrO_2 e ocorra a formação dos intermediários da reação de hidrogenação do CO_2 a metanol (Kattel *et al.*, 2016; Witoon *et al.*, 2016). Portanto, o aumento da seletividade do metanol no decorrer da reação em comparação ao $10Cu/CNT$, provavelmente, é devido ao CNT está agindo como uma ponte possibilitando o “spillover” do H^* da superfície do Cu para a ZrO_2 , que não está em contato direto com o cobre (Kattel *et al.*, 2016; Liang *et al.*, 2023; Ma *et al.*, 2013; Witoon *et al.*, 2016, 2018; Zao *et al.*, 2023). Além disso, também ocorre a reação de RWGS e Hidrogenação do CO a metanol no Cu reduzido que está dentro dos CNTs.

Comparando a atividade catalítica do catalisador $Zr/CNT+10Cu/CNT$ mistura mecânica com o catalisador $Zr/5Cu/CNT$ pode-se observar que ocorreu um aumento de ~3,5 vezes na conversão do CO_2 e ~1,5 vezes na seletividade do metanol. Isso é devido a síntese do $Zr/5Cu/CNT$ que foi impregnado no nanotubo de carbono o óxido de cobre e em seguida da zircônia dessa forma facilitou a formação da interface $Cu-O-Zr$ para ocorrer o “spillover” do H^* atômico dissociado na partícula de cobre e reagir com o CO_2 adsorvido nos sítios da ZrO_2 (Kattel *et al.*, 2016; Witoon *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2020).

Comparando a atividade catalítica dos catalisadores $Cu/Zr/CNT$ e $Zr/Cu/CNT$ apresentaram o mesmo comportamento da conversão do CO_2 , que aumenta com o tempo de reação. Porém, o catalisador $Zr/Cu/CNT$ apresentou uma melhor conversão do CO_2 (~30%) que o $Cu/Zr/CNT$ (~25%) após 10h de reação. Essa diferença na conversão do CO_2 , provavelmente é devido ao tamanho de partículas nos catalisadores, conforme observado no MET e EDS (Figuras 12 (g-j) e 13 (k-m)), que o $Zr/Cu/CNT$ apresentou menor tamanho de partículas (1-7 nm) dentro dos CNT. Contudo em relação a seletividade dos produtos os dois catalisadores apresentaram resultados semelhantes ~85% metanol, 15% CO , ~0,1% CH_4 após 10 h de reação.

Comparando os catalisadores com o Cu/Zr pode-se observar que os catalisadores $Cu/Zr/CNT$ e $Zr/Cu/CNT$ apresentaram melhor conversão do CO_2 que o Cu/Zr no decorrer da reação, porém a seletividade dos produtos foi muito semelhante. Este resultado indica que o CNT influencia no tamanho das partículas (Figuras 12 (g-j) e 13 (k-m)) e auxilia na dispersão das partículas, facilitando a redução do CuO

(Figura 14) e melhorando a conversão do CO₂ (Ma *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2015; Yadav *et al.*, 2023).

Contudo, pode-se observar que os catalisadores Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT apresentam o mesmo comportamento para seletividade do metanol (Figura 16b), que começa alta (~75-85%), ocorre uma redução até ~50-60% e depois aumenta novamente, conforme a conversão do CO₂ aumenta no decorrer da reação (Figura 16a). Isto indica que esse período de 4 h de reação, o sistema está em regime transiente. Enquanto, a seletividade do metanol diminui nesse período transiente, a seletividade do CO aumenta proporcionalmente e a seletividade do metano se mantém constante. Essa queda acentuada na seletividade do metanol e consequentemente aumento da seletividade do CO, indica que está ocorrendo uma alteração nos sítios ativos do catalisador. De acordo com Fellenberg *et al.* (2021), em temperaturas acima de 250°C as partículas de CuO no CNT migram de dentro para fora do CNT e sofrem sinterização. Portanto, pode-se supor que na etapa de redução a 300°C e durante a reação a 250°C, as partículas de CuO e ZrO₂ dispersas nos CNTs se deslocam até se aproximarem para formarem a interface Cu-O-Zr, que é um importante sítio ativo para ocorrer a produção do metanol ou formam as vacâncias de oxigênio no decorrer do processo catalítico (Fellenberg *et al.*, 2021; Kattel *et al.*, 2016; Marcos *et al.*, 2023; Zao *et al.*, 2023; Zhong *et al.*, 2020). Esta suposição corrobora com as imagens de MET e EDS (Figuras 12 (g-j) e 13 (k-m)), que se percebe uma aglomeração das partículas nas paredes e fora dos CNTs no catalisador Zr/Cu/CNT pós-reação, além de um pequeno aumento no diâmetro médio das partículas dentro dos CNTs (1,5 nm para 2,6 nm) (Figura 13 (k-p)). Portanto, a diminuição da seletividade do metanol, e consequentemente o aumento da seletividade do CO, pode ser devido a mobilidade das partículas de CuO ou ZrO₂ no CNT até formar a interface Cu-O-Zr, e a partir desse contato ou proximidade dos óxidos metálicos, aumenta a quantidade de sítios ativos para produção do metanol e por consequência, começa a aumentar a seletividade do metanol. Enquanto, as partículas de cobre e zircônia se deslocam pelo CNT, ocorre a produção do CO, e como observado no catalisador de Cu/CNT, o CuO no CNT favorece a rota da reação RWGS + hidrogenação do CO para produzir metanol. Além disso, a seletividade do metanol também pode estar reduzindo nessa etapa inicial da reação, devido a oxidação do Cu⁰ para Cu⁺ ou Cu⁺ para CuO, pelo oxigênio atômico (O*) dissociado do CO₂ ou pela água gerada como subproduto da reação de hidrogenação do CO₂ (Marcos *et al.*, 2023; Swallow *et al.*, 2023). Porém,

o H₂ da reação continua reduzindo o CuO que foi oxidado e o CO produzido também pode auxiliar na redução do Cu₂O para Cu⁰ (Swallow *et al.*, 2023). Quando o CuO interage com a ZrO₂, as vacâncias de oxigênio da ZrO₂, podem estabilizar o Cu⁺ (Cu₂O), evitando que seja reduzido para Cu⁰ (Marcos *et al.*, 2023; Sato *et al.*, 2013; Zhong *et al.*, 2020). De acordo com Marcos *et al.* (2023); Nakamura *et al.* (1996); Vu; Desgagnés; Iliuta (2021) a produção de metanol é proporcional a quantidade de Cu⁺/Cu⁰, pois além de dissociar o H₂, pode auxiliar na estabilização dos compostos intermediários da hidrogenação do CO₂ a metanol.

O catalisador Cu/Zr, também apresenta uma redução na seletividade do metanol e consequentemente aumento da seletividade do CO (Figura 16 b,c) no início da reação (30 minutos), mas a seletividade do metanol se mantém constante até 4 h de reação (~65%) e depois aumenta para ~80%. O Cu/Zr já apresenta a interface Cu-O-Zr, que é um importante sitio ativo para produção do metanol, então, o que pode estar ocorrendo é a oxidação e redução do cobre durante a reação até estabilizar a proporção Cu⁰/Cu⁺ (Marcos *et al.*, 2023; Swallow *et al.*, 2023), ou possui tamanho de partículas de CuO maiores (“bulk”) na superfície da ZrO₂, que são difíceis de reduzir (Figura 14), por isso demora 4 h para aumentar a seletividade do metanol (Van Den Berg *et al.*, 2016).

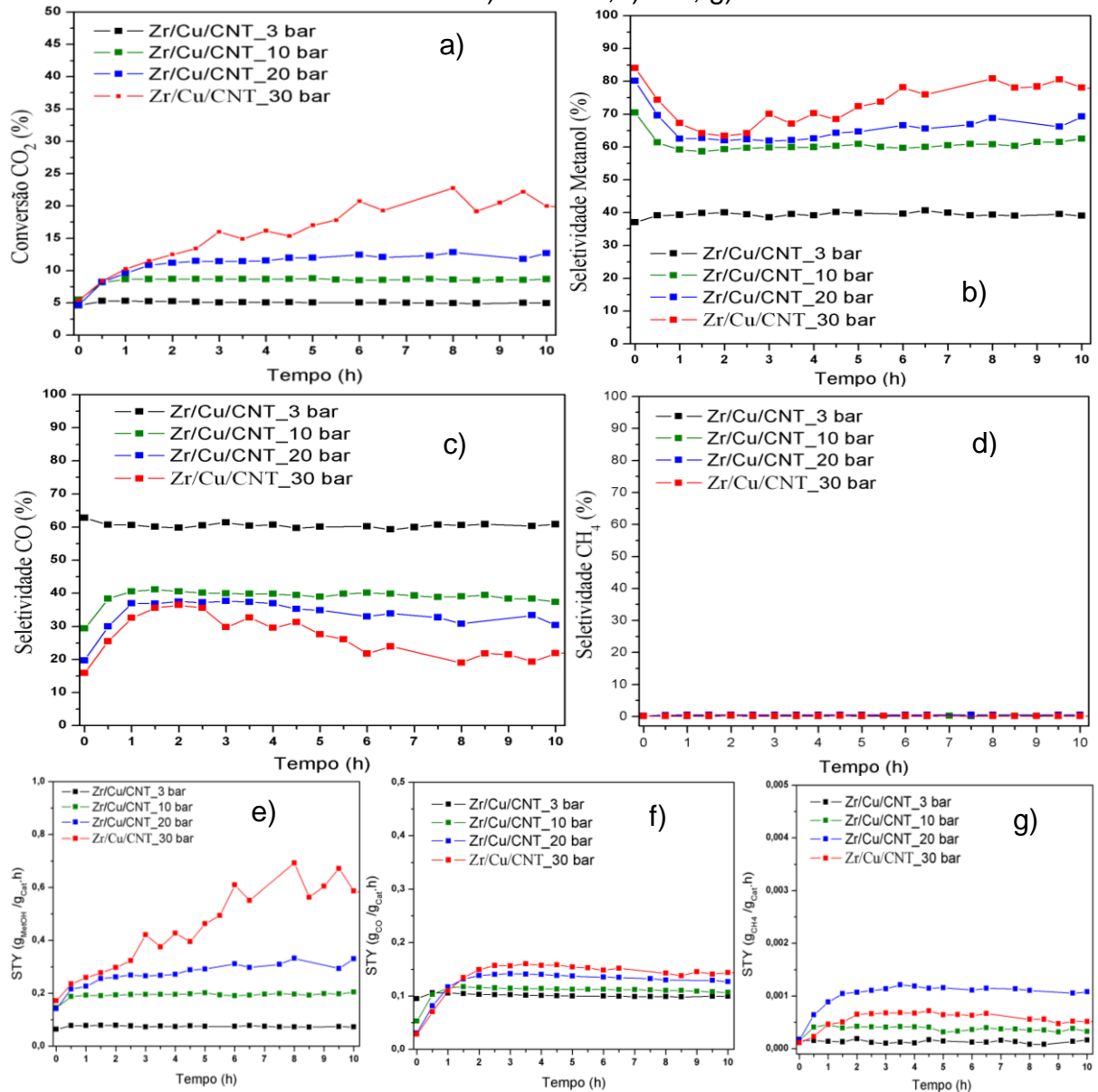
Em relação aos rendimentos (STY) o catalisador de Zr/Cu/CNT apresentou maior rendimento para o metanol (~1 g_{metanol}/g_{cat.h}) e CO (~0,14 g_{CO}/g_{cat.h}) após 10 h de reação em comparação com os demais catalisares. Além disso, todos os catalisadores apresentaram um baixo rendimento ao metano (CH₄) (menor que 0,0012 g_{CH4}/g_{cat.h}). O CH₄ pode ser produzido pela hidrogenação do CO₂ ou CO, porém na proporção de 1CO₂:4H₂ ou 1CO:3H₂, que é maior que a proporção para produção de metanol (1CO₂:3H₂ ou 1CO:2H₂) ou pela reação do CNT com H₂ (Figura 14), que é difícil de ocorrer na temperatura da reação (250°C), por isso a seletividade e rendimento do metano são menores em comparação com o metanol e CO (Qu *et al.*, 2020; Saeidi *et al.*, 2021; Sun, Li e Zhang, 2016; Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021).

5.2.2 Teste catalítico variando a pressão da reação

O catalisador Zr/Cu/CNT foi selecionado para os testes variando as condições de reação, pois apresentou a melhor atividade catalítica (conversão do CO₂ ~30%) e maior rendimento do metanol (~1,0 g_{metanol}/g_{cat.h}), que é o produto de interesse dessa reação, em comparação com os demais catalisadores (Figura 16 a, e). Foram

realizados testes catalíticos variando a pressão da reação de 3, 10, 20 e 30 bar, estes valores de pressão foram selecionados para verificar o comportamento do catalisador em pressões menores que 30 bar. A Figura 17 (a-g) apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 17 - Teste catalítico variando a pressão da reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C, a) Conversão do CO₂; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH₄; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH₄.



Fonte: Própria

Na Figura 17a, pode-se observar que somente a 30 bar que a conversão do CO₂ aumenta ao longo do tempo de reação até ~20% em 10 h. Para os testes catalíticos a 3, 10 e 20 bar a conversão do CO₂ estabiliza em 5%, ~8% e ~11% após 30 min, 1 h e 1,5 h de reação, respectivamente.

Na Figura 17b, também se observa que somente a 30 bar, a seletividade do metanol apresenta uma redução acentuada, seguida de um aumento ao longo da reação até ~80%. Para os testes a 10 e 20 bar ocorre a redução da seletividade do metanol no início da reação, mas após 1 h de reação a seletividade do metanol fica relativamente estável em torno de 60-65%. O teste a 3 bar a seletividade a metanol permanece estável ~39% durante as 10h de reação. Em relação a seletividade do CO (Figura 17c) pode-se observar que o teste a 3 bar apresentou maior seletividade ao CO ~60% durante a reação. O teste a 30 bar conforme aumenta a seletividade do metanol, a seletividade ao CO diminui, ou seja, ocorre uma mudança no catalisador que favorece a produção do metanol como explicado no item (5.2.1). Todos os testes apresentam seletividade ao metano (CH₄) menor que 0,6%.

Em relação aos rendimentos (STY) dos produtos o teste a 30 bar apresentou os maiores rendimentos para o metanol (~0,6 g_{metanol}/g_{cat}.h) e CO (~0,14 g_{CO}/g_{cat}.h) durante a reação.

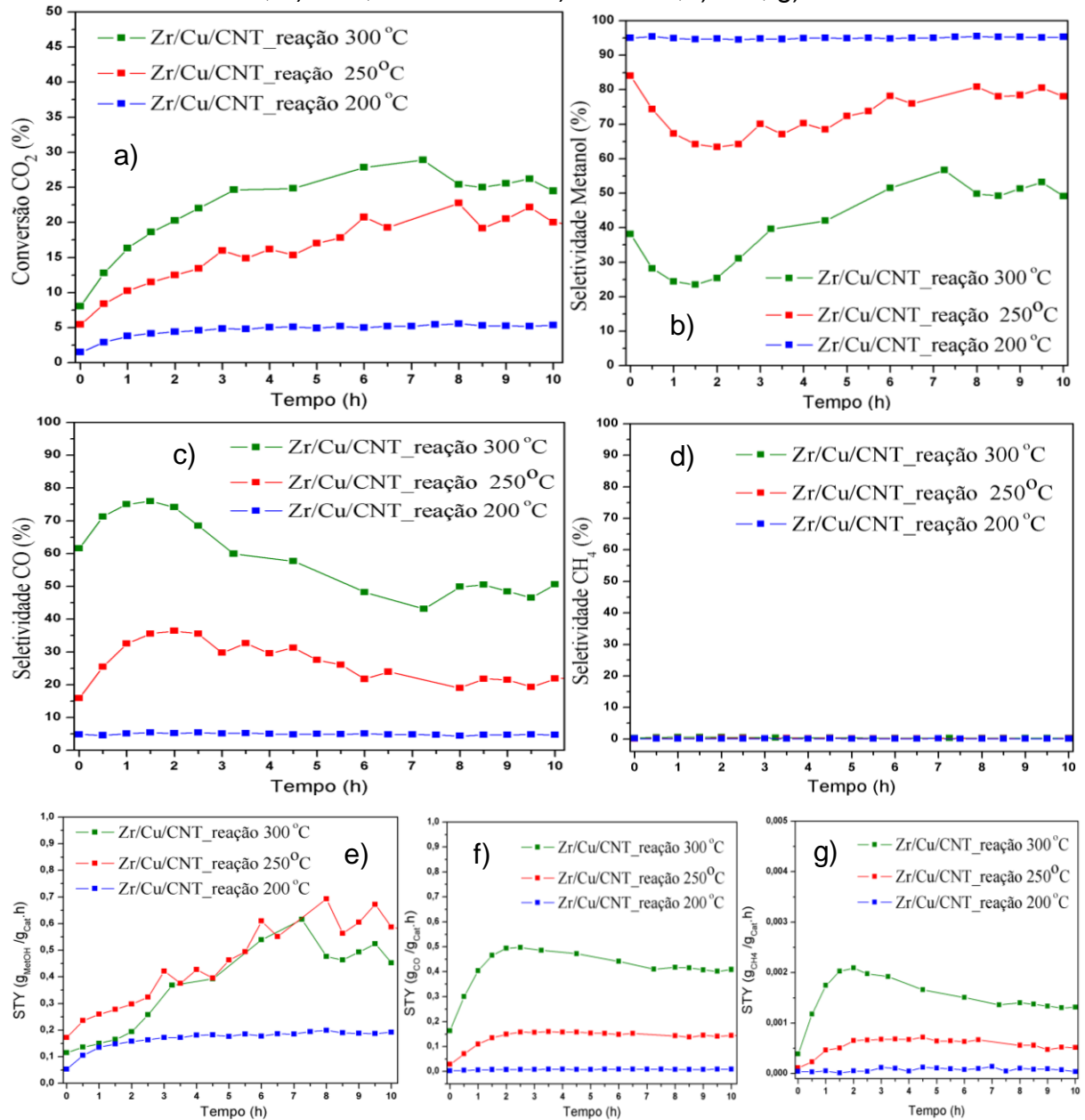
Portanto, os resultados dos testes catalíticos variando a pressão de 3, 10, 20 e 30 bar estão de acordo com a literatura (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019; Zhong *et al.*, 2020), que informa que o aumento da pressão da reação de hidrogenação do CO₂, aumenta a conversão do CO₂ e favorece a produção do metanol, pois desloca o equilíbrio químico da reação para produção do metanol. Contudo, somente no teste a 30 bar, se observa essa modificação na seletividade do metanol e do CO no catalisador Zr/Cu/CNT no início da reação. A reação a pressões intermediárias 10 e 20 bar, diminui a seletividade do metanol, mas após 1h a seletividade se mantém constante, sugerindo que ocorre a oxidação do cobre pelo CO₂, mas não ocorre a mobilidade das partículas de CuO no CNT, sugerindo que a produção do metanol ocorre pela rota RWGS + Hidrogenação do CO, mas também pelas partículas de CuO e ZrO₂ que estiverem próximas para interagirem. A reação a baixa pressão (3 bar), o catalisador Zr/Cu/CNT favorece a produção do CO, indicando que não ocorre modificação no catalisador a baixas pressões. Por isso, a alta pressão (30 bar) é um fator que permite uma maior mobilidade das partículas de CuO no CNT até se aproximarem das partículas de ZrO₂ dispersas no CNT.

5.2.3 Teste catalítico variando a temperatura da reação

Foram realizados testes catalíticos com o catalisador Zr/Cu/CNT variando a temperatura da reação em 200°C, 250°C e 300°C a 30 bar. A Figura 18 (a-g)

apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 18 - Teste catalítico variando a temperatura da reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 30 bar, a) Conversão do CO₂; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH₄; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH₄.



Fonte: Própria

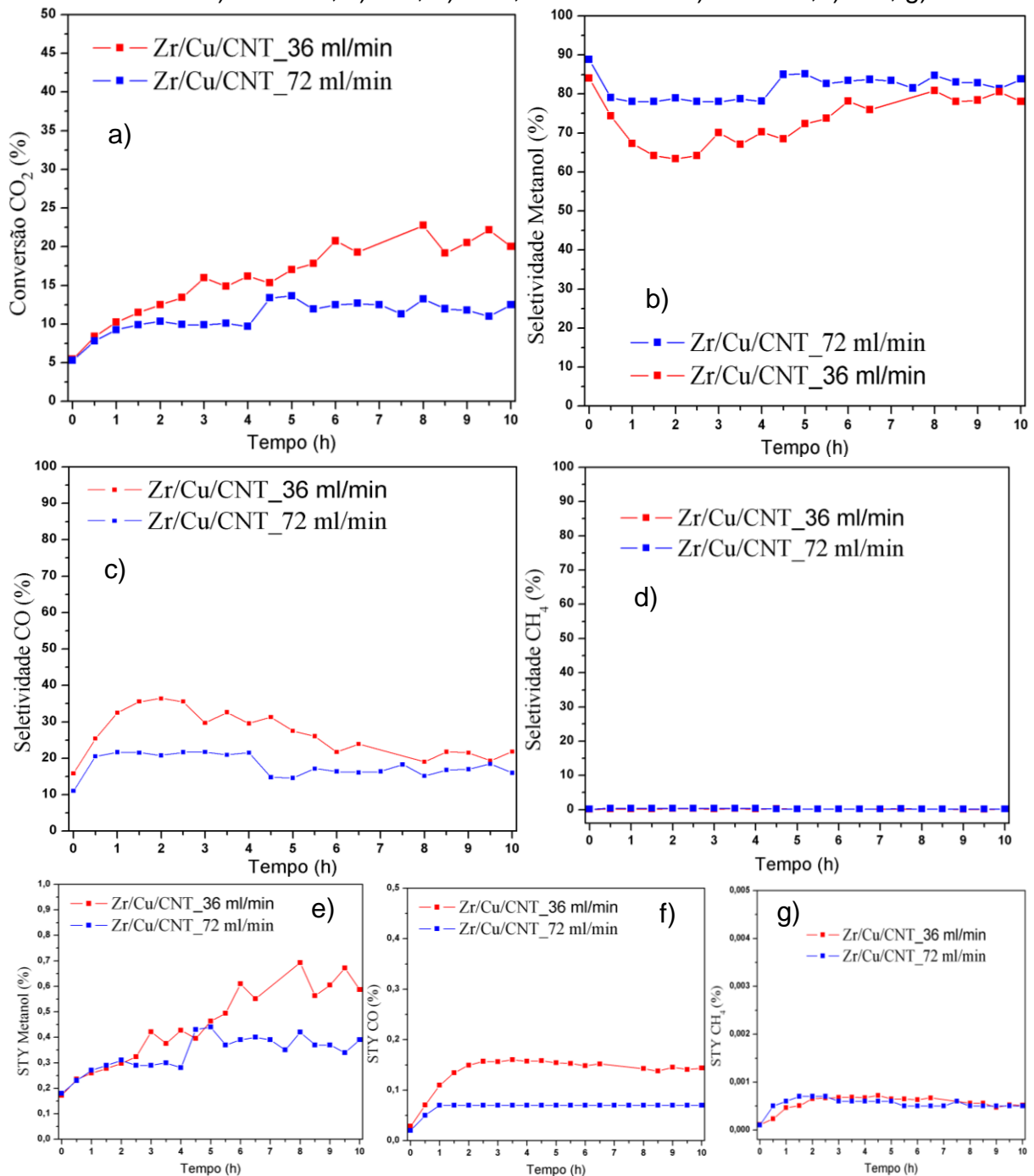
Conforme aumenta a temperatura de reação, a conversão do CO₂ também aumenta (Figura 18a), porém a seletividade do metanol diminui (Figura 18b). Isso se deve ao fato da reação de hidrogenação do CO₂ a metanol ser uma reação exotérmica, ou seja, libera calor. Portanto, o aumento da temperatura da reação (300 °C), favorece a produção do CO (seletividade do CO de 50-75%) pela reação reversa da shift (RWGS) (Figura 18c), que é uma reação endotérmica, ou seja, absorve calor. Apesar

da temperatura de 200°C, apresentar elevada seletividade do metanol (~90%), a conversão do CO₂ e rendimento do metanol são muito baixos, 5% e 0,1 g_{metanol}/g_{cat}.h, respectivamente. Por isso, a temperatura de 250°C é a mais indicada para a reação de hidrogenação do CO₂ a metanol, pois apresenta conversão do CO₂ em torno de 20% e elevada seletividade do metanol ~80% após as 10 horas de reação. Estes resultados estão de acordo com a literatura e o equilíbrio das reações (Leonzio; Zondervan; Foscolo, 2019; Marcos *et al.*, 2023; Zachopoulos; Heracleous, 2017; Zhong *et al.*, 2020). Também, pode-se observar que a pressão de 30 bar e nas temperaturas de 250°C e 300°C apresentam o mesmo comportamento inicial da seletividade do metanol. Isso indica que tanto a pressão quanto a temperatura influenciam na modificação do catalisador durante a reação.

5.2.4 Teste catalítico variando a vazão de entrada da mistura de H₂/CO₂

Foram realizados testes catalíticos com o catalisador Zr/Cu/CNT variando a vazão de entrada da mistura H₂/CO₂ da reação de 36 mL/min e 72 mL/min a 250°C e 30 bar. A Figura 19 (a-g) apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 19 - Teste catalítico variando a vazão de entrada da mistura H_2/CO_2 na reação com o catalisador Zr/Cu/CNT a 30 bar e $250^\circ C$, a) Conversão do CO_2 ; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH_4 ; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH_4 .



Fonte: Própria

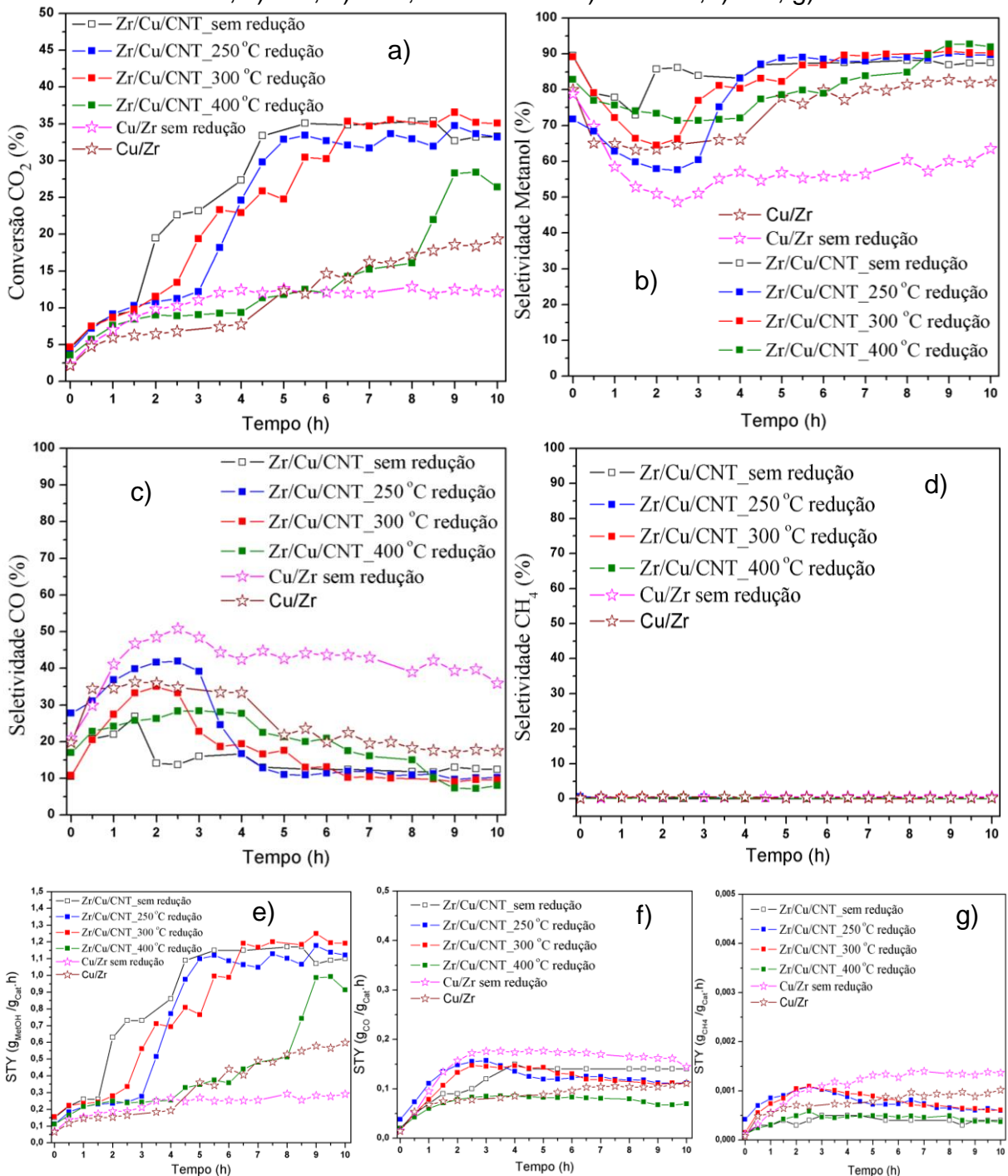
Dobrando o valor da vazão de entrada da mistura H_2/CO_2 de 36 mL/min para 72 mL/min, observa-se que a conversão do CO_2 reduz de ~20% para 12,5%. Isso ocorre devido a diminuição do tempo de contato dos gases de entrada H_2 e CO_2 com os sítios ativos do catalisador (Dharmalingam *et al.*, 2023; Kattel *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2024). Contudo, a seletividade do metanol para ambos os testes catalíticos se

manteve próxima ~80%. Porém, o rendimento do metanol para 36 mL/min da vazão de entrada da mistura de H₂/CO₂ foi 1,5 vezes maior que o rendimento do metanol para 72 mL/min após as 10h de reação.

5.2.5 Teste catalítico variando a temperatura de redução do catalisador

Também foram realizados testes catalíticos com o catalisador Zr/Cu/CNT alterando a temperatura de redução (sem redução, 250°C, 300°C, 400°C) para analisar a sua influência na atividade catalítica da hidrogenação do CO₂ a metanol. De acordo com o TPR-H₂ (Figura 14) a 300°C, o cobre nos catalisadores está reduzido, possibilitando melhor atividade catalítica, pois o Cu⁺ ou Cu⁰ são sítios ativos para a quebra das moléculas de H₂ e CO₂ (Yang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2011). Também foram feitos os testes catalíticos com o catalisador de Cu/Zr sem reduzir e reduzido a 300°C. A Figura 20 (a-g) apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 20 - Teste catalítico variando a temperatura de redução no catalisador Zr/Cu/CNT e reação a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO₂; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH₄; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH₄.



Fonte: Própria

Na Figura 20a, pode-se observar que a reação realizada com catalisador de Zr/Cu/CNT sem reduzir e reduzidos a 250°C e 300°C, apresentaram os melhores resultados de conversão do CO₂ (30-35%) ao longo da reação. Isso indica que as temperaturas de redução do catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C e 300°C são eficientes para a redução do CuO e formar os sítios ativos do cobre para reação, corroborando

com os dados do TPR-H₂ (Figura 14). Em relação ao teste com o catalisador Zr/Cu/CNT sem reduzir, uma possível explicação para sua elevada conversão do CO₂ (30-35%) durante a reação é que o H₂ alimentado no reator, a temperatura de 250°C e pressão a 30 bar e o CO produzido reduziram o CuO a Cu⁺ ou Cu⁰ durante a reação (Marcos *et al.*, 2023; Swallow *et al.*, 2023). Portanto, além de ocorrer a reação de hidrogenação do CO₂, também ocorre simultaneamente a redução e oxidação do CuO no catalisador Zr/Cu/CNT (Marcos *et al.*, 2023; Swallow *et al.*, 2023). Além disso, como o catalisador não foi reduzido a 300°C, evitou-se a aglomeração das partículas de CuO no início da reação. As partículas de CuO com interação mais fraca com CNT, ou seja, sem estarem interagindo com um grupo funcional do CNT, podem ter sido carregadas com mais facilidade pelo CNT até interagir com a ZrO₂, por isso a estabilização da seletividade do metanol foi mais rápida (2 h) (Fellenberg *et al.*, 2021; Sundaram *et al.*, 2018).

O teste com redução a 400°C, a conversão do CO₂ (~26% após 10 h reação) demorou para aumentar, mas ainda foi menor que os testes com redução a 250°C e 300°C. Provavelmente, a temperatura de 400°C, aglomerou as partículas de CuO, diminuindo a área superficial dos sítios ativos (Fellenberg *et al.*, 2021; Van Den Berg *et al.*, 2016).

O catalisador de Cu/Zr apresenta uma conversão CO₂ próxima a do catalisador Zr/Cu/CNT reduzido a 400°C, mas após as 10 h de reação a sua conversão é menor ~19%. O Cu/Zr sem reduzir manteve uma conversão do CO₂ mais estável ao longo da reação ~12%. Porém, em relação a seletividade do metanol o catalisador de Cu/Zr sem reduzir apresentou a pior seletividade a metanol ~60% comparado com os outros testes catalíticos, indicando que o cobre suportado na zircônia não reduz totalmente durante a reação a 250°C, este resultado corrobora com TPR-H₂ do Cu/Zr (Figura 14). Portanto, o cobre precisa ser reduzido para produzir metanol, caso contrário o catalisador será mais seletivo ao CO e ao CH₄, como o Cu/Zr sem reduzir com seletividade de ~40% para o CO e ~0,6% para o CH₄ (Vu; Desgagnés; Iliuta, 2021). A seletividade do metanol dos demais testes catalíticos com o catalisador Zr/Cu/CNT (sem redução, 250°C, 300°C, 400°C) e Cu/Zr reduzido a 300°C se manteve na faixa de ~80-90% a partir das 5h até as 10 h de reação.

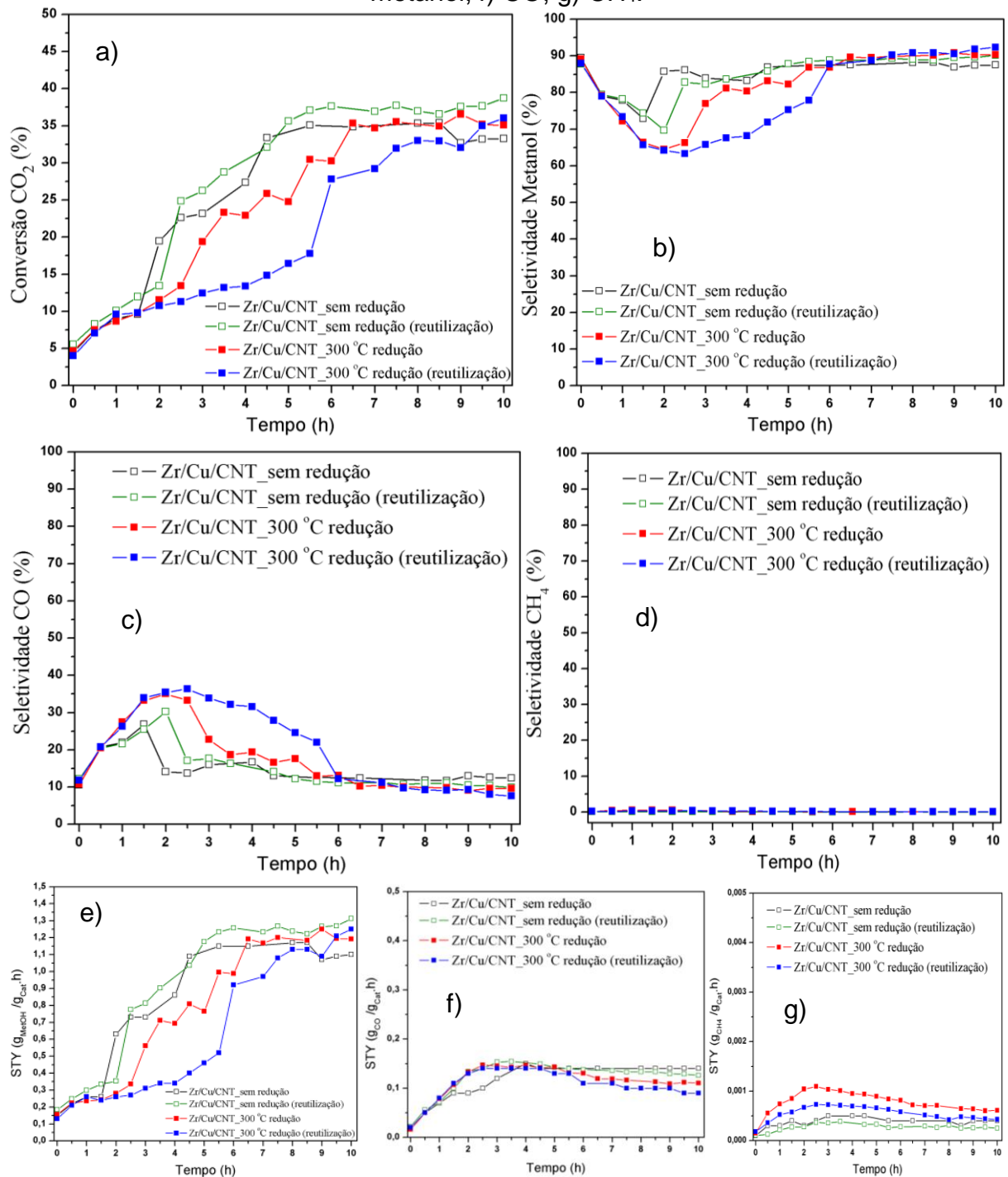
Em relação ao rendimento do metanol (STY) os testes com o catalisador Zr/Cu/CNT sem reduzir e reduzido a 250°C, 300°C, apresentaram os melhores

resultados (1; 1,1; 1,2 g_{metanol}/g_{cat.h} após 10 h de reação, respectivamente). O catalisador de Cu/Zr sem reduzir apresentou maiores rendimentos para o CO (~0.17 g_{CO}/g_{cat.h}) e CH₄ (~0,0014 g_{CH4}/g_{cat.h}).

5.2.6 Teste catalítico reutilizando o catalisador

O teste catalítico reutilizando o catalisador Zr/Cu/CNT foi realizado utilizando o catalisador sem redução e reduzido a 300°C para comparação. Não foi realizado um tratamento térmico com H₂ nos catalisadores reutilizados antes da etapa de reação a 250°C e 30 bar. O teste de reuso do catalisador “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido” foi realizado no dia seguinte ao termino da reação com exposição do catalisador por 30 minutos a atmosfera ambiente. O teste de reuso do catalisador “Zr/Cu/CNT sem reduzir” foi realizado após 2 dias com o catalisador exposto a atmosfera ambiente. A Figura 21 (a-g) apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 21 - Teste catalítico reutilizando catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO₂; Seletividade b) metanol, c) CO, d) CH₄; Rendimento e) metanol, f) CO, g) CH₄.



Fonte: Própria

Na Figura 21a, pode-se observar que a conversão do CO₂ aumenta ao longo da reação em todos os testes catalíticos. Os testes reutilizando o catalisador também apresentaram conversão do CO₂ inicial em torno de 4%, ou seja, o catalisador é reoxidado ao entrar em contato com o ar atmosférico após a reação. Pode-se observar que os testes com o catalisador “Zr/Cu/CNT sem reduzir reutilizado” apresentou

maior conversão do CO₂ que o catalisador “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido reutilizado” ao longo da reação e após 10 h de reação obteve-se ~38% e 35% de conversão CO₂, respectivamente. Indicando que o tamanho das partículas no catalisador reutilizado, influenciam na redução do catalisador durante a reação, pois como observado no histograma do diâmetro das partículas medido nas imagens de MET do catalisador Zr/Cu/CNT fresh e pós-reação com redução a 300°C (Figura 13 m, p), ocorreu um aumento de 1,7 vezes no diâmetro médio das partículas dentro dos CNT, isso pode dificultar a redução do catalisador reutilizado durante a reação a 250°C (Fellenberg *et al.*, 2021; Van Den Berg *et al.*, 2016). Porém, era preciso verificar o tamanho das partículas do catalisador “Zr/Cu/CNT_sem reduzir pós-reação”, se realmente eram menores que as partículas do “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido pós-reação”, para facilitar a redução durante a reação.

Em relação a seletividade do metanol e ao CO (Figura 21 b, c), o catalisador “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido reutilizado” apresentou a menor seletividade a metanol durante as 6 h de reação em comparação aos demais catalisadores e, portanto, maior seletividade ao CO durante esse período. Este comportamento de maior seletividade para o CO é semelhante ao resultado obtido com catalisador de 10Cu/CNT, que apresenta maior tamanho de partículas 1-11 nm (Figura 12 f). Porém, após as 6 h de reação a seletividade o metanol começou a aumentar até 90% após as 10 h de reação, indicando que o catalisador “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido reutilizado” demorou para estabilizar a seletividade do metanol, devido ao aumento do tamanho de partícula dos óxidos metálicos (Figura 13 m, p), que dificultou a redução do catalisador durante a reação e formação dos sítios ativos para hidrogenação do CO₂ a metanol (Fellenberg *et al.*, 2021; Van Den Berg *et al.*, 2016).

Os catalisadores “Zr/Cu/CNT_sem reduzir” e “reutilizado” estabilizaram a seletividade dos produtos (metanol 86-89%, CO 10-12% e metano 0,04-0,05%) após aproximadamente 4 h de reação. Portanto, os catalisadores “Zr/Cu/CNT_sem reduzir” e “reutilizado” apresentaram um comportamento mais estável que os “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido” e “reutilizado”. Contudo, após as 10 h de reação os catalisadores “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido” e “reutilizado” apresentaram maior seletividade a metanol 90%.

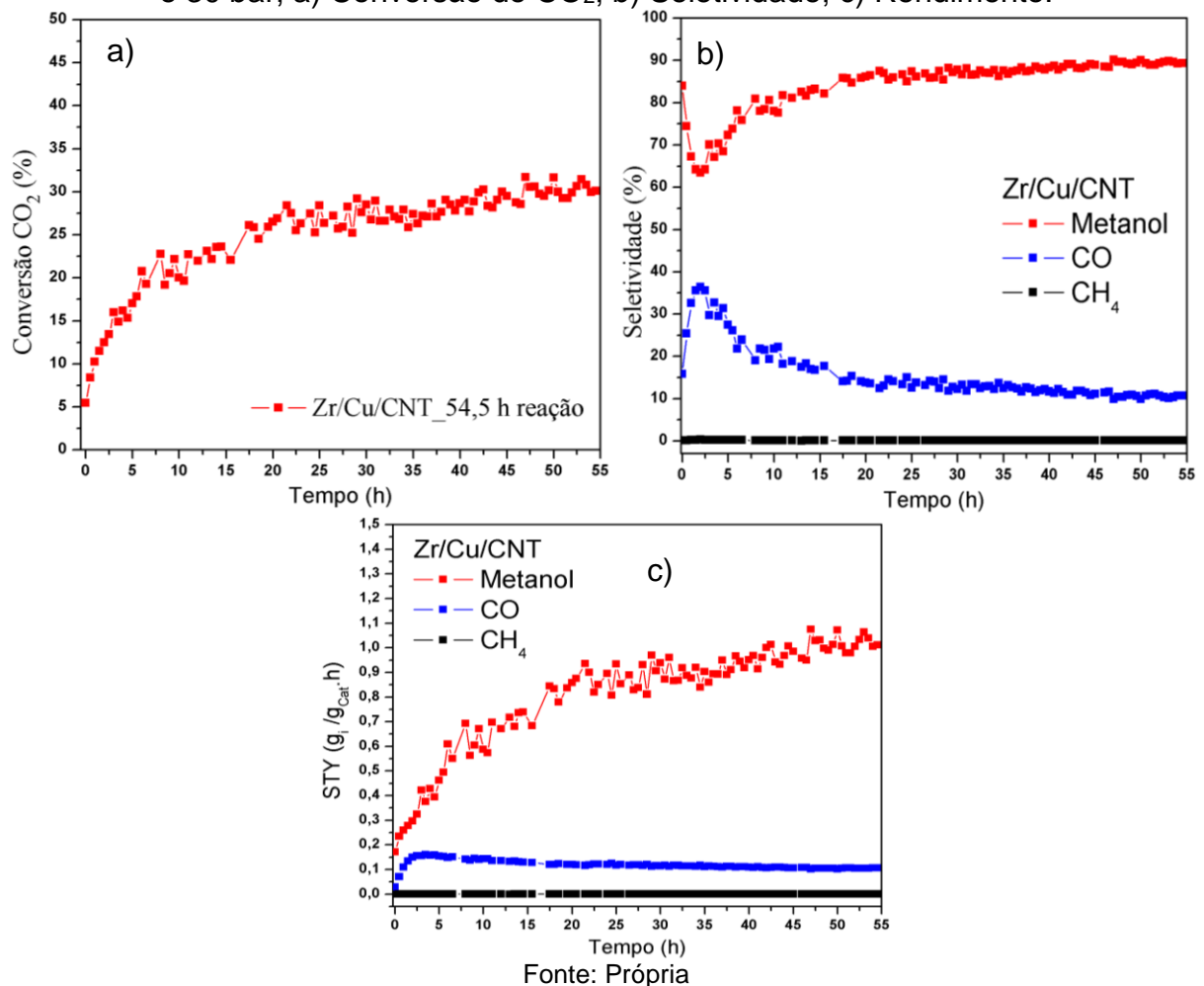
Em relação aos rendimentos (STY) (Figura 21 (e-g)) o catalisador “Zr/Cu/CNT_sem reduzir reutilizado” apresentou o melhor rendimento a metanol de

1,3 g_{metanol}/g_{cat}.h após 10 h de reação, pois apresentou maior conversão do CO₂ e elevada seletividade do metanol ao longo da reação. O “Zr/Cu/CNT_300°C reduzido” teve o menor rendimento do CO apesar da elevada seletividade ao CO (0,09 g_{CO}/g_{cat}.h após 10 h de reação), a sua conversão do CO₂ foi a menor comparada aos demais catalisadores deste teste.

5.2.7 Teste catalítico de estabilidade do catalisador

O teste catalítico de estabilidade foi realizado com o catalisador Zr/Cu/CNT reduzido a 300°C e reação a 250°C e 30 bar por 54,5 h. A Figura 22 (a-c) apresenta os resultados da conversão do CO₂, seletividade e rendimento dos produtos da reação.

Figura 22 - Teste catalítico de estabilidade do catalisador Zr/Cu/CNT a 250°C e 30 bar, a) Conversão do CO₂; b) Seletividade; c) Rendimento.



Na Figura 22a, pode-se observar que a conversão do CO₂ aumenta com o tempo, a partir das 12 h de reação, a conversão se manteve acima de 20%, depois das 48 h, a conversão variou entre 29-31%, até obter 30% após as 54,5 h de reação. A seletividade do metanol (Figura 22b) começa a aumentar após 2,5 h de reação, a

partir de 12 h, a seletividade do metanol se mantém acima de 80%, até finalizar a reação com 89% após as 54,5 h. A seletividade do CO (Figura 22b) apresenta um comportamento oposto a seletividade do metanol, no início da reação, a seletividade do CO começa a aumentar até no máximo 36% em 2 h de reação, depois diminui com o tempo de reação, até 10% após as 54,5 h de reação. Durante as 15 h de reação a seletividade do metano (CH₄) (Figura 22b) se manteve entre 0,1-0,2%, mas também decaiu com o tempo de reação até 0,05% de CH₄ após 54,5 h. O rendimento do metanol (Figura 22c) foi aumentando durante a reação até 1,0 g_{metanol}/g_{cat}.h após 54,5 h de reação. O rendimento do CO (Figura 22c) sofreu um aumento até atingir 0,15 g_{CO}/g_{cat}.h em 2,5 h de reação e após 6 h começou a diminuir o rendimento do CO até 0,10 g_{CO}/g_{cat}.h após 54,5 h. O rendimento do CH₄ (Figura 22c) se manteve constante durante a reação (3x10⁻⁴ g_{CH₄}/g_{cat}.h após 54,5 h de reação). Portanto, pode-se observar que o catalisador Zr/Cu/CNT é um catalisador estável para reação de hidrogenação de CO₂ a metanol a 250°C e 30 bar e promissor para reações mais longas, pois até 54,5 h de reação não apresentou desativação do catalisador.

6. CONCLUSÃO

Os catalisadores com CuO e/ou ZrO₂ suportados nos CNTs apresentaram partículas de tamanho de 1 a 10 nm e dispersas dentro dos CNTs, indicando que o método de preparo dos catalisadores desenvolvido por impregnação incipiente foi eficiente. Em relação aos testes catalíticos de hidrogenação do CO₂ a metanol, o CNT e a Zr/CNT não apresentaram atividade catalítica. O catalisador de 10Cu/CNT apresentou uma baixa conversão do CO₂ no máximo de 5%, e elevada seletividade ao CO no máximo 75%, indicando que o metanol é produzido pela rota RWGS+CO-Hydro. Os catalisadores de Cu/Zr, Cu/Zr/CNT e Zr/Cu/CNT são mais seletivos ao metanol que o 10Cu/CNT, indicando que a zircônia e a interface Cu-O-Zr são sítios ativos para adsorver o CO₂, formar e estabilizar os intermediários da reação e ocorrer o “spillover” do H* para a produção do metanol. Nos catalisadores Cu/Zr/CNT e Zr/Cu/CNT, a conversão do CO₂ aumenta com o tempo, porém o Zr/Cu/CNT apresentou uma conversão do CO₂ de 1,2 vezes maior que o Cu/Zr/CNT após 10 h de reação. Isso sugere que a ordem de impregnação influenciou no tamanho e dispersão das partículas dentro do CNT, mas a seletividade ao metanol nos dois catalisadores e no Cu/Zr foram semelhantes ~85%. Além disso, os catalisadores de Cu/Zr/CNT, Zr/Cu/CNT e Cu/Zr apresentaram o mesmo comportamento da

seletividade do metanol, uma queda e em seguida um aumento da seletividade, sugerindo que este período de 4 h de instabilidade da reação, se trata de um estado transiente, em que ocorre uma mudança estrutural no catalisador. Essa alteração na estrutura do catalisador, pode ser que as partículas de CuO ou ZrO₂, que tenham fraca interação com CNTs, estejam se deslocando até formarem a interface Cu-O-Zr. Outra suposição é a redução e oxidação do catalisador até estabilizar a proporção Cu⁺/Cu⁰, que são importantes sítios ativos para adsorver e dissociar o H₂ e estabilizar intermediários da reação para as próximas etapas. Ademais, pode-se observar que somente a pressão a 30 bar a 250°C e 300°C que ocorre esta modificação no catalisador Zr/Cu/CNT. As demais pressões 10 e 20 bar a conversão (~8%, ~11%) e seletividade (60-65%) se mantem constantes. Assim, como no teste a 3 bar, em que seletividade do metanol permanece estável em ~39% durante as 10h de reação, pode-se observar que a reação à baixa pressão (3 bar) favorece a produção do CO. Em relação aos testes reutilizando o catalisador Zr/Cu/CNT, pode-se observar que o catalisador pode ser reutilizado, mas a sua atividade catalítica volta ao início (conversão inicial do CO₂ ~4%) e o catalisador que foi reduzido a 300°C na reação anterior e reutilizado, demorou 6 h para estabilizar a seletividade do metanol, sugerindo que ocorreu a sinterização das partículas do CuO e/ou ZrO₂ após a 1ª reação. Por último, o catalisador Zr/Cu/CNT se manteve estável durante 54,5 h de reação, finalizando a reação com conversão do CO₂ de 30% e seletividade do metanol de 89%. Portanto, o catalisador de Zr/Cu/CNT é um catalisador promissor para a hidrogenação do CO₂ a metanol.

7. TRABALHOS FUTUROS

Sugestões de trabalhos futuros:

Análise de Espectroscopia de Fotoelétrons na região de Raios X (XPS) para verificar o estado de oxidação do CuO, ZrO₂ e os grupos funcionais ligados no CNT.

Caracterização do catalisador a alta pressão.

Estudos teóricos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT) podem contribuir para entender e explicar a alteração que ocorre no catalisador de Zr/Cu/CNT durante a reação a 30 bar e 250°C, além de estudar o mecanismo da reação.

8. APOIO FINANCEIRO

“O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001” (CAPES, 2018, Portaria n° 206).

Apoio financeiro do Processo n. 2018/01258-5 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARADO, M. The changing face of the global methanol industry. **Insights (IHS Chemical Bulletin)**, n. 3, p. 10–11, 2016.

AQEL, A. *et al.* Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, p. 1–23, 2012.

ATSBHA, T. A. *et al.* A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 44, p. 101413, 2021.

BENKO, A. *et al.* Covalently bonded surface functional groups on carbon nanotubes: From molecular modeling to practical applications. **Nanoscale**, v. 13, p. 10152–10166, 2021.

BRASIL. Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. **Portaria n°206, de 4 de setembro de 2018**. Dispõe sobre obrigatoriedade de citação da CAPES. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 05 set. 2018.

CAETANO, K. S. *et al.* MWCNT/zirconia porous composite applied as electrochemical sensor for determination of methyl parathion. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 309, p. 110583, 2020.

CORRÊA, João Vítor Soares. **Influência do agente precipitante na síntese de catalisadores Cu-ZrO₂ aplicados na conversão de glicerol a acetol e propilenoglicol**. 2021. 168 f. - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2021.

DE FREITAS, Isabel Cristina. **Formação de Acetato de Etila a partir do Etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da carga de cobre nas propriedades físicas e catalíticas**. 2010. 70 f. - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos/SP, 2010.

DHARMALINGAM, B. C. *et al.* Unravelling the role of metal-metal oxide interfaces of Cu/ZnO/ZrO₂/Al₂O₃ catalyst for methanol synthesis from CO₂: Insights from experiments and DFT-based microkinetic modeling. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 332, p. 122743, 2023.

DIETZ, W. A. **Response factors for gas chromatographic analyses**. [S. l.: s. n.], 1967.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol. **Ministério de Minas e Energia**, [s. l.], p. 29, 2019.

ESTEVES, L. M.; OLIVEIRA, H. A.; PASSOS, F. B. Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 65, p. 1–12, 2018.

FELLENBERG, A. K. *et al.* Iron and copper nanoparticles inside and outside carbon nanotubes: Nanoconfinement, migration, interaction and catalytic performance in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 404, p. 306–323, 2021.

FERRIER, D. C.; HONEYCHURCH, K. C. Carbon Nanotubes (CNT)-Based. **Biosensors**, v. 11, p. 1–33, 2021.

GAO, P. *et al.* Influence of modifier (Mn, La, Ce, Zr and Y) on the performance of Cu/Zn/Al catalysts via hydrotalcite-like precursors for CO₂ hydrogenation to methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 468, p. 442–452, 2013.

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of methanol synthesis on cu through CO₂ and CO hydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 1, p. 365–384, 2011.

HOFFMANN, E. G. Calculation of Relative Molar Response Factors of Thermal Conductivity Detectors in Gas Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 10, p. 1216–1222, 1962.

JOUSUKA, T.; TADA, S. Adsorption of CO₂ on Amorphous and Crystalline Zirconia: A DFT and Experimental Study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 127, p. 6998–7008, 2023.

KATTEL, S. *et al.* Optimizing Binding Energies of Key Intermediates for CO₂ Hydrogenation to Methanol over Oxide-Supported Copper. **Journal of the American Chemical Society**, v. 138, p. 12440–12450, 2016.

KRONKA, Matheus S *et al.* **Sustainable microwave-assisted hydrothermal synthesis of carbon-supported ZrO₂ nanoparticles for H₂O₂ electrogeneration.** [s. d.]. 1–36 f. - University of São Paulo, São Carlos/SP, [s. d.].

LEONZIO, G.; ZONDERVAN, E.; FOSCOLO, P. U. Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, p. 7915–7933, 2019.

LI, H. *et al.* Thermogravimetric analysis and TEM characterization of the oxidation and defect sites of carbon nanotubes synthesized by CVD of methane. **Materials Science and Engineering: A**, v. 473, p. 355–359, 2008.

LIANG, H. *et al.* Catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu-based catalysts: Active sites profiling and regulation strategy as well as reaction pathway exploration. **Fuel Processing Technology**, v. 252, p. 107995, 2023.

LIANG, X. L. *et al.* Carbon nanotube-supported Pd – ZnO catalyst for hydrogenation of CO₂ to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, p. 315–322, 2009.

LIU, N. *et al.* Cu-Co composite oxides supported on multi-walled carbon nanotubes for catalytic removal of CO in a H₂-rich stream. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 27, n. 5, p. 523-529, 2014.

MA, Q. *et al.* Effect of catalytic site position: Nickel nanocatalyst selectively loaded inside or outside carbon nanotubes for methane dry reforming. **Fuel**, v. 108, p. 430–438, 2013.

MARCOS, F. C. F. *et al.* Surface interaction of CO₂/H₂ mixture on mesoporous ZrO₂: Effect of crystalline polymorph phases. **Applied Surface Science**, v. 496, p. 143671, 2019.

MARCOS, F. C. F. *et al.* The role of copper crystallization and segregation toward enhanced methanol synthesis via CO₂ hydrogenation over CuZrO₂ catalysts: A combined experimental and computational study. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139519, 2023.

METHANEX. **Methanol as a Marine Fuel**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.methanex.com/about-methanol/marine-fuel/>. Acesso em: 18/11/2023.

METHANOL INSTITUTE. **Methanol Applications**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.methanol.org/applications/>. Acesso em: 18/11/2023.

NAKAMURA, J. *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, p. 223–230, 1996.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. **10.3. Syngas Conversion to Methanol**. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://netl.doe.gov/research/carbon-management/energy-systems/gasification/gasifipedia/methanol>. Acesso em: 18/11/2023.

POKROVSKI, K.; JUNG, K. T.; BELL, A. T. Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia. **Langmuir**, v. 17, p. 4297–4303, 2001.

QU, Y. *et al.* Reduction of aromatic nitro compounds over Ni nanoparticles confined in CNTs. **Applied Catalysis A: General**, v. 590, p. 117311, 2020.

PUIGDOLLERS, A. R.; ILLAS, F.; PACCHIONI, G. Reduction of Hydrogenated ZrO₂ Nanoparticles by Water Desorption. **ACS Omega**, v. 2, p. 3878–3885, 2017.

SAEDY, S.; HAGHIGHI, M.; AMIRKHOSROW, M. Hydrothermal synthesis and physicochemical characterization of CuO/ZnO/Al₂O₃ nanopowder. Part I: Effect of crystallization time. **Particuology**, v. 10, p. 729–736, 2012.

SAEIDI, S. *et al.* Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — Current challenges and future directions. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 85, p. 100905, 2021.

SAGAR, G. V. *et al.* Dispersion and reactivity of copper catalysts supported on Al₂O₃-ZrO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 13881–13888, 2006.

- SATO, A. G. *et al.* Effect of the ZrO₂ phase on the structure and behavior of supported Cu catalysts for ethanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 1–17, 2013.
- SILVA, K. C.; CORIO, P.; SANTOS, J. J. Characterization of the chemical interaction between single-walled carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles by thermogravimetric analyses and resonance Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 86, p. 103–108, 2016.
- SILVA, W. M. *et al.* Surface properties of oxidized and aminated multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 6, p. 1078–1086, 2012.
- SUN, Y.; LI, C.; ZHANG, A. Preparation of Ni/CNTs catalyst with high reducibility and their superior catalytic performance in benzene hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 522, p. 180–187, 2016.
- SUNDARAM, R. M. *et al.* Copper/carbon nanotube composites: Research trends and outlook. **Royal Society Open Science**, v. 5, p. 180814, 2018.
- SWALLOW, J. E. N. *et al.* Revealing the Role of CO during CO₂ Hydrogenation on Cu Surfaces with In Situ Soft X-Ray Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 145, p. 6730–6740, 2023.
- TESSONNIER, J. P. *et al.* Selective deposition of metal nanoparticles inside or outside multiwalled carbon nanotubes. **ACS Nano**, v. 3, n. 8, p. 2081–2089, 2009.
- THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
- TOMA, Henrique. **Nanotecnologia Molecular – Materiais e Dispositivos**. 1a. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2016.
- VAN DEN BERG, R. *et al.* Impact of the synthesis route of supported copper catalysts on the performance in the methanol synthesis reaction. **Catalysis Today**, v. 272, p. 87–93, 2016.
- VU, T. T. N.; DESGAGNÉS, A.; ILIUTA, M. C. Efficient approaches to overcome challenges in material development for conventional and intensified CO₂ catalytic hydrogenation to CO, methanol, and DME. **Applied Catalysis A, General**, v. 617, p. 118119, 2021.
- WANG, G. *et al.* Carbon dioxide hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂/CNTs: Effect of carbon surface chemistry. **RSC Advances**, v. 5, p. 45320–45330, 2015.
- WANG, Y. H. *et al.* Structure-activity relationships of Cu-ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol: interaction effects and reaction mechanism. **RSC Advances**, v. 7, p. 8709–8717, 2017.
- WITOON, T. *et al.* CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZrO₂ catalysts: Effects of zirconia phases. **Chemical Engineering Journal**, v. 293, p. 327–336, 2016.

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

WU, C. *et al.* Inverse ZrO₂/Cu as a highly efficient methanol synthesis catalyst from CO₂ hydrogenation. **Nature Communications**, v. 11, p. 5767, 2020.

XU, Y. *et al.* Cu-supported nano-ZrZnO_x as a highly active inverse catalyst for low temperature methanol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environment and Energy**, v. 344, p. 123656, 2024.

YADAV, M. D. *et al.* Advances in the application of carbon nanotubes as catalyst support for hydrogenation reactions. **Chemical Engineering Science**, v. 272, p. 118586, 2023.

YANG, Y. *et al.* Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO₂/H₂/H₂O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 10–17, 2013.

ZACHOPOULOS, A.; HERACLEOUS, E. Overcoming the equilibrium barriers of CO₂ hydrogenation to methanol via water sorption: A thermodynamic analysis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, p. 360–367, 2017.

ZAO, H. *et al.* Enhanced conversion of syngas to high-quality diesel fuel over ZrO₂ and acidized carbon nanotube bifunctional catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 250, p. 107920, 2023.

ZENG, S. *et al.* Multi-wall carbon nanotubes as support of copper-cerium composite for preferential oxidation of carbon monoxide. **Journal of Power Sources**, v. 293, p. 1016–1023, 2015.

ZHAO, Y. F. *et al.* Insight into methanol synthesis from CO₂ hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H₂O. **Journal of Catalysis**, v. 281, p. 199–211, 2011.

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

ZOU, T. *et al.* Design of technical ZnO/ZrO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to green methanol. **Journal of Catalysis**, v. 430, p. 115344, 2024.