

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÁCIDO-BASE DOS CATALISADORES DE  
Cu/Zn/Nb UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA  
HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>**

Debora Rodrigues Jahnel

Trabalho de Graduação apresentado ao  
Departamento de Engenharia Química da  
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fernandes Gomes

São Carlos - SP

2025

## BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 30 de junho de 2025 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: Janaina Fernande Gomes, DEQ/UFSCar

Convidado: Adriana Paula Ferreira Palhares, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Ruy de Sousa Junior, DEQ/UFSCar

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Katia e Marcos, pelo incentivo constante, apoio incondicional e o amor, graças a vocês construí minha trajetória acadêmica. Mesmo diante das adversidades e desafios, vocês sempre estiveram ao meu lado, oferecendo encorajamento e confiança. Este bacharel em Engenharia Química é tão meu quanto de vocês. Aos meus irmãos, Roberta e Tiago, um agradecimento especial pelo suporte. Vocês foram peças-chaves para enfrentar essa jornada. Não poderia deixar de mencionar meus sobrinhos, Maria Victória, Heloísa e Caio, que mesmo longe estiveram presentes, as risadas trouxeram leveza e alegria aos momentos mais intensos e desafiadores. A saudade que sinto por todos vocês, devido à distância, só reforça o quanto são importantes na minha vida.

À UFSCar e aos professores do DEQ – UFSCar pelo compartilhamento do conhecimento e a formação profissional e pessoal que me foi oferecida ao longo dos anos da graduação. As entidades, AEQ UFSCar, EQ Júnior e ENACTUS, por me desenvolver profissionalmente e que me fizeram conhecer várias pessoas incríveis, que pretendo carregar para vida. Tudo isso graças a um ensino público gratuito e de qualidade. Agradeço também as minhas amigas do apartamento 161A, Carol, Júlia e Brenda. Conhecer vocês foi um presente inestimável. Viver experiências, desafios e conquistas com vocês enriqueceu minha vida, jamais esquecerei nossos momentos.

À minha orientadora, Janaina Fernandes Gomes, pela orientação, conselhos e pelas discussões científicas desde o PRH até ao trabalho de conclusão do curso. Também agradeço a Luana do Nascimento Rocha de Paula por todo o apoio, paciência e pelas discussões científicas que contribuíram veementemente para a minha formação durante a iniciação científica. Neste sentido à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), que, através do programa PRH 39/ANP/FINEP, ofertaram o suporte financeiro e contribuíram para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

São uma série de obrigadas por uma série de coisas. Talvez se pudéssemos integrar essas séries, eu conseguiria mensurar a soma dos infinitos encontros e assim dimensionar a área de gratidão que eu tenho por cada uma dessas e mais outras tantas pessoas. À todos vocês, meu mais profundo agradecimento, obrigada!

## RESUMO

A aplicação do CO<sub>2</sub> como insumo industrial pode vir a ser uma alternativa sustentável para a produção de *commodities* químicas, como o metanol, ao mesmo tempo em que poderá reduzir a concentração deste gás na atmosfera e minimizar seus efeitos negativos. Catalisadores à base de cobre vem sendo intensamente investigados em reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. Em estudos recentes, catalisadores de Cu/Zn promovidos com Nb apresentaram maior conversão de CO<sub>2</sub> e maior seletividade a metanol do que o catalisador não promovido e Cu/Zn promovido com outros metais, mas esse comportamento ainda não foi completamente entendido. Normalmente, na reação catalítica de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o aumento da basicidade superficial pode favorecer a etapa de adsorção do CO<sub>2</sub>. Entretanto, no geral, a adição de Nb leva a um aumento na acidez dos materiais, o que em princípio parece controverso. Neste contexto, o objetivo do presente trabalho foi contribuir para o entendimento das propriedades ácido-base de catalisadores de Cu e Zn promovidos com diferentes teores mássicos de Nb. Os materiais foram sintetizados via co-precipitação e caracterizados por difratometria de raios X (DRX), fisissorção de N<sub>2</sub>, dessorção à temperatura programada de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> (DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub>), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e fluorescência de raios X (FRX). A partir das caracterizações realizadas foi possível verificar que os materiais apresentaram características de cristalinidade, morfológicas e texturais similares às de materiais obtidos em trabalhos anteriores. A partir dos resultados de DTP-CO<sub>2</sub> constatou-se que a basicidade dos materiais com diferentes teores de Nb não apresentou uma variação considerável. Por outro lado, os resultados de DTP-NH<sub>3</sub> mostraram alterações relevantes na acidez dos materiais com o aumento do teor de Nb. O material de Cu<sub>50</sub>/Zn<sub>45</sub>/Nb<sub>5</sub>, que outrora havia apresentado melhor desempenho catalítico para a produção de metanol, também apresentou uma menor acidez do que os outros materiais, dando indícios de que a menor acidez possa ser o fator determinante para maximizar a produção de metanol nesse material. Comparado à literatura, os resultados de DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub> são consistentes, indicando boa reprodutibilidade. A menor acidez pode estar relacionada à alta temperatura de calcinação (450 °C).

Palavras-chaves: metanol, hidrogenação de CO<sub>2</sub>, catálise heterogênea, nióbio, Cu/Zn/Nb.

## ABSTRACT

The use of CO<sub>2</sub> as an industrial input could become a sustainable alternative for the production of chemical commodities, such as methanol, while also contributing to reducing the concentration of this gas in the atmosphere and mitigating its negative effects. Copper-based catalysts have been intensively investigated for the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. In recent studies, Cu/Zn catalysts promoted with Nb exhibited higher CO<sub>2</sub> conversion and greater selectivity to methanol compared to the non-promoted Cu/Zn catalysts and those promoted with other metals; however, this behavior has not been fully understood. Typically, in CO<sub>2</sub> hydrogenation catalytic reactions, an increase in surface basicity can favor the CO<sub>2</sub> adsorption step. Nevertheless, the addition of Nb generally leads to an increase in the acidity of the materials, which at first appears to be counterintuitive. In this context, the objective of the present study was to contribute to the understanding of the acid-base properties of Cu and Zn catalysts promoted with different Nb mass fractions. The materials were synthesized by coprecipitation and characterized by X-ray diffraction (XRD), N<sub>2</sub> physisorption, temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> (TPD-CO<sub>2</sub> and TPD-NH<sub>3</sub>), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray fluorescence (XRF). From the characterizations performed, it was possible to verify that the materials exhibited crystallinity, morphology, and textural properties similar to those obtained in previous studies. Based on the results of TPD-CO<sub>2</sub>, it was observed that the basicity of the materials with different Nb contents did not show a considerable variation. On the other hand, the TPD-NH<sub>3</sub> results showed significant variations in the acidity of the materials with increasing Nb content. The Cu<sub>50</sub>/Zn<sub>45</sub>/Nb<sub>5</sub> material, which had previously shown the best catalytic performance for methanol production, also exhibited lower acidity than the other materials, suggesting that lower acidity may be the determining factor for maximizing methanol production in this material. Compared to the literature, the TPD-CO<sub>2</sub> and TPD-NH<sub>3</sub> results are consistent, indicating good reproducibility. The lower acidity may be related to the high calcination temperature (450 °C).

Keywords: methanol, CO<sub>2</sub> hydrogenation, heterogeneous catalysis, niobium, Cu/Zn/Nb.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 SUPORTES E PROMOTORES.....	20
2.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	24
2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	26
3. OBJETIVOS .....	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	28
<b>4.1.1 Síntese dos catalisadores à base de CuZn com diferentes teores mássicos de Nb e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .....</b>	<b>28</b>
4.1.1.1 Materiais .....	28
4.1.1.2 Equipamento.....	28
4.1.1.3 Procedimento Experimental .....	29
4.2 CARACTERIZAÇÕES .....	33
<b>4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX) .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2.2 Difração de raios X (DRX).....</b>	<b>33</b>
<b>4.2.3 Fisissorção de nitrogênio.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.5 Dessorção de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> à temperatura programada (DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub>)</b>	<b>35</b>
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1 CATALISADORES DE CuZn COM DIFERENTES TEORES DE NB .....	36
5.2 CATALISADOR DE Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	44
5.3 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM MOLÉCULAS SONDAS DE CO <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> .....	45
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES .....	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	52

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Concentração de CO <sub>2</sub> [ppm] na atmosfera entre 1950 e 2020	10
<b>Figura 1.2.</b>	Diferença global de temperatura média entre 1885 e 2020 (graus Celsius)	12
<b>Figura 1.3.</b>	Comparação entre a energia potencial de uma reação com e sem um catalisador	13
<b>Figura 1.4.</b>	Possíveis produtos da reação de hidrogenação catalítica do dióxido de carbono	14
<b>Figura 1.5.</b>	Participação do metanol na cadeia produtiva industrial	15
<b>Figura 1.6.</b>	Histórico do mercado nacional de metanol	16
<b>Figura 1.7.</b>	Desativação do catalisador Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durante a reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> para a formação de metanol	17
<b>Figura 2.1.</b>	Imagens de MET dos materiais: (a) SBA-15 support; (b) Cu/ZnO/SBA-15 e (c) Nb/Cu/ZnO/SBA-15	22
<b>Figura 2.2</b>	Seletividade dos catalisadores de CuZn com diferentes teores de Nb: (A) 0%, (B) 2,5%, (C) 5%, (D) 7,5% (E)10% e (F) 15%	23
<b>Figura 2.3</b>	Imagens de MET do catalisador de CuZn promovido com 5% de Nb sintetizado por diferentes vias: (A) Co-precipitação, (B) Deposição-precipitação, (C) Impregnação via úmida e (D) Impregnação via seca	25
<b>Figura 4.1</b>	Fluxograma da síntese dos catalisadores de Cu/Zn/Nb	32
<b>Figura 5.1</b>	Difratograma do material de CuZn após a secagem por diferentes metodologias	36
<b>Figura 5.2</b>	Difratogramas de raios X dos materiais: (A) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> , (B) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>47,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> , (C) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>45</sub> Nb <sub>5</sub> , (D) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>42,5</sub> Nb <sub>7,5</sub> , (E) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>40</sub> Nb <sub>10</sub> e (F) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>35</sub> Nb <sub>15</sub>	37
<b>Figura 5.3</b>	Isotermas de adsorção e dessorção correspondente aos materiais: (A) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50</sub> , (B) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>47,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> , (C) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>45</sub> Nb <sub>5</sub> , (D) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>40</sub> Nb <sub>10</sub> e (E) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>35</sub> Nb <sub>15</sub> .	40
<b>Figura 5.4</b>	Distribuição de poros dos materiais: (A) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>47,5</sub> Nb <sub>2,5</sub> , (B) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>45</sub> Nb <sub>5</sub> , (C) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>40</sub> Nb <sub>10</sub> e (E) Cu <sub>50</sub> Zn <sub>35</sub> Nb <sub>15</sub> .	41
<b>Figura 5.5</b>	Imagens de MET dos materiais CuZn, CuZnNb <sub>5</sub> , CuZnNb <sub>10</sub> e CuZnNb <sub>15</sub>	42
<b>Figura 5.6</b>	Mapeamento de EDS com distribuição elementar dos metais componentes dos materiais: Cu <sub>50</sub> Zn <sub>45</sub> Nb <sub>5</sub> , Cu <sub>50</sub> Zn <sub>40</sub> Nb <sub>10</sub> e Cu <sub>50</sub> Zn <sub>35</sub> Nb <sub>15</sub>	43
<b>Figura 5.7</b>	Difratograma de raio X do material de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44

<b>Figura 5.8</b>	Perfis de dessorção à temperatura programada dos catalisadores de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ , $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ , $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com molécula sonda de $\text{NH}_3$	46
<b>Figura 5.9</b>	Perfis de dessorção à temperatura programada dos catalisadores de $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ , $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ , $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5$ com molécula sonda de $\text{CO}_2$	47

## LISTA DE TABELAS

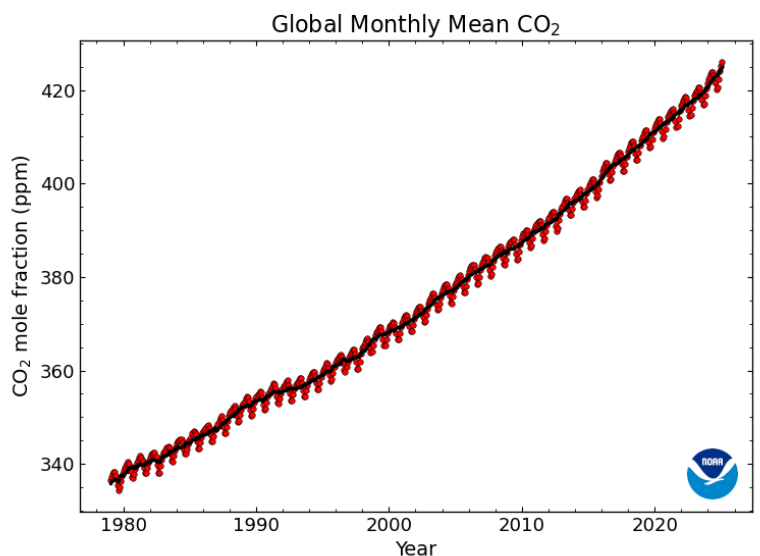
<b>Tabela 2.1.</b>	Trabalhos realizados que reportam o uso de catalisadores à base de Cu para a síntese de metanol a partir de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub>	19
<b>Tabela 2.2.</b>	Áreas específicas do catalisador de CuZn promovido com 5% de Nb sintetizado por diferentes vias.	26
<b>Tabela 2.3.</b>	Propriedades físico-químicas e métodos para avaliá-las	27
<b>Tabela 4.1.</b>	Massa dos sais precursores empregados na síntese dos materiais de Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50-x</sub> Nb <sub>x</sub> (X é a %m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15).	30
<b>Tabela 4.2.</b>	Massa dos reagentes empregados na síntese do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	30
<b>Tabela 5.1.</b>	Tamanho médio do cristalito de CuO (Lhkl), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em 2θ e tem largura à meia altura representada por β, nos materiais com diferentes teores de Nb	38
<b>Tabela 5.2.</b>	Teores mássicos e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb nos catalisadores com diferentes teores do promotor	39
<b>Tabela 5.3.</b>	Áreas específicas dos materiais de Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50-x</sub> Nb <sub>x</sub> (X é a %m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15), determinadas pelo método BET.	40
<b>Tabela 5.4.</b>	Teores mássicos dos metais nos materiais promovidos com 0%, 5%, 10% e 15% de Nb, obtidos por MET-EDS	43
<b>Tabela 5.5.</b>	Quantidades de CO <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> dessorvidos (mmol g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> ) dos materiais Cu <sub>50</sub> Zn <sub>50-x</sub> Nb <sub>x</sub> (X (%m nominal) = 0, 5 e 15) e Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .	48
<b>Tabela 5.6.</b>	Trabalhos realizados que reportam a quantidades de CO <sub>2</sub> e NH <sub>3</sub> dessorvidos (mmol.g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> ) de diferentes catalisadores a base de Cu utilizando o DTP-CO <sub>2</sub> e DTP-NH <sub>3</sub> , respectivamente	49
<b>Tabela 5.7.</b>	Área Específica dos catalisadores de CZA promovidos com Si e Mn	50

## 1. INTRODUÇÃO

O processo produtivo atual apresenta uma demanda crescente e de constante inovação. Com isso, a necessidade de energia aumenta, o que, por sua vez, acaba gerando uma maior emissão de gases poluentes de efeito estufa (GEE). Segundo o Protocolo de Kyoto, dentre os GEE destacam-se: gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), hexafluoreto de enxofre ( $\text{SF}_6$ ), hidrofluorcarbono (HFC) e perfluorcarbono (PFC).

Segundo a Administração Nacional Oceânica e Atmosférica dos Estados Unidos (*National Oceanic and Atmospheric Administration - NOAA*), instituição responsável por monitorar os oceanos e a atmosfera, a concentração de  $\text{CO}_2$  na atmosfera vem crescendo gradualmente (NOAA et al., 2025). Ao analisar a Figura 1.1 é possível perceber que em 1980 os níveis de gás carbônico não ultrapassavam a margem dos 340 ppm, mas em 2025 chegam a cerca de 420 ppm.

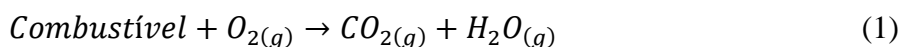
**Figura 1.1.** Concentração de  $\text{CO}_2$  [ppm] na atmosfera entre 1980 e 2025.



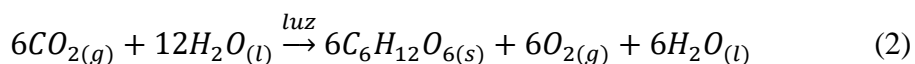
**Fonte:** (NOAA et al., 2025).

Grande parte das emissões de  $\text{CO}_2$  originam-se em etapas produtivas de fábricas e indústrias e/ou da produção de energia advinda da queima de combustíveis (Qin et al., 2013). O setor energético global se baseia em sua maioria em fontes não renováveis (Energy Institute; KMPG; Kearney, 2024). Segundo o relatório de 2024, realizado pela *Energy Institute*, cerca de 80% das fontes globais de energia provém de combustíveis fósseis, como, por exemplo, carvão,

gás natural e petróleo. A reação de combustão de combustíveis compreende a conversão deles em CO<sub>2</sub> e água, na presença de oxigênio e de uma fonte de ignição (Reação 1).



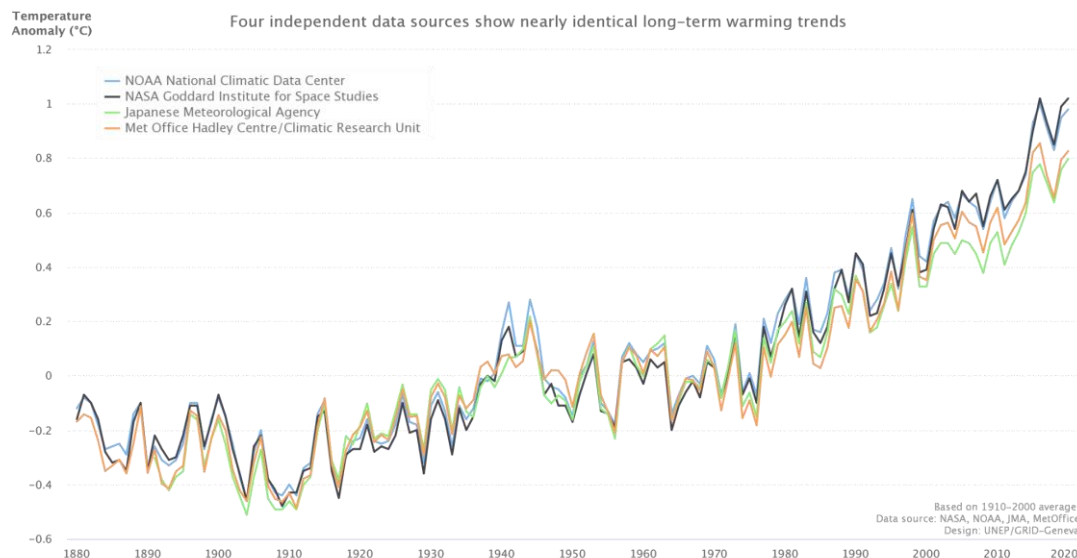
Além das emissões por indústrias e pela combustão de combustíveis, o processo de desmatamento e queimadas das vegetações também contribui para o aumento nos níveis de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Na fotossíntese, que corresponde ao processo fotoquímico de produção de energia em células vegetais, o cloroplasto converte o CO<sub>2</sub> e água em glicose a partir da energia solar (Reação 2). Com o desmatamento e as queimadas, o nível de absorção de CO<sub>2</sub> pelos vegetais diminui nas regiões afetadas. No Brasil, esse processo teve uma intensificação durante o auge da pandemia da COVID-19. Em 2020, houve intensas queimadas no estado do Amazonas. Como consequência disso, segundo o Sistema de Estimativas de Emissões de Gases de Efeito Estufa do Observatório Climático (SEEG), o Brasil foi o único país a apresentar um aumento da emissão de gás carbônico durante aquele período (SEEG, 2020).



A crescente concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera acarreta a intensificação do efeito estufa. O fenômeno do efeito estufa é um processo natural, responsável por manter parte da energia luminosa solar retida na superfície terrestre, contribuindo para a manutenção da temperatura global ideal para o desenvolvimento humano. Entretanto, ao aumentar a concentração de gases atmosféricos responsáveis pelo efeito estufa, como, por exemplo, o gás carbônico, a retenção de quantidades maiores de energia torna-se um problema, causando o superaquecimento global. Com o aumento significativo das temperaturas globais ocorrem alterações nos meios biológicos como, por exemplo, o descongelamento de geleiras, o aumento do nível do mar, a ocorrência de tempestades anômalas e o surgimento descontrolado de pragas, interferindo na manutenção da vida humana (Bushuyev et al., 2018).

De acordo com o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), a temperatura da superfície global da Terra vem aumentando a cada década (Organização das Nações Unidas, 2022). Conforme a Figura 1.2, a temperatura global média em 1880, no período pré-revolução industrial, era 0,2 °C menor que a temperatura global média em 1940. Já em meados dos anos 2020 a diferença em relação à temperatura global média no período anterior à revolução industrial foi de cerca de 1,1°C.

**Figura 1.2.** Diferença global de temperatura média entre 1885 e 2020 (graus Celsius)  
**Global Surface Temperature**



**Fonte:** (Organização das Nações Unidas, 2022).

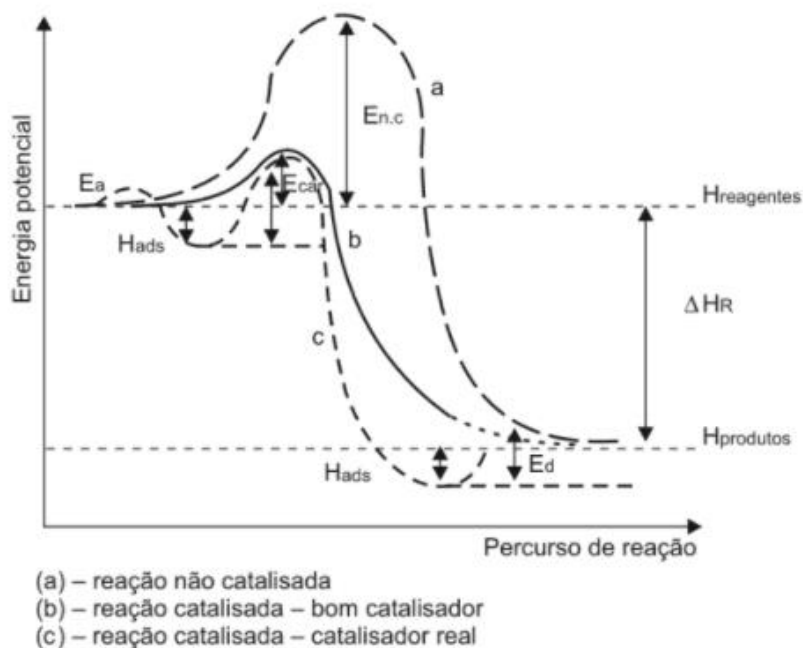
Dessa maneira, é imprescindível diminuir os níveis de concentração de gás carbônico na atmosfera. Neste sentido, como a substituição de fontes fósseis de energia por fontes renováveis é um processo lento, a possibilidade de intensificação da utilização do CO<sub>2</sub> como insumo industrial vem sendo explorada. Seu emprego em outros processos industriais, além dos já existentes, como a síntese de uréia (Ding et al., 2023) e a carbonatação de bebidas (Mirparizi et al., 2023), pode contribuir para a diminuição da concentração desse gás na atmosfera, e, conseqüentemente, de seus impactos ambientais negativos. Dentre as possíveis reações com o CO<sub>2</sub>, destaca-se o processo de hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> para a produção de compostos de valor agregado, como o metanol.

De forma geral, o emprego de catalisadores acelera a velocidade de reação e melhora a conversão dos reagentes em produtos a fim de otimizar o processo e elevar a sua eficiência. O aumento da velocidade se dá pela diminuição da energia de ativação da reação, conforme ilustra a Figura 1.3, e os catalisadores não são consumidos durante a reação.

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes estão em fases diferentes, por exemplo, o catalisador pode ser um sólido, enquanto os reagentes podem ser líquidos ou gasosos. Já na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes estão em uma mesma fase, por exemplo, líquida. Assim, na catálise heterogênea, o catalisador pode ser mais facilmente separado dos reagentes não convertidos e produtos reacionais, favorecendo a sua recuperação

e regeneração, quando necessário. A hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol normalmente é estudada em catalisadores heterogêneos.

**Figura 1.3.** Comparação entre a energia potencial de uma reação com e sem um catalisador.



**Fonte:** (Schmal, 2012).

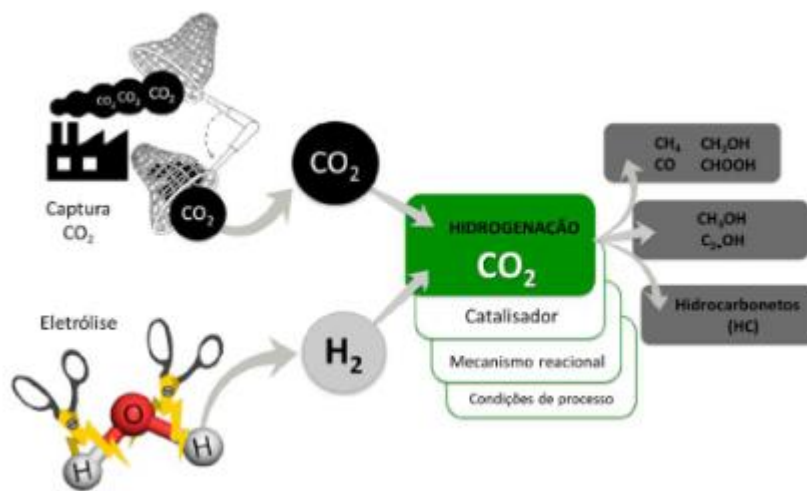
As propriedades do catalisador, como composição química, área específica, acidez e basicidade, e parâmetros reacionais, como a temperatura e a pressão de reação, impactam na atuação do catalisador e, portanto, na velocidade da reação. Uma vez que a reação ocorre na superfície do catalisador, um dos fatores mais importantes é a superfície de contato entre os reagentes e o catalisador heterogêneo. Quanto maior é a interface sólido-fluido, maior é a velocidade de reação. Além disso, a temperatura também representa um parâmetro importante para a determinação da velocidade. Pela Lei de Arrhenius (Equação 1), um aumento da velocidade pode ser alcançado aumentando-se a temperatura reacional. Por outro lado, segundo o princípio de Le Chatelier, as reações exotérmicas, como a de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, são favorecidas em mais baixas temperaturas. Desta maneira, um dos grandes desafios é desenvolver catalisadores que sejam ativos em regiões de temperatura em que a reação é favorecida termodinamicamente.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T}\right) \quad (\text{Equação 1})$$

Outra propriedade importante dos catalisadores heterogêneos são sítios ativos ácidos e básicos. Define-se sítio ativo como uma região cataliticamente ativa (Schmal, 2016). De acordo com a teoria protônica de Brønsted-Lowry, um ácido é um doador de próton e uma base é um receptor de prótons (Skoog et al., 2009). Complementarmente, a teoria do par eletrônico de ácido-base de Lewis propõe que um ácido é um aceptor de elétrons e uma base é um doador de elétrons (Lewis, 1938). Com isso, um sítio ácido corresponde a uma região catalítica com caráter ácido, seja esse ácido de Brønsted-Lowry ou de Lewis. Analogamente, sítios básicos são regiões catalíticas com caráter básico de Brønsted-Lowry ou de Lewis.

A hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> pode gerar diversos produtos, como monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>), metanol (CH<sub>3</sub>OH), hidrocarbonetos (HC), álcoois com dois ou mais átomos de carbono (C<sub>2+</sub>OH), dimetil éter (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), ácido fórmico (CH<sub>2</sub>OOH), entre outros (Álvarez et al., 2017; Wang et al., 2011), como esquematizado na Figura 1.4. Variáveis de processo, como o tipo de catalisador, a temperatura e a pressão, influenciam na seletividade da reação para a formação de um produto específico.

**Figura 1.4.** Possíveis produtos da reação de hidrogenação catalítica do dióxido de carbono.

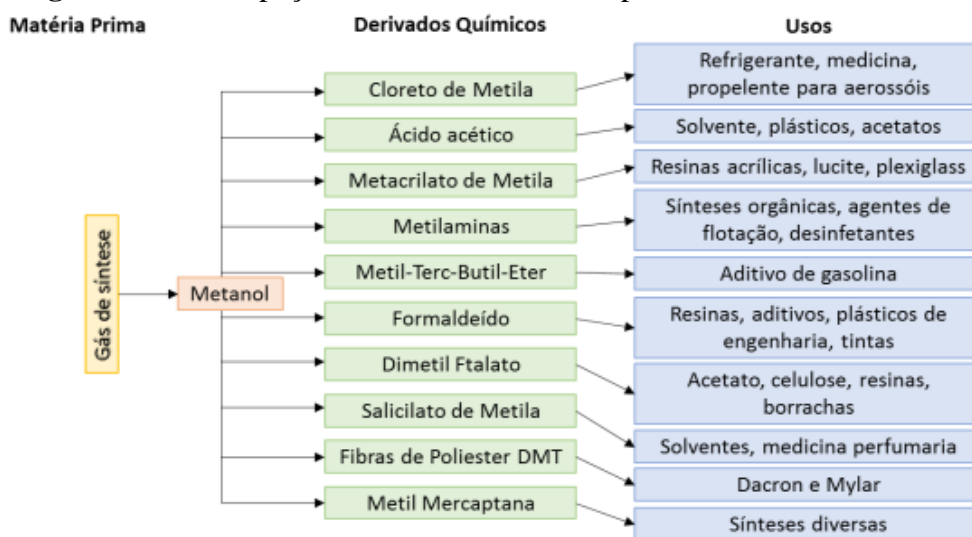


**Fonte:** (Alvarez et al., 2017)

Dentre os possíveis produtos da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o metanol é uma espécie química de grande interesse, visto que é largamente empregado como matéria-prima em indústrias químicas e petroquímicas, além de ser usado como combustível (Wang et al., 2019; Zhong et al., 2020). Cerca de 60% da demanda global por metanol deriva de processos de produção de

compostos químicos utilizados na fabricação de bens de consumo (Charlie Hobson; Carlos Márquez, 2018). A Figura 1.5 ilustra a aplicação do metanol e seus derivados como matéria-prima na cadeia de produção industrial. O metanol também apresenta uma alta octanagem, quando comparada a gasolina, o que possibilita que ele seja usado como combustível alternativo à gasolina (Arapatsakos; Karkanis; Sparis, 2003). Além disso, sua queima é mais limpa quando comparada com a da gasolina, pois produz menos poluentes e menor quantidade de compostos prejudiciais, como formaldeído (Kalwar et al., 2023).

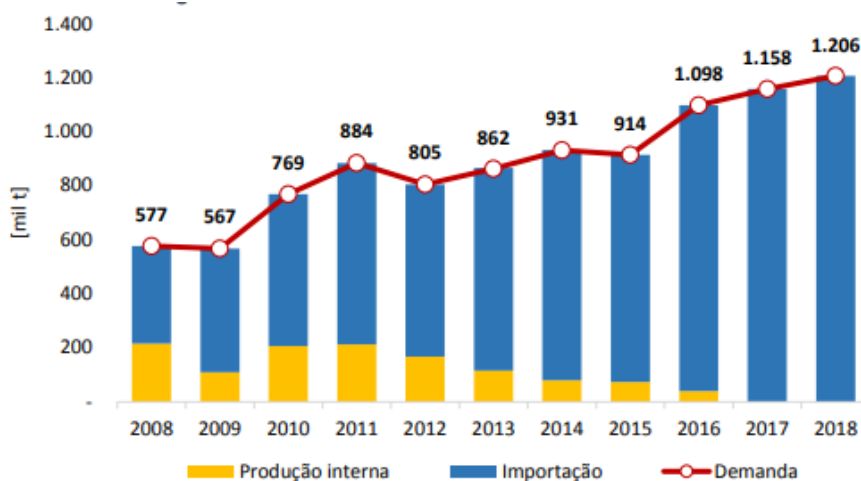
**Figura 1.5.** Participação do metanol na cadeia produtiva industrial.



**Fonte:** (EPE, 2019).

Devido à grande demanda por metanol, sua produção mundial em 2023 foi de, aproximadamente, 98 milhões de toneladas por ano (FGV Energia, 2023), sendo que a capacidade instalada total nesse mesmo ano era de 170,3 milhões de toneladas (Statista, 2024). Conforme a Figura 1.6, mesmo que a demanda por metanol seja grande, de 2008 a 2016, a produção brasileira de metanol foi significativamente inferior à importação desse produto, e desde 2016 não há produção nacional de metanol, o que acarreta a obtenção deste produto exclusivamente a partir de importações.

**Figura 1.6.** Histórico do mercado nacional de metanol.



**Fonte:** (EPE, 2019).

Atualmente, o processo catalítico de fabricação do metanol mais bem estabelecido e o mais empregado na indústria compreende o gás de síntese como reagente. O gás de síntese é uma mistura de CO e H<sub>2</sub> obtida a partir da reação de reforma a vapor de gás natural. O processo de produção de metanol a partir de gás de síntese envolve as reações 3, 4 e 5, mostradas abaixo.



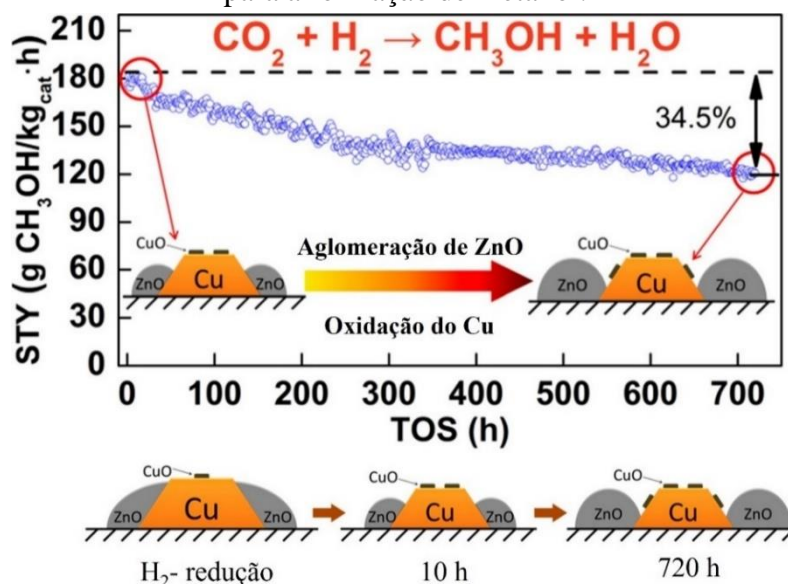
As reações 3, 4 e 5 são processos reversíveis e as reações diretas (da esquerda para a direita) são exotérmicas, ou seja, apresentam um valor negativo de entalpia, associado à liberação de calor. Na produção industrial de metanol, empregam-se catalisadores de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, temperaturas na faixa de 180 °C a 330 °C e pressões em torno de 50 bar a 100 bar (Marcos et al., 2019). Estas condições favorecem os equilíbrios no sentido da formação de metanol. Por outro lado, a geração do gás de síntese ocorre a partir da reforma do gás natural, que tem origem fóssil, o que representa uma desvantagem desse processo.

A reação 4 é conhecida como reação de deslocamento gás-água, do inglês *water-gas shift reaction*. Ela se caracteriza pela reação de simples troca entre o monóxido de carbono (CO) e a água (H<sub>2</sub>O) com a formação de CO<sub>2</sub>. Estudos prévios de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub> mostraram que o CO<sub>2</sub> é o principal composto convertido a metanol, enquanto o CO atua como agente redutor, reagindo com o oxigênio da superfície do catalisador (Ribeiro, 2017). De acordo

com a literatura (Grabow; Mavrikakis, 2011; Mota et al., 2014), o  $\text{CO}_2$  é um importante intermediário da hidrogenação de  $\text{CO}$ , sendo o responsável por 2/3 de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese. Com isso, fica evidente a possibilidade alternativa de produção de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) a partir do  $\text{CO}_2$ , que possui baixo custo e ampla disponibilidade na atmosfera. Desse modo, estudar essa rota produtiva e aprimorá-la para, assim, fomentar o mercado interno de produção de metanol torna-se muito interessante. A hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$  para a síntese do metanol (Reação 5) vem sendo amplamente investigada pela literatura (Ye et al., 2025). Esta reação exige altas pressões de operação, entre 30 e 300 bar, e o emprego de catalisadores complexos para que se atinjam níveis de conversão e seletividade a metanol consideráveis para o processo (Wang et al., 2017).

Os materiais mais estudados no processo de hidrogenação catalítica de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  são à base de  $\text{Cu}$ . Sabe-se que o catalisador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  pode sofrer desativação durante a hidrogenação do  $\text{CO}_2$ , devido à formação de água (Reação 5). A água ocasiona a aglomeração de partículas e a oxidação da fase ativa de cobre metálico, fazendo com que o rendimento a metanol reduza. A Figura 1.7 mostra um esquema da desativação do catalisador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  em diferentes estágios da reação.

**Figura 1.7.** Desativação do catalisador de  $\text{Cu}/\text{ZnO}$  durante a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para a formação de metanol.



**Fonte:** Adaptado de Liang et al., (2019).

Neste sentido, para a hidrogenação catalítica de  $\text{CO}_2$  a metanol buscam-se materiais que sejam ativos, seletivos e estáveis em condições reacionais. Os desempenhos catalíticos dos

materiais estão relacionados com as suas propriedades químicas e físicas, como a dispersão e a natureza dos sítios ativos. Portanto, o entendimento da relação entre as propriedades dos materiais e seus desempenhos catalíticos é essencial para otimizar o processo.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Algumas estratégias que vêm sendo adotadas com o intuito de superar as limitações de catalisadores de Cu envolvem modificações da composição química do catalisador por meio da variação da natureza química do suporte, do teor metálico da fase ativa e da adição de promotores (Cai et al., 2015; Witoon et al., 2016). A Tabela 2.1 reúne informações sobre condições de operação, assim como conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade a metanol da reação de hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub>, referentes a trabalhos realizados previamente com catalisadores à base de Cu.

Na Tabela 2.1, evidencia-se que, nestes trabalhos, a temperatura máxima empregada foi de 300°C e a mínima foi de 200°C e a pressão utilizada variaram de 1 bar a 30 bar. Nota-se que a maior e a menor conversão de CO<sub>2</sub> foram, respectivamente, de 19,5% para o catalisador de Cu/Zn/Al/Zr e 2,0% para o catalisador de Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>. Em contrapartida, a maior e a menor seletividade a metanol foram, respectivamente, de 90% para o catalisador de Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> e de 3,7% para o catalisador de CuZnAlSi. Ademais o catalisador com o rendimento de metanol mais alto foi o catalisador de CuZn.

**Tabela 2.1.** Trabalhos realizados que reportam o uso de catalisadores à base de Cu para a síntese de metanol a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

Catalisador	Condições da reação	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade a CH <sub>3</sub> OH (%)	Rendimento de CH <sub>3</sub> OH (%)	Referência
Cu-Zn	T= 300 °C P= 30 bar	12,9	85,1	11,0	(Xian et al., 2024)
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	4,5	61,0	2,7	(Ma et al., 2019)
Cu <sub>1</sub> La <sub>0,2</sub> /SBA-15	T= 240 °C P= 30 bar	6,0	80,0	4,8	(Chen et al., 2019)
Cu/Zn/Al/Zr	T= 240 °C P= 30 bar	19,5	46,3	9,0	(Ling et al., 2025)
CuZnAlSi	T= 250 °C P= 1 bar	3,3	3,7	0,1	(Pongpanumaporn, 2019)
CuZnAlMn	T= 250 °C P= 1 bar	4,7	9,9	0,5	(Pongpanumaporn, 2019)
Cu/AlCeO	T= 200 °C P= 30 bar	2,9	85,0	2,5	(Li; Guo; Ishihara, 2020)
CuO/CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	4,0	75,0	3,0	(Poto et al., 2022)
Cu-ZnO-ZrO <sub>2</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	2,0	90,0	1,8	(Marcos et al., 2022)
CuZnNb <sub>2,5</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	2,7	34,0	0,9	(Santana, 2021)
CuZnNb <sub>5</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	5,0	70,0	3,5	(Santana, 2021)
CuZnNb <sub>7,5</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	4,9	62,0	3,0	(Santana, 2021)
CuZnNb <sub>10</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	4,7	43,0	2,0	(Santana, 2021)
CuZnNb <sub>15</sub>	T= 200 °C P= 30 bar	4,8	36,0	1,7	(Santana, 2021)

**Fonte:** (Acervo pessoal, 2025).

## 2.1 SUPORTES E PROMOTORES

A aplicação de suportes busca, primariamente, a sustentação mecânica da fase cataliticamente ativa do material. Além disso, os suportes, em geral, são porosos e possuem uma alta área específica, o que contribui para uma maior dispersão da fase ativa e, também, para a otimização dos custos em casos de fases ativas de metais de alto custo. Há suportes que são pouco ativos à reação, ou seja, não interferem no processo reacional desenvolvido. Eles podem facilitar a transferência de calor em reações exotérmicas, como no caso da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, evitando, portanto, um aumento de temperatura local na superfície do catalisador. Ademais, eles podem contribuir para o aumento da basicidade ou acidez dos sistemas catalíticos (Santana, 2021). Com isso, o suporte catalítico pode afetar o tempo de vida, a seletividade, a sensibilidade ao envenenamento, entre outras propriedades do catalisador (Zoltán Gábor Szabó, 1976; Sergio E Droguett, 1983)

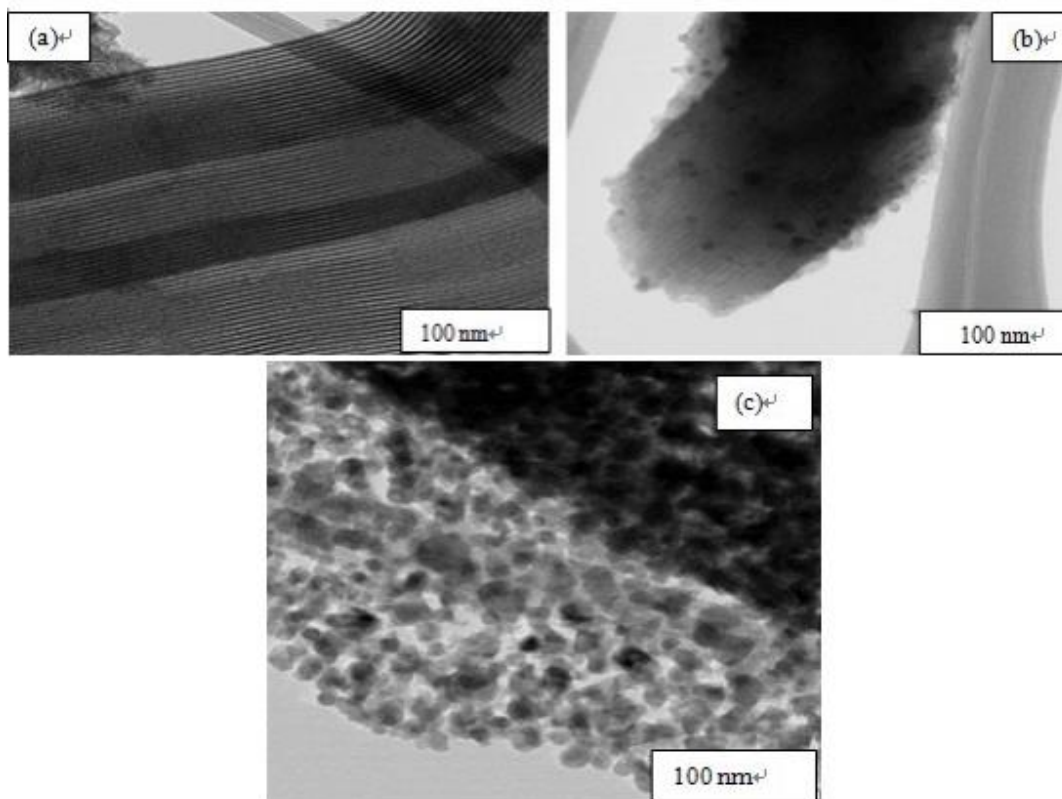
Em geral, na hidrogenação de CO<sub>2</sub> empregam-se catalisadores contendo uma fase ativa metálica, como Cu, suportada em um óxido. Mostra-se importante a coexistência de sítios metálicos e óxidos, já que as regiões de interface entre partículas metálicas e de óxido são consideradas sítios ativos da reação (Graciani et al., 2014; Kattel et al., 2016), em que a molécula de CO<sub>2</sub> pode se adsorver através do seu átomo de carbono, enquanto um dos seus átomos de oxigênio se adsorve na partícula metálica e o outro átomo de oxigênio se adsorve em um sítio próximo, preferencialmente em vacâncias de oxigênio (Graciani et al., 2014; Kattel et al., 2016; Mcfarland; Metiu, 2013), que são sítios básicos. Com isso, fica evidente que, na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o aumento da basicidade superficial pela modificação química do material pode promover a etapa de adsorção do CO<sub>2</sub>, que precede a formação dos produtos reacionais.

Em relação aos promotores catalíticos, são compostos químicos que podem estar presentes na formulação de catalisadores em teores mássicos que podem variar de 1% a 20% (Kangvansura et al., 2016; Medina et al., 2017; Rodemerck et al., 2013; Visconti et al., 2016; Zhang; Zhang; Chen, 2012). Eles tem a finalidade de melhorar o desempenho catalítico dos materiais, aumentar o rendimento aos produtos desejados (Nie et al., 2019; Saeidi; Amin; Rahimpour, 2014) e podem atuar tanto na fase ativa quanto no suporte do catalisador. Quando no suporte, aumentam a estabilidade térmica e atenuam reações indesejáveis, e quando na fase ativa atuam como promotor estrutural ou eletrônico (Gomes, 2017). Os promotores estruturais afetam a formação e a estabilização da fase ativa do catalisador, ocasionando uma melhor dispersão desta fase sobre o suporte, o que pode levar a maiores taxas de conversão (Nie et al.,

2019; Saeidi; Amin; Rahimpour, 2014). Por outro lado, os promotores eletrônicos interagem quimicamente com o catalisador, o que pode resultar em uma promoção catalítica (Carvalho, 2014). Geralmente, os promotores eletrônicos não apenas aumentam os níveis de conversão, mas também alteram a seletividade aos produtos (Saeidi; Amin; Rahimpour, 2014).

Desde a década de 90 o uso de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  como promotor de catalisadores vem sendo investigado. Em um estudo de Tanabe e colaboradores, evidenciou-se que a presença de óxidos de nióbio em catalisadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , Fe, Rh, Ni, Pd e Co resultou em aumento acentuado da atividade e do tempo de vida dos catalisadores (Tanabe, 1990). Tem sido atribuída aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted a promoção de processos catalíticos nestes materiais (Nowak; Ziolk, 1999). Em outro estudo, sobre a reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol em catalisadores de Cu/ZnO/SBA-15 promovidos com Nb (Mohd Zabidi; Tasfy; Shaharun, 2016), observou-se que, quando se empregou 1% em massa do promotor, o Nb aumentou a dispersão e a área metálica do Cu e favoreceu a redutibilidade do material. Com base em imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentadas na Figura 2.1, a presença de Nb acarretou a formação de um aglomerado de nanopartículas com tamanhos de 9 nm a 17 nm, sugerindo que o Nb atuou como um promotor estrutural (Mohd Zabidi; Tasfy; Shaharun, 2016).

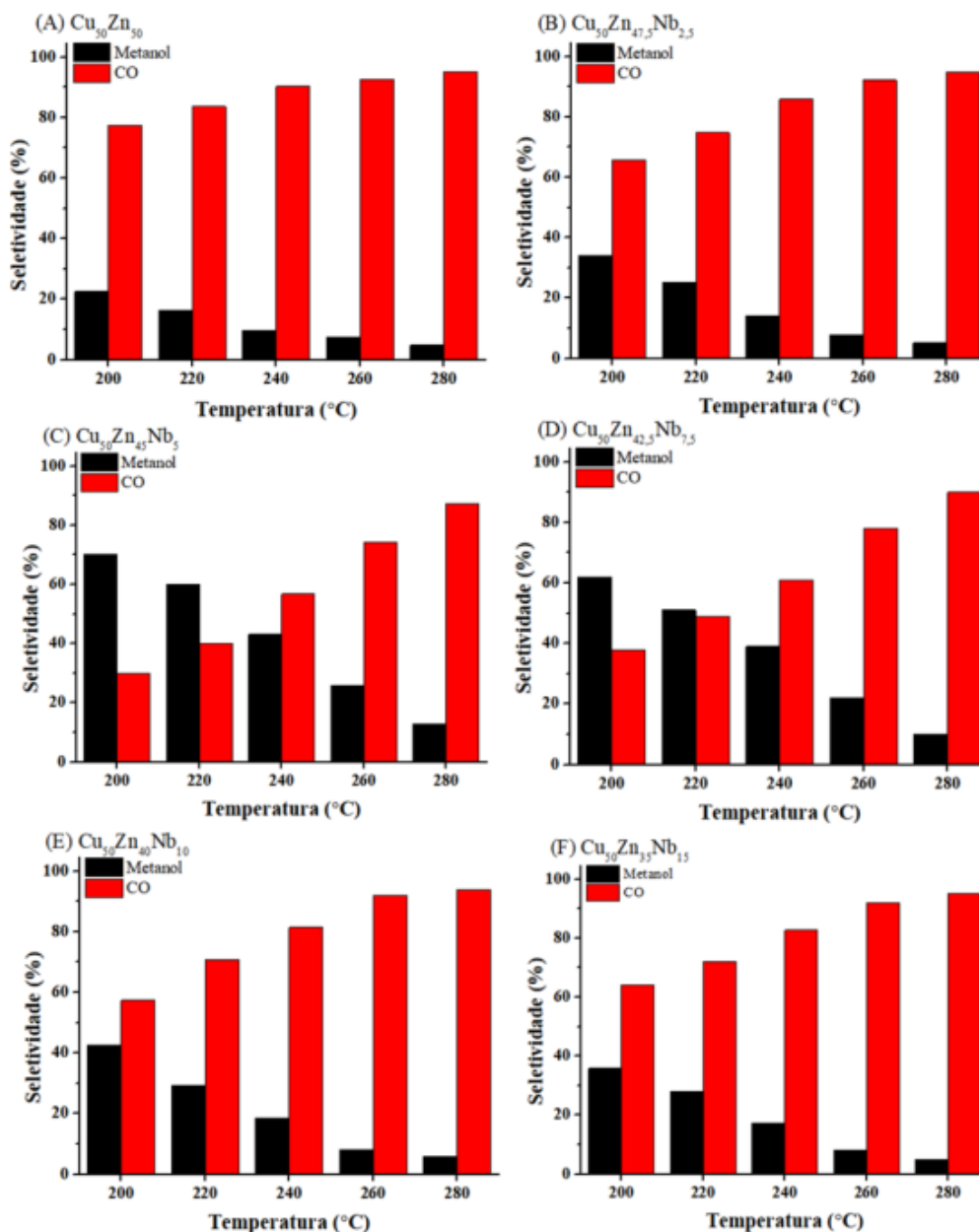
**Figura 2.1.** Imagens de MET dos materiais: (a) suporte de SBA-15; (b) Cu/ZnO/SBA-15 e (c) Nb/Cu/ZnO/SBA-15.



**Fonte:** (Mohd Zabidi; Tasfy; Shaharun, 2016)

Catalisadores de Cu/Zn promovidos com Nb também têm apresentado resultados promissores na produção de metanol a partir da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Em um estudo realizado recentemente no nosso grupo de pesquisa (Santana, 2021), investigou-se a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em catalisadores à base de Cu promovidos com Nb. Os teores mássicos de Nb variaram entre 0% e 15%. A reação ocorreu em uma faixa de temperatura de 200 °C a 280 °C e pressão de 3 MPa. A razão molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> foi de 3:1 e a velocidade espacial foi de 6 L.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. Nestes estudos, dentre os materiais investigados, aquele com 5% em massa de Nb foi o que apresentou o desempenho mais promissor em relação à produção de metanol quando comparados entre si e ao material não promovido, Figura 2.2. Além disso, ele também atingiu conversões de 5% e 17% a 200 °C e 280 °C, respectivamente, o que representa um aumento considerável em comparação ao material não promovido, cujas conversões se mantiveram entre 2% e 10% no mesmo intervalo de temperatura (Santana, 2021).

**Figura 2.2.** Seletividade dos catalisadores de CuZn com diferentes teores de Nb: (A) 0%, (B) 2,5%, (C) 5%, (D) 7,5% (E)10% e (F) 15%.



**Fonte:** (Santana, 2021).

Entretanto, ainda não está claro como o Nb atua nestes materiais, ou seja, quais são as propriedades do catalisador que estão sendo influenciadas pela presença do promotor de Nb. Nesse sentido, parece ser interessante avaliar as propriedades de acidez e basicidade de materiais à base de cobre promovidos com teores variados de Nb para se avançar no entendimento da relação entre estas propriedades e o desempenho catalítico destes materiais na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. As propriedades ácido-base de catalisadores de Cu/Zn promovidos com nióbio serão objeto de estudo do presente trabalho.

## 2.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

As características físico-químicas dos catalisadores, como propriedades estruturais, texturais e superficiais, podem ser modificadas pelo método de síntese adotado, que pode afetar, conseqüentemente, o desempenho catalítico dos materiais (Ashok; Ang; Kawi, 2016; Cai et al., 2015; Cruz et al., 2019). Os métodos mais empregados para a síntese de catalisadores são: co-precipitação, deposição-precipitação e impregnação.

O processo de co-precipitação envolve precursores metálicos e um agente precipitante (Schmal, 2012). O processo de co-precipitação pode ser descrito como a precipitação de hidroxicarbonatos ou hidróxidos metálicos ao misturar uma solução do precursor metálico com uma solução contendo um agente precipitante (De Jong, 2009). As propriedades estruturais e catalíticas do material final são altamente influenciadas pelas condições de precipitação, como pH e temperatura (Álvarez et al., 2017).

Por outro lado, o método de deposição-precipitação baseia-se na suspensão dos suportes em uma solução contendo o precursor metálico e na adição do agente precipitante (Schmal, 2012). Com isso, essa preparação também depende de vários parâmetros, como o pH da solução e, principalmente, da superfície externa do suporte (Schmal, 2012).

Já a metodologia de síntese por impregnação corresponde a um processo com uma solução do metal com concentração suficiente para atingir um determinado teor (X% em massa) sobre o suporte (Schmal, 2016). O processo ocorre variando-se o tempo, a temperatura e o pH para adsorver a fase ativa, tal que após a secagem e a calcinação o metal esteja fixado e estável (Schmal, 2012). Ademais, o regime pode se estabelecer a partir de duas maneiras, conforme o volume da solução do suporte, são elas: a impregnação seca e a úmida.

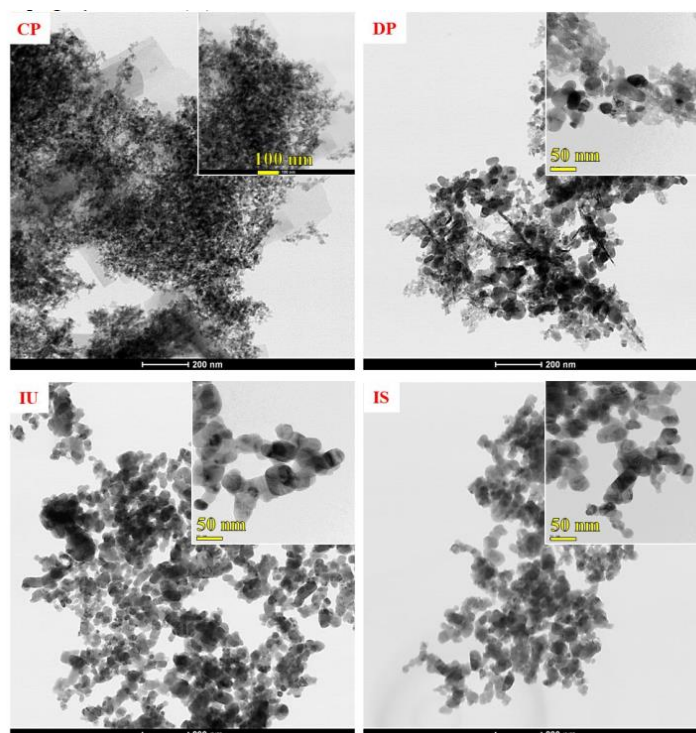
Na literatura, encontram-se diversos processos para a síntese de catalisadores à base de Cu. Por exemplo, alguns catalisadores de Cu/ZrO<sub>2</sub> foram sintetizados com diferentes composições e por distintos métodos (deposição-precipitação, co-precipitação e impregnação) e aplicados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol (Liu et al., 2001). Naquele estudo, o material sintetizado por deposição-precipitação apresentou maior área específica, distribuição mais uniforme de tamanho de partícula e partículas menores, além de uma maior atividade catalítica, em comparação aos materiais preparados por co-precipitação e impregnação (Liu et al., 2001).

Em outro estudo, foram sintetizados catalisadores de Cu-Zn-Zr para hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol a partir de três métodos: co-precipitação com bicarbonato de sódio, complexação

com ácido cítrico e co-precipitação via gel oxalato (Bonura et al., 2014). Dentre os materiais investigados, o catalisador sintetizado por co-precipitação via gel oxalato apresentou atividade superior. Este resultado foi associado a uma maior área específica, maior área metálica de Cu e menores diâmetros de partículas (Santana, 2021). Com isso, sugeriu-se que o comportamento catalítico não depende exclusivamente da disponibilidade de óxidos superficiais ou sítios metálicos, mas também de uma interação adequada entre o metal e o óxido.

No estudo de Santana (Santana, 2021), a incorporação do Nb ao Cu/Zn, para a aplicação em reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub>, foi realizada pelas metodologias de co-precipitação (CP), deposição-precipitação (DP), impregnação via úmida (IU) e seca (IS). A partir de análises por imagens (Figura 2.3) e fisissorção de nitrogênio (Tabela 2.2), verificou-se que o catalisador sintetizado pelo processo de CP apresentou menores partículas, com a melhor homogeneidade na distribuição dos elementos no material, e uma área específica maior. Com base no trabalho de Santana, (2021), no presente estudo será empregado o método de co-precipitação para a síntese de catalisadores de Cu/ZnO promovidos com nióbio.

**Figura 2.3.** Imagens de MET do catalisador de CuZn promovido com 5% de Nb sintetizado por diferentes vias: (A) Co-precipitação, (B) Deposição-precipitação, (C) Impregnação via úmida e (D) Impregnação via seca.



**Fonte:** (Santana, 2021).

**Tabela 2.2.** Áreas específicas do catalisador de CuZn promovido com 5% de Nb sintetizado por diferentes vias.

Método de síntese	Área específica, $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Co-precipitação	48
Deposição-precipitação	31
Impregnação via úmida	20
Impregnação via seca	21

**Fonte:** Adaptado de Santana, (2021).

O envelhecimento ocorre após a co-precipitação dos sais precursores, essa etapa tem por objetivo formar as fases cristalinas com diferentes morfologias a partir da aglomeração por maturação de Ostwald (Mota et al., 2018). Dessa forma, o envelhecimento pode aumentar a área específica, a estabilidade dos óxidos, contato entre Cu-Zn e, conseqüentemente, as propriedades do catalisador (Mota et al., 2018). Após essa etapa, o material é calcinado em alta temperatura, favorecendo a decomposição e remoção da água, ânions e hidroxilas da camada intermediária (Bellotto et al., 1996). No trabalho de Santana (2021) foi reportado que a temperatura de calcinação para os catalisadores de CuZn com diferentes teores de Nb foi de 450 °C.

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos materiais catalíticos sintetizados é um processo de suma importância para a avaliação de suas propriedades físico-químicas. A partir disso, pode-se conhecer as características do material e relacioná-las com o seu desempenho catalítico. Na etapa de caracterização, buscam-se informações como área específica, acidez/basicidade dos sítios ativos e estrutura superficial (Forni; Vatti; Ortoleva, 1995).

Existem inúmeras técnicas de caracterização com diferentes abordagens e, conseqüentemente, diferentes resultados. Contudo, algumas das técnicas importantes para a caracterização dos materiais catalíticos são: espectroscopia de fluorescência de raios X, difração de raios X, fisissorção de  $\text{N}_2$ , microscopia eletrônica de varredura e transmissão, redução à temperatura programada com  $\text{H}_2$  e passivação com  $\text{N}_2\text{O}$ . Entre as técnicas de caracterização de sítios ácidos e básicos, podem ser citadas: a espectroscopia no infravermelho (IV), a ressonância magnética nuclear (RMN), a varredura diferencial de calorimetria (DSC) e a dessorção térmica

programada (DTP). A Tabela 2.3 apresenta técnicas analíticas e as propriedades físico-químicas investigadas por cada uma delas.

**Tabela 2.3.** Propriedades físico-químicas e métodos para avaliá-las.

<b>Técnica</b>	<b>Propriedade Investigada</b>
Espectroscopia de fluorescência de raio X (FRX)	Composição química
Difração de raio X (DRX)	Estrutura cristalina
Fisissorção de N <sub>2</sub>	Área de superfície e tamanho de poros
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Topologia do catalisador
Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	Microestrutura do catalisador
Redução à temperatura programada com H <sub>2</sub> (RTP-H <sub>2</sub> )	Propriedade de redução
Passivação com N <sub>2</sub> O	Área metálica e dispersão da área ativa
Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS)	Sítios ativos
Ressonância magnética nuclear (RMN)	Sítios ácidos e básicos
Varredura diferencial de calorimetria (DSC)	Sítios ácidos e básicos
Método de dessorção térmica programada (DTP)	Densidade e força de sítios ácidos e básicos

**Fonte:** Adaptação de (Silve; Rodrigues; Nono, 2008).

No presente estudo serão empregadas as técnicas de difração de raio X, espectroscopia de fluorescência de raio X, fisissorção de nitrogênio, microscopia eletrônica e transmissão e o método de dessorção térmica programada com sonda de CO<sub>2</sub> (investigação dos sítios básicos) e NH<sub>3</sub> (investigação dos sítios ácidos).

### 3. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho de conclusão de curso é investigar as propriedades ácido-base de catalisadores de Cu/Zn promovidos com variados teores de nióbio, visando correlacionar o número e a força de sítios ácidos e básicos dos catalisadores estudados com o desempenho destes materiais na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol.

### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

##### 4.1.1 Síntese dos catalisadores à base de CuZn com diferentes teores mássicos de Nb e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

###### 4.1.1.1 Materiais

Para a síntese desses catalisadores foram utilizados os seguintes reagentes e materiais:

- Hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) (Êxodo Científica - 99,7%);
- Nitrato de cobre II (Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Êxodo Científica - 98,0%);
- Nitrato de zinco (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (Sigma Aldrich - 98,0%);
- Oxalato de nióbio e amônio (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NNbO<sub>9</sub> · xH<sub>2</sub>O) (Sigma Aldrich - 99,9%);
- Glicerina;
- Água deionizada;
- Béquer 25 mL;
- Béquer 500 mL;
- Bastão de vidro;
- Tubo falcon;
- Etanol;
- Almofariz pistilo;
- Peneira 100 mesh;
- Reator de quartzo.

###### 4.1.1.2 Equipamento

Para a síntese dos catalisadores foram utilizados os seguintes equipamentos:

- pHmetro (Bel *engineering*);
- Placa aquecedora e agitadora magnética (*Corning* PC-420D);
- Termopar (*Corning* PC-420D);
- Centrífuga;

- Estufa.

#### 4.1.1.3 Procedimento Experimental

Para a realização dessa síntese, inicialmente, a 500 mL de uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ) foram adicionados 25 mL de solução de cada um dos sais precursores de nitrato de cobre II, nitrato de zinco e oxalato de nióbio e amônio por meio de gotejamento e agitação constante, à temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e pH de 7 a 8. Para manter o pH nesta faixa, gotejou-se à mistura, quando necessário, uma solução concentrada de  $\text{NaHCO}_3$  ( $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Os valores exatos usados em cada síntese estão compilados na Tabela 4.1. Em seguida, a solução permaneceu em envelhecimento por 4 horas em banho maria de glicerina sob as mesmas condições de  $\text{pH} = 7,0\text{-}8,0$ , temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  e agitação constante. Finalizada a etapa de envelhecimento, o material obtido foi separado por centrifugação em tubos Falcon (8000 rpm por 5 minutos). Então, para a purificação do material, foram realizados cinco ciclos de lavagem com etanol (cerca de 30 mL de etanol/ciclo), seguida por centrifugação (8000 rpm por 5 minutos). Após essa etapa, o sólido foi seco em estufa por 24 horas à temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Posterior à secagem, os materiais foram desaglomeradas com auxílio de um conjunto almofariz/pistilo e, em seguida, peneirados em uma peneira de 100 mesh ( $150 \text{ }\mu\text{m}$ ). Então, prosseguiu-se para a etapa de calcinação, em que os materiais foram calcinados em um reator de quartzo a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , sob uma vazão de ar sintético de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  por 4 horas. A Figura 4.1 apresenta um fluxograma simplificado da síntese realizada. O mesmo procedimento foi realizado para síntese do material de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , entretanto utilizou-se apenas o sal precursor de Nb e na etapa de purificação o material foi lavado três vezes com água ultrapura e duas vezes com etanol (cerca de 30 mL de solvente/ciclo). A Tabela 4.2 contém o valor exato usado de cada reagente.

**Tabela 4.1.** Massa dos sais precursores empregados na síntese dos materiais de  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50-X}\text{Nb}_X$  (X é a %m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15).

Material	Nitrato de Cu		Nitrato de Zn		Oxalato amoniacal de Nb [g]	
	[g]		[g]			
	Primeira síntese	Segunda síntese	Primeira síntese	Segunda síntese	Primeira síntese	Segunda síntese
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$	1,9471	1,9549	2,3203	2,3300	0	0
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$	1,9412	1,9598	2,2137	2,2155	0,0811	0,0814
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$	1,9559	1,9439	2,0843	2,1002	0,1661	0,1646
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{42,5}\text{Nb}_{7,5}$	1,9390	1,9473	1,9823	1,9744	0,2442	0,2457
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$	1,9331	1,9477	1,8537	1,8596	0,3268	0,3355
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$	1,9254	1,9488	1,6121	1,6319	0,4929	0,4899

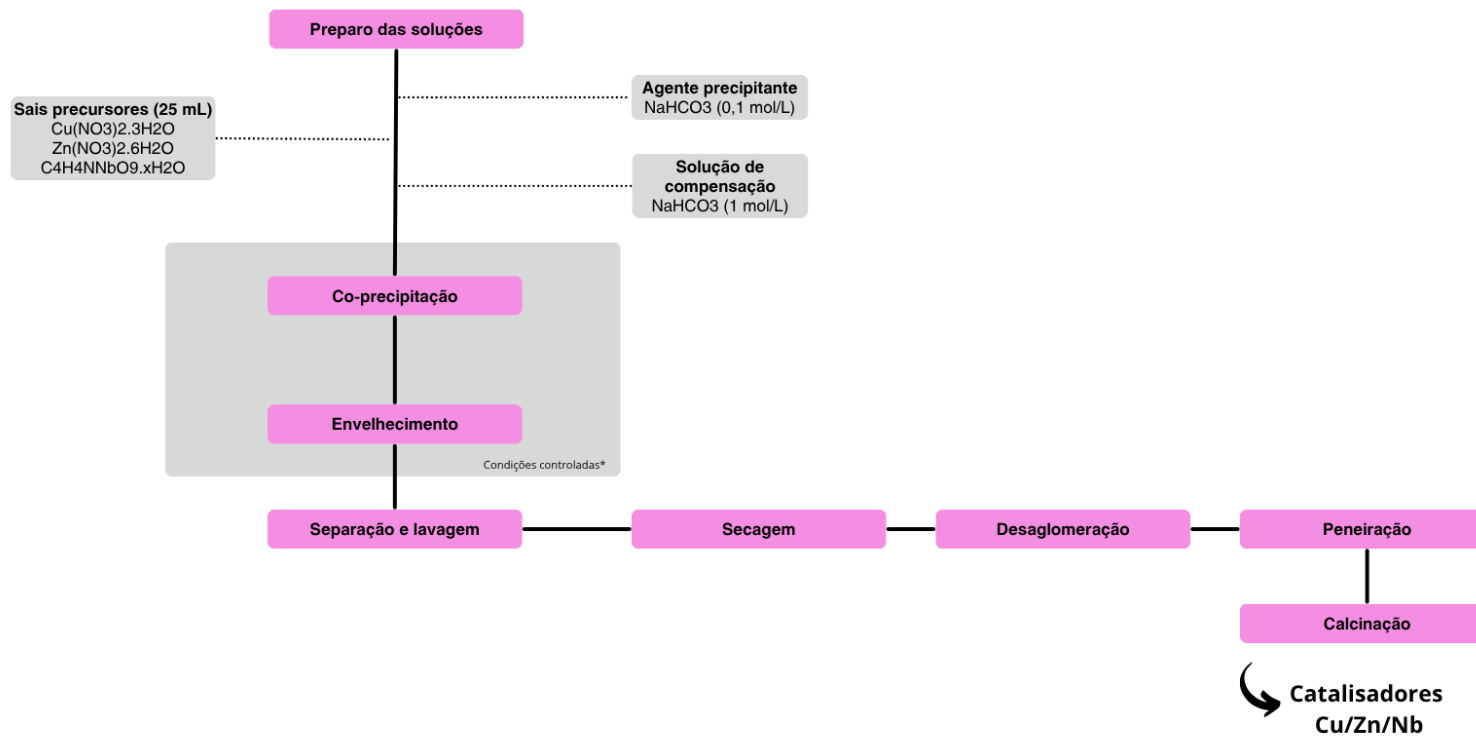
Fonte: (Acervo pessoal).

**Tabela 4.2.** Massa dos reagentes empregados na síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Material	Oxalato amoniacal de Nb [g]	NaOH (1 mol.L <sup>-1</sup> )[g]	NaOH (5 mol.L <sup>-1</sup> ) [g]
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	7,0114	1,0025	5,0207

Fonte: (Acervo pessoal).

**Figura 4.1.** Fluxograma da síntese dos catalisadores de Cu/Zn/Nb.



Fonte: (Acervo pessoal).

## 4.2 CARACTERIZAÇÕES

### 4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) consiste em uma técnica analítica para a investigação da composição química e, também, para a determinação da concentração dos componentes da amostra em estudo. A análise por fluorescência de raios X, que pode ter finalidades qualitativas ou quantitativas, baseia-se na medição das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos da amostra quando ela é excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons gerados em aceleradores de partículas, por ondas eletromagnéticas ou, mais comumente, por meio de tubos de raios X (Melo Júnior, 2007). O princípio físico do FRX consiste na indução de transições eletrônicas entre os orbitais mais internos dos átomos, utilizando radiações eletromagnéticas de energia adequada, como os raios X e os raios gama.

As análises de FRX foram realizadas para a determinação da composição mássica dos catalisadores de CuZn com diferentes teores de Nb. A caracterização de FRX foi realizada no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP). Nas análises, utilizou-se cerca de 20 mg.

### 4.2.2 Difração de raios X (DRX)

Já a difração de raios X, também conhecida por DRX, permite a determinação da estrutura cristalina do material investigado. A técnica consiste na incidência da radiação em uma amostra e na detecção dos fótons difratados, que constituem o feixe difratado. A amostra, sob a forma de pó, é submetida a um feixe monocromático de raios X, que interage com os elétrons da rede cristalina do material, provocando várias difrações e interferências construtivas e destrutivas. Comparando-se o difratograma da amostra analisada com os de amostras padrão, disponíveis em bancos de dados, é possível avaliar as propriedades químicas e estruturais do material em questão (Smart; Moore, 2012).

As análises de DRX foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP). Para cada amostra de cerca de 200 mg, foram empregadas as seguintes condições de análise: 40 kV; 20 mA; passo de 0,02 s<sup>-1</sup>; intervalo de ângulo 2θ de 10° a 80°. Os resultados obtidos foram comparados com padrões do banco de dados da *Powder Diffraction File* (PDF). O tamanho médio de cristalito ( $L_{hkl}$ ) foi calculado usando a equação de Scherrer, Equação 2.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (\text{Equação 2})$$

em que:

$K$  = Constante de Scherrer, assumiu-se 0,9, independe da morfologia ou o índice de reflexão (Hargreaves, 2016);

$\lambda$  = Comprimento de onda da radiação de CuK $\alpha$  (1,5406 Å);

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

$\theta$  = Ângulo de Bragg.

#### 4.2.3 Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de N<sub>2</sub> consiste na adsorção física de gases em sólidos e é usada para determinar as propriedades texturais de catalisadores, como área de superfície e distribuição de tamanho de poro (Schmal, 2016). Obteve-se as isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, variando-se as pressões relativas no intervalo de 0 a 1. Além disso, a área específica ( $S_{BET}$ ) dos catalisadores foi determinada por adsorção física de N<sub>2</sub> sobre os materiais, a 77,35 K aplicando-se o método desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). Já o volume e a distribuição do tamanho de poros foram determinados pelo método desenvolvido por Barrett, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett; Joyner; Halenda, 1951).

As análises foram realizadas em um equipamento Quantachrome NOVA 100. Aproximadamente 100 mg de cada uma das amostras foram previamente tratadas sob vácuo por 4 h à temperatura de 200 °C. Essas análises ocorreram em parceria com a Prof.<sup>a</sup> Elisabete Moreira Assaf, no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de microscopia eletrônica compreende o uso de microscópios eletrônicos, com a possibilidade de resolução da ordem de nanômetros. Dessa maneira, essa técnica permite, em casos particulares, visualizar partículas metálicas nos suportes, medir o tamanho destas partículas, determinar o diâmetro médio no caso de partículas esféricas, e, conseqüentemente, a área metálica por grama de material (Silve; Rodrigues; Nono, 2008). Para obtenção das imagens, emprega-se um feixe de elétrons que interage com a amostra, alcançando assim elevado limite de resolução. Além disso, são gerados raios X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra (Schmal, 2012).

As análises de MET foram realizadas no Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP), aplicando-se cerca de 100 mg de amostra.

#### 4.2.5 Dessorção de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> à temperatura programada (DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub>)

Nas técnicas de dessorção térmica, promove-se a adsorção de moléculas sonda, como, por exemplo CO<sub>2</sub>, sobre a amostra investigada e, aumentando-se gradualmente a temperatura, avalia-se a temperatura em que os adsorbatos formados se desorvem (Barreto, 2011). Para o caso específico da dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada, esta técnica é utilizada para investigar a interação da superfície de catalisadores com a molécula de CO<sub>2</sub>. O átomo de carbono desta molécula pode interagir com os sítios básicos da superfície do catalisador, de forma que, pela adsorção-desorção de CO<sub>2</sub>, é possível explorar a basicidade dos materiais, quantidade e a força de sítios básicos na amostra (Schmal, 2012). Ao utilizar a molécula de CO<sub>2</sub>, o átomo de carbono interage com os sítios básicos devido ao ser caráter ácido e os átomos de oxigênios, carregados com elétrons em sua camada de valência, podem interagir com os sítios ácidos de Lewis na superfície do catalisador de Cu/Zn/Nb (Zecchina; Lamberti; Bordiga, 1998). Portanto, o CO<sub>2</sub> pode se adsorver, simultaneamente, sobre sítios básicos e ácidos na DTP-CO<sub>2</sub>. Para explorar os sítios ácidos, uma alternativa é a aplicação de moléculas sonda que sejam ácidos fracos de Brønsted, como, por exemplo, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e/ou NH<sub>3</sub> (Zecchina, A.; Lamberti, C; Bordiga, S., 1998).

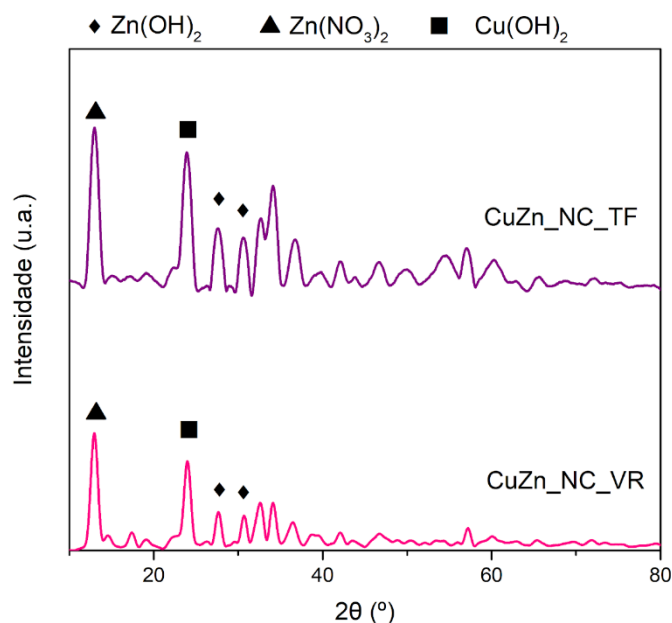
Análises de DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub> foram realizadas em parceria com o Prof. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez, no Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar). Nas análises, amostras com cerca de 100 mg foram adicionadas a um reator de tubo de quartzo em forma de U. Para análises usando a molécula sonda de NH<sub>3</sub>, as amostras foram pré-aquecidas a 550 °C por 45 min sob fluxo de hélio para limpar a superfície, que depois foi resfriada até 120 °C. Em seguida, os catalisadores foram reduzidos com uma mistura de 10% H<sub>2</sub>/Ar (v/v) por 30 minutos com vazão de 15 mL min<sup>-1</sup>. Por fim, realizou-se a adsorção de NH<sub>3</sub> e dessorção, por meio de purga em He, que foi monitorada por um detector de condutividade térmica (TCD) até a temperatura de 550 °C. Já nas análises com molécula sonda de CO<sub>2</sub>, as amostras passaram por um tratamento térmico a 250 °C por 60 min e posterior resfriamento até 50 °C com um fluxo de hélio. Em seguida, os materiais foram saturados com CO<sub>2</sub> puro por 30 minutos com vazão de 20 mL min<sup>-1</sup> e depois purgados com hélio à vazão de 30 mL min<sup>-1</sup> por 30 minutos para remoção de CO<sub>2</sub> fisicamente adsorvido. As amostras foram então aquecidas até 950 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CATALISADORES DE CuZn COM DIFERENTES TEORES DE NB

A Figura 5.1 apresenta os resultados de DRX de amostras de CuZn, sem Nb, na etapa pré-calcinação. Esta análise foi realizada com o intuito de investigar possíveis diferenças entre o emprego de duas técnicas de secagem na síntese: secagem em tubo Falcon (CuZn\_NC\_TF) e secagem em vidro relógio (CuZn\_NC\_VR). Nos difratogramas observam-se picos referentes a fases cristalinas de nitrato de zinco (PDF 18-1486) e hidróxidos de cobre e zinco (PDF 13-420; PDF 48-1066), que desapareceram após a etapa de calcinação, como pode ser visto na Figura 5.2A. Nota-se que os difratogramas dos materiais sintetizados, pré-calcinação, apresentam picos semelhantes, indicando a formação das mesmas espécies quando os materiais foram secos em tubo Falcon ou em vidro de relógio. Desta maneira, com o intuito de minimizar a perda de massa dos materiais, a etapa de secagem realizada nos demais experimentos de síntese empregou um tubo Falcon.

**Figura 5.1.** Difratograma do material de CuZn após a secagem por diferentes metodologias.

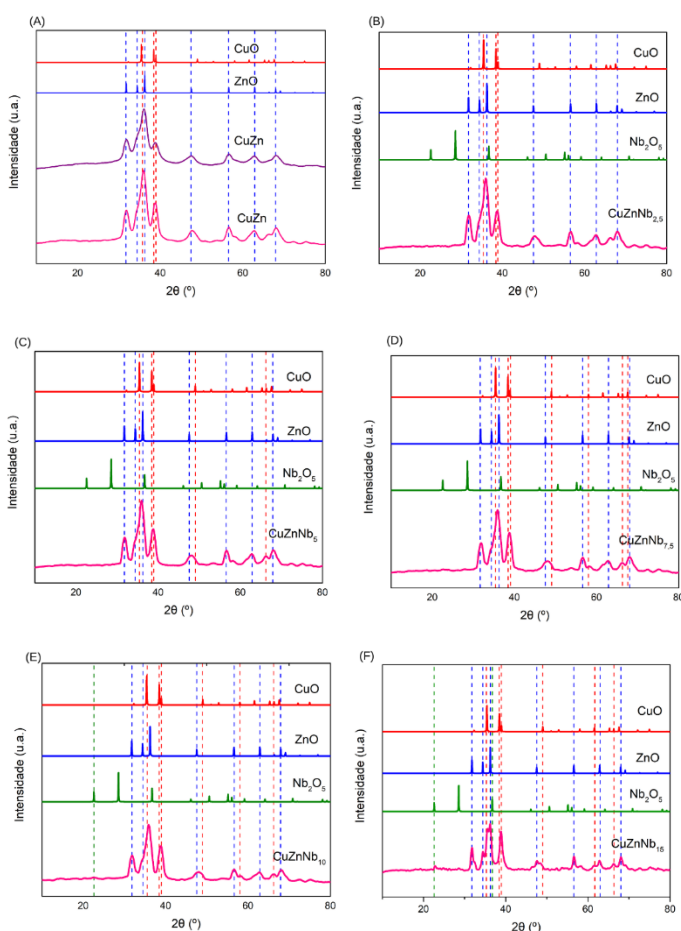


Fonte: (Acervo pessoal).

A Figura 5.2 compila os difratogramas referentes aos materiais com 0% a 15% de teor mássico nominal de nióbio, após a calcinação. Na Figura 5.2 também são apresentados os difratogramas de amostras padrões de CuO (PDF 48-1548), ZnO (PDF 36-1451) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF 7-61). É possível observar nos difratogramas dos catalisadores sintetizados, mostrados na

Figura 5.2, a presença de picos referentes aos padrões de CuO e ZnO. Mais especificamente, em relação ao catalisador Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub> (Figura 5.2A), nota-se a presença de picos de difração em 35,4°, 38,5°, 52,9°, 58,1° e 66,2° correspondentes, respectivamente, aos planos cristalinos (-111), (111), (020), (202) e (022) do CuO. Já os picos de difração em 2θ = 31,8°, 34,5°, 36,3°, 47,5°, 56,7°, 62,9° e 68,2° são relativos, respectivamente, aos planos cristalinos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112) do ZnO. Os mesmos planos cristalinos de CuO e ZnO também estão presentes nos catalisadores sintetizados contendo Nb (Figura 5.2B-5.2F). Além disso, nos difratogramas dos catalisadores com teores mássicos nominais de Nb de 10 e 15% (Figura 13E e 13F), observa-se um pico discreto em 2θ = 22,6°, referente ao plano cristalino (001) do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A ausência deste pico nos difratogramas dos catalisadores com teores mássicos nominais de Nb de 2,5%, 5% e 7,5% pode ser explicada pelo baixo teor e alta dispersão de Nb nesses materiais.

**Figura 5.2.** Difratogramas de raios X dos materiais: (A) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub>, (B) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>47,5</sub>Nb<sub>2,5</sub>, (C) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>45</sub>Nb<sub>5</sub>, (D) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>42,5</sub>Nb<sub>7,5</sub>, (E) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>40</sub>Nb<sub>10</sub> e (F) Cu<sub>50</sub>Zn<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub>.



Fonte: (Arquivo pessoal).

Os tamanhos médios dos cristalitos de óxido de cobre foram calculados a partir da equação de Scherrer (Equação 2) aplicada ao pico em  $2\theta = 38^\circ$ , referente ao plano cristalográfico (111) do CuO. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1.** Tamanho médio do cristalito de CuO ( $L_{hkl}$ ), calculado pela equação de Scherrer, para o plano cristalográfico (hkl) cujo pico se localiza em  $2\theta$  e tem largura à meia altura representada por  $\beta$ , nos materiais com diferentes teores de Nb.

<b>Material</b>	<b>(hkl)</b>	<b><math>2\theta</math> (°)</b>	<b><math>\beta</math>(°)</b>	<b><math>L_{hkl}</math> (nm)</b>
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub></b>	(111)	38	1,55	6,3
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>47,5</sub>Nb<sub>2,5</sub></b>	(111)	38	1,48	5,4
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>45</sub>Nb<sub>5</sub></b>	(111)	38	1,40	5,7
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>42,5</sub>Nb<sub>7,5</sub></b>	(111)	38	1,44	6,0
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>40</sub>Nb<sub>10</sub></b>	(111)	38	1,44	5,9
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub></b>	(111)	38	1,33	5,9

Fonte: (Arquivo pessoal).

Os resultados apresentados demonstram que o tamanho médio dos cristalitos dos materiais variou de 5,4 a 6,3 nm. Os materiais que obtiveram o menor tamanho foram o catalisador promovido com 2,5 e 5% de Nb. De maneira geral, os materiais apresentaram poucas variações no tamanho médio do cristalito e encontram-se dentro do erro experimental da técnica.

Pela análise de FRX foram obtidos os valores dos teores mássicos dos metais nos materiais, os quais são apresentados na Tabela 5.2. Foi possível verificar que os materiais apresentam teores de metais divergentes dos valores nominais. Por outro lado, as tendências entre os teores mássicos nominais e experimentais de Nb nos materiais são similares, ou seja, nota-se um aumento gradual dos valores experimentais dos teores mássicos de Nb conforme se aumenta o teor nominal de Nb do material.

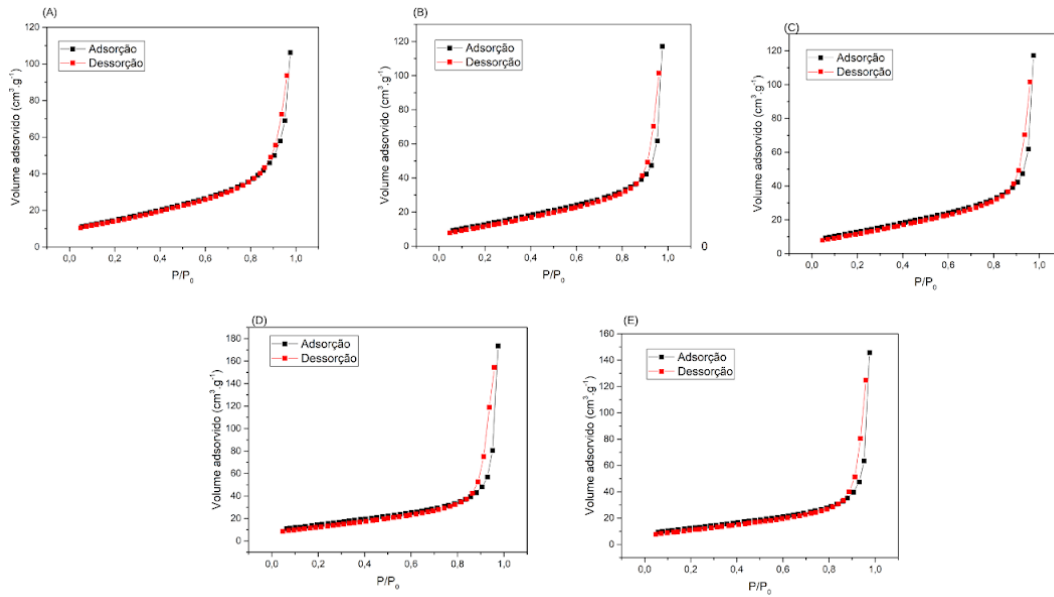
**Tabela 5.2.** Teores mássicos e experimentais dos metais Cu, Zn e Nb nos catalisadores com diferentes teores do promotor.

<b>Catalisador</b>	<b>Teor nominal (% m)</b>	<b>Teor obtido por FRX (% m)</b>
<b>Cu:Zn:Nb</b>	50:50:0	54:46:0
	50:47,5:2,5	56:42:2
	50:45:5	59:36:3
	50:42,5:7,5	57:38:4
	50:40:10	60:35:5
	50:35:15	57:34:9

Fonte: (Arquivo pessoal).

As propriedades texturais dos materiais foram investigadas por fisissorção de N<sub>2</sub>. As isotermas apresentadas na Figura 5.3 são do tipo V, típicas de materiais mesoporosos (2 nm < d<sub>p</sub> < 50 nm), conforme a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015). Nessas curvas o volume de N<sub>2</sub> adsorvido aumenta abruptamente em pressões relativas superiores a 0,9. O perfil V apresenta uma tendência ao volume adsorvido infinito quando P/P<sub>0</sub> tende a 1, correspondendo à adsorção física em camadas múltiplas sobrepostas. Além disso, nota-se a formação de um laço de histerese, o que indica que as curvas de adsorção e dessorção não coincidem. Esse comportamento é relacionado com a presença de mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, de forma que apresentam uma dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção.

**Figura 5.3.** Isotermas de adsorção e dessorção correspondente aos materiais: (A)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ , (B)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$ , (C)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ , (D)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$  e (E)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$ .



Fonte: (Arquivo pessoal).

As áreas específicas obtidas pelo método BET estão apresentadas na Tabela 5.3. O material não promovido apresentou uma área específica de  $54 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , enquanto as áreas dos materiais promovidos foram de 49, 51, 53 e  $45 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para os teores de Nb de 2,5%, 5%, 10% e 15%, respectivamente. Não houve variação significativa nas áreas superficiais dos diferentes materiais. Estes resultados são consistentes com os dados de DRX.

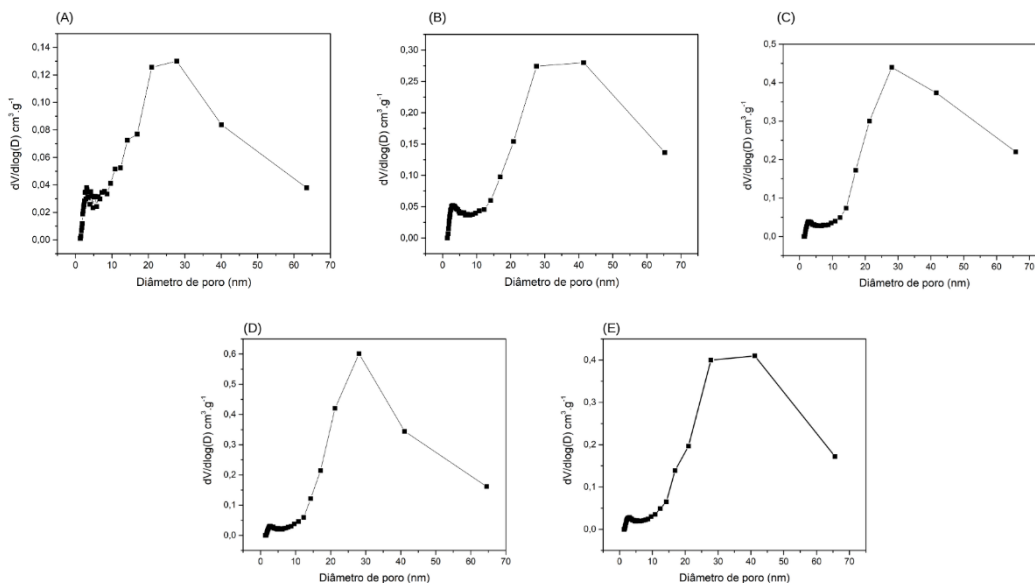
**Tabela 5.3.** Áreas específicas dos materiais de  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50-X}\text{Nb}_X$  (X é a %m nominal) = 2,5, 5, 7,5, 10 e 15), determinadas pelo método BET.

Material	Área específica, $S_{\text{BET}}$ [ $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ]
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$	54
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$	49
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$	51
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{42,5}\text{Nb}_{7,5}$	45
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$	53
$\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$	45

Fonte: (Arquivo pessoal).

A distribuição de diâmetro de poros dos materiais de CuZn com diferentes teores mássicos de Nb (Figura 5.4) foi calculada pelo método BJH (Barret-Joyer-Halenda). A partir da Figura 5.4, verificou-se uma distribuição uniforme de mesoporos concentrada entre 27,9 nm e 41,5 nm.

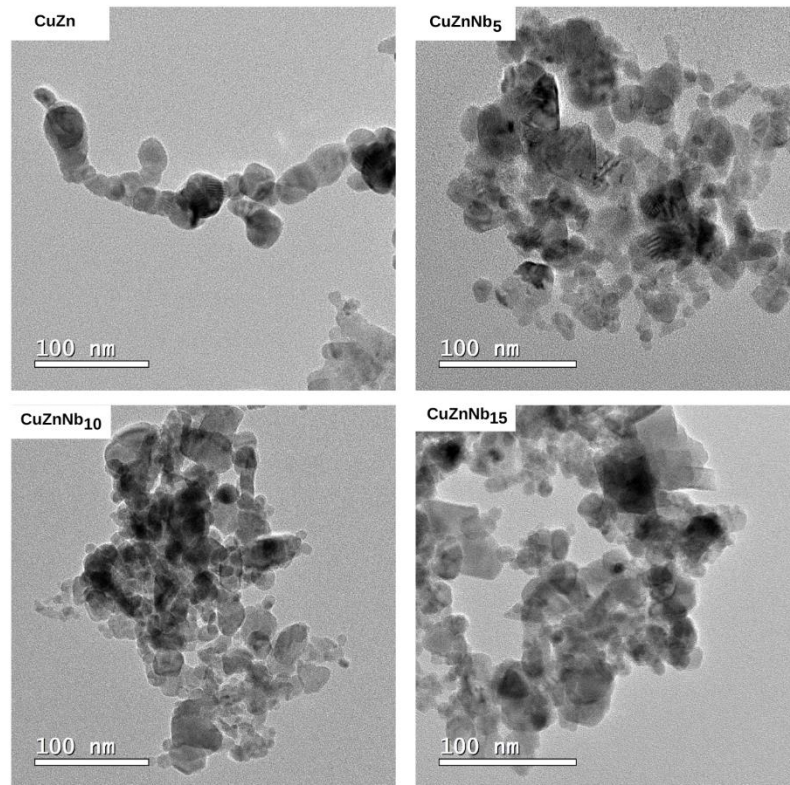
**Figura 5.4.** Distribuição de tamanho de poros dos materiais: (A)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{47,5}\text{Nb}_{2,5}$ , (B)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ , (C)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$  e (E)  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$ .



Fonte: (Arquivo pessoal)

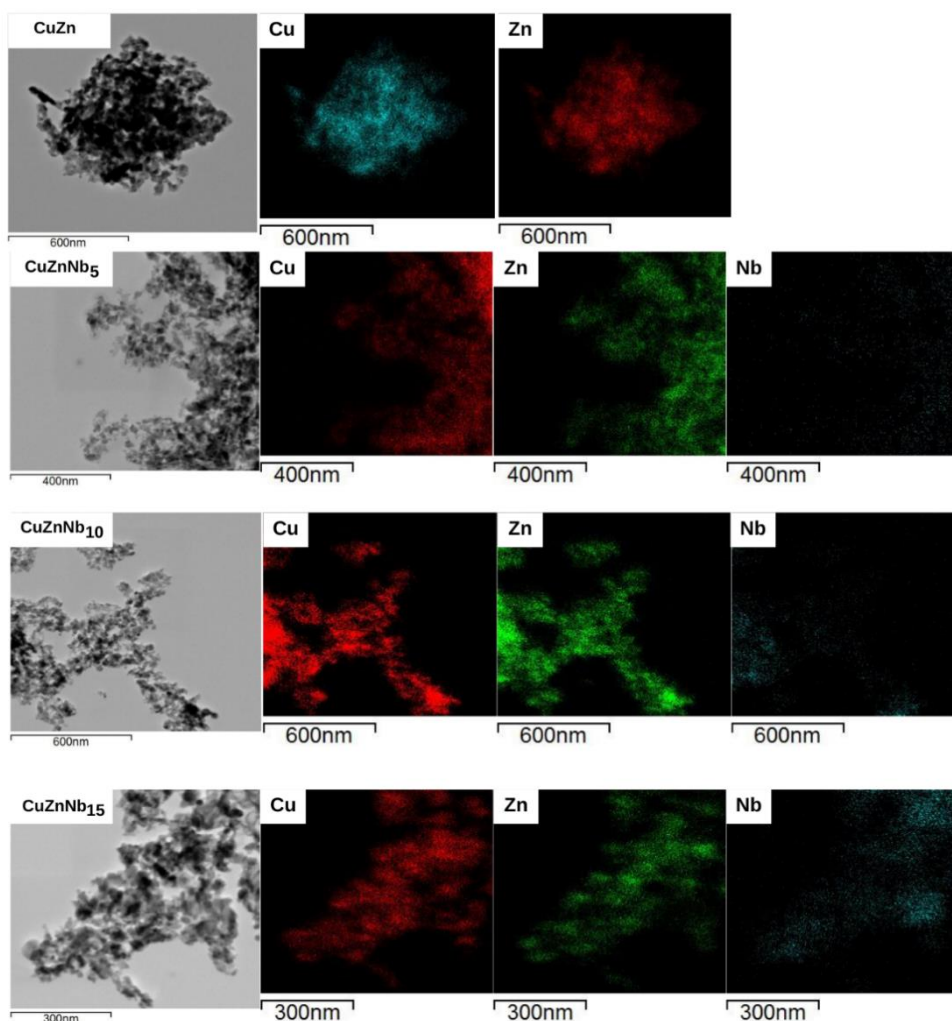
Análises por microscopia eletrônica de transmissão, em conjunto com espectroscopia por energia dispersiva de raios X, também foram realizadas para os materiais de CuZn com teores mássicos de 0%, 5%, 10% e 15% de Nb. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 5.5 e 5.6 e na Tabela 5.4. A partir das imagens de microscopia da Figura 5.5 nota-se que o formato das partículas dos materiais não é bem definido, mas, aproxima-se de uma esfera. Além disso, foi possível verificar a presença de partículas de tamanhos variados, com aglomerados de pequenas partículas.

**Figura 5.5.** Imagens de MET dos materiais CuZn, CuZnNb<sub>5</sub>, CuZnNb<sub>10</sub> e CuZnNb<sub>15</sub>



Fonte: (Arquivo pessoal).

**Figura 5.6.** Mapeamento de EDS com distribuição elemental dos metais componentes dos materiais:  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{40}\text{Nb}_{10}$  e  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$ .



Fonte: (Arquivo pessoal).

**Tabela 5.4.** Teores mássicos dos metais nos materiais promovidos com 0%, 5%, 10% e 15% de Nb, obtidos por MET-EDS.

Catalisador	Teor nominal (% m)	Teor obtido por MET (% m)
Cu:Zn:Nb	50:50:0	49:51:0
	50:45:5	51:45:4
	50:40:10	51:41:8
	50:35:15	49:34:17

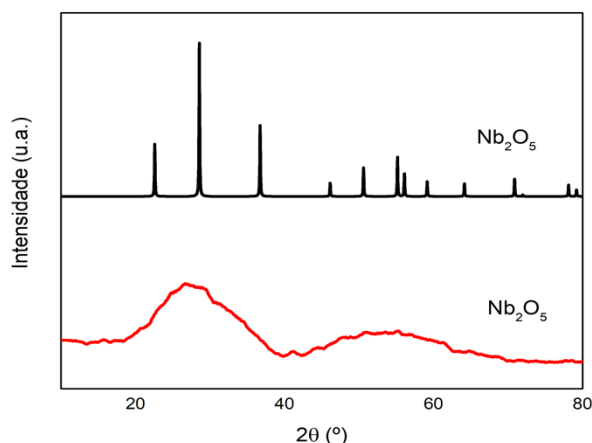
Fonte: (Arquivo pessoal).

A presença dos elementos Cu, Zn e Nb, componentes dos catalisadores, foi confirmada por MET-EDS (Figura 5.6) e os teores obtidos experimentalmente condizem com os teores nominais (Tabela 5.4). Nota-se uma diferença entre os resultados de FRX e MET-EDS, que pode ser explicada pela forma de determinação dos teores mássicos por essas técnicas. O FRX fornece valores médios. Por outro lado, para cada amostra, avaliou-se por MET-EDS apenas uma única região microscópica. Dessa forma, se o material não for homogêneo em relação à distribuição dos componentes, a realização da análise em apenas uma região pode resultar em uma amostragem tendenciosa, com resultados não representativos. O mais adequado é realizar análises de EDS em diferentes regiões da amostra e calcular a média dos valores obtidos, embora isso não tenha sido feito no presente trabalho.

## 5.2 CATALISADOR DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

A Figura 5.7 mostra o difratograma referente ao material de nióbio (curva em vermelho), após a calcinação. Na Figura 5.7 também é apresentado um difratograma da amostra padrão de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (PDF 7-61), na curva em preto. É possível observar no difratograma do material sintetizado a presença, principalmente, de um pico largo centrado em  $2\theta = 22,6^\circ$ , indicando que é um material amorfo. O método de síntese empregado, bem como os parâmetros estabelecidos como, por exemplo, a temperatura de calcinação, tempo de cristalização e agente precipitante podem ter sido determinantes para a amorfização da amostra.

**Figura 5.7.** Difratograma de raio X do material de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

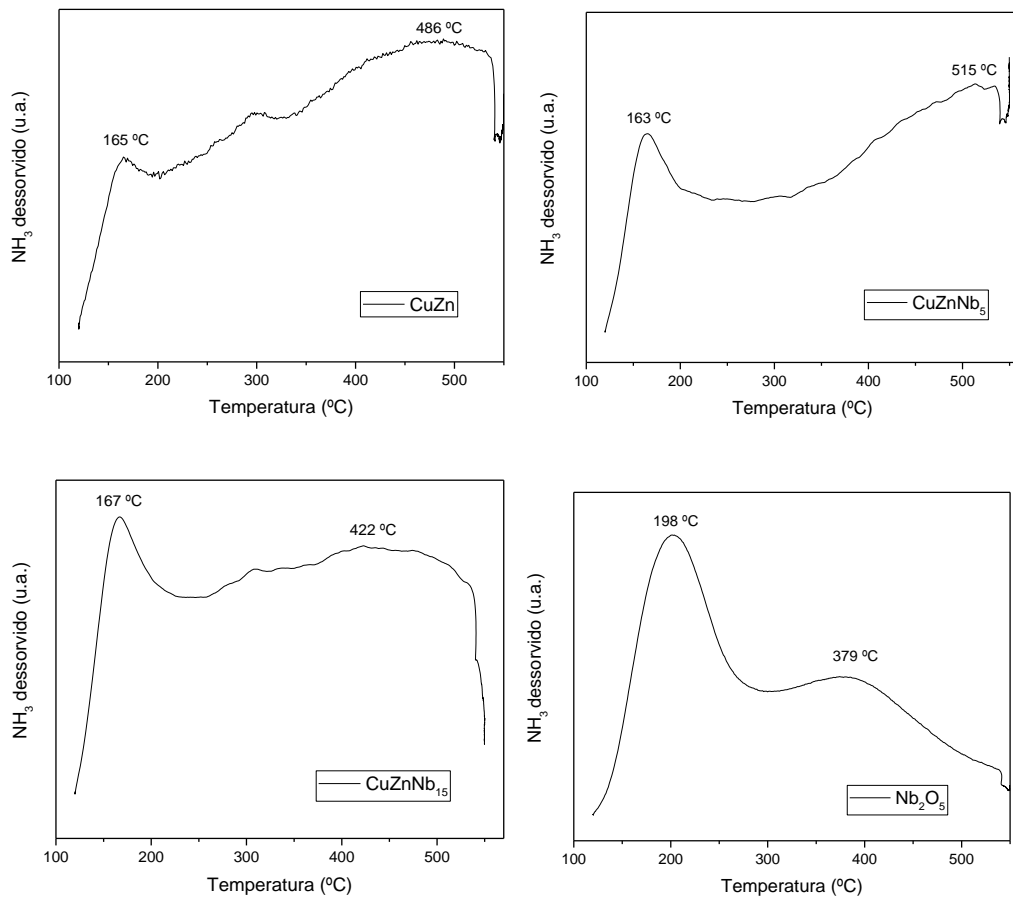


Fonte: (Acervo pessoal).

### 5.3 DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA COM MOLÉCULAS SONDAS DE CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>

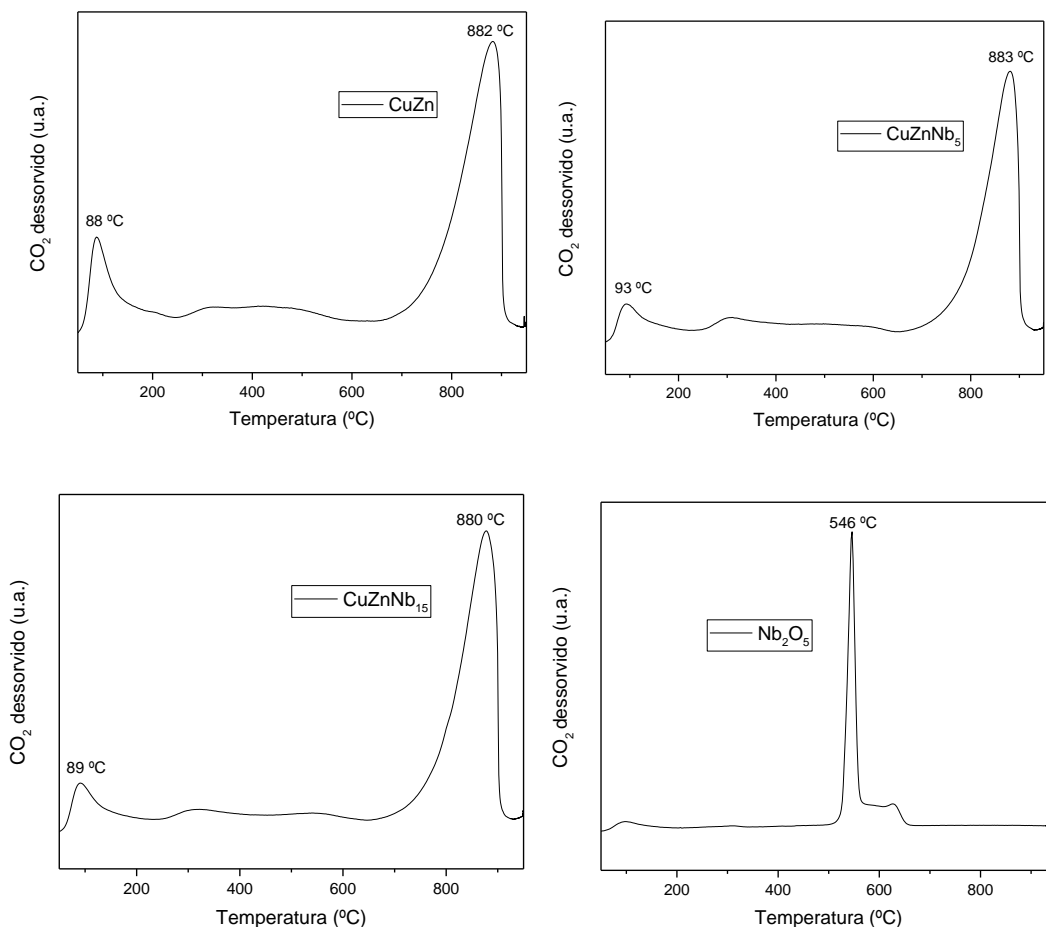
Para investigar o impacto do Nb nas propriedades ácido-base do catalisador de Cu e Zn, foram realizadas análises de dessorção de NH<sub>3</sub> (sonda de sítios ácidos) e CO<sub>2</sub> (sonda de sítios básicos) em função do aumento da temperatura. Nas Figuras 5.8 e 5.9 estão apresentados os perfis de dessorção dessas moléculas, respectivamente, referentes aos materiais de CuZn não promovido, promovidos com 5% e 15% e o catalisador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os resultados mostram que todos os materiais à base de CuZn apresentaram perfis de dessorção semelhantes, enquanto o material que possui apenas Nb apresenta algumas variações. Em relação à DTP-NH<sub>3</sub>, observou-se principalmente uma região de dessorção, em torno de 160 °C, para esses materiais. Já para o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a região de dessorção encontra-se em torno de 200 °C. Para os resultados obtidos por DTP-CO<sub>2</sub>, os materiais à base de CuZn apresentaram três regiões distintas relacionadas com a adsorção-dessorção de CO<sub>2</sub> em sítios básicos mais fracos (região em torno de 88 °C) e em sítios básicos mais fortes (região em torno de 880 °C). Já para o catalisador de Nb o perfil de dessorção mostrou apenas uma região de sítios básicos de força intermediária, em torno de 550 °C.

**Figura 5.8.** Perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  à temperatura programada dos catalisadores de  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{50}$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{45}\text{Nb}_5$ ,  $\text{Cu}_{50}\text{Zn}_{35}\text{Nb}_{15}$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .



Fonte: (Arquivo pessoal).

**Figura 5.9.** Perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> à temperatura programada dos catalisadores de Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub>, Cu<sub>50</sub>Zn<sub>45</sub>Nb<sub>5</sub>, Cu<sub>50</sub>Zn<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub> e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Fonte: (Arquivo pessoal).

A Tabela 5.5 compila as quantidades de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dessorvidos do catalisador não promovido, dos materiais promovidos com 5% e 15% de teor mássico de Nb e da amostra contendo apenas o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Nota-se que o aumento do teor de nióbio de 5 para 15% não resultou em diferenças significativas quanto à presença de sítios básicos. Por outro lado, o acréscimo de 15% de nióbio em lugar de 5% aumentou em 2,3 vezes a quantidade de NH<sub>3</sub> dessorvido, indicando um aumento da acidez do material. Dessa forma, a partir das caracterizações de acidez e basicidade desses materiais, foi possível ter indícios de que uma menor acidez, aliada à presença de sítios básicos, possa ter sido o fator determinante para maximizar a produção de metanol no catalisador contendo 5% de Nb, investigado por Santana (Santana, 2021).

Nos catalisadores á base de CuZn, o Cu é responsável pelos sítios ativos, enquanto que o Zn atua na formação de vacâncias de oxigênio. No geral, ainda não é totalmente entendido se

a força dos sítios básicos e ácidos influenciam o mecanismo reacional. De qualquer forma, o que é consensualmente aceito é que a basicidade do material catalítico pode promover a etapa de adsorção.

**Tabela 5.5.** Quantidades de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dessorvidos (mmol g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>) dos materiais Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50-x</sub>Nb<sub>x</sub> (X (%m nominal) = 0, 5 e 15) e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Material	Quantidade de CO <sub>2</sub> dessorvido (mmol g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> )	Quantidade de NH <sub>3</sub> dessorvido (mmol g <sup>-1</sup> <sub>cat</sub> )
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>50</sub></b>	1,355	0,0985
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>45</sub>Nb<sub>5</sub></b>	1,396	0,0681
<b>Cu<sub>50</sub>Zn<sub>35</sub>Nb<sub>15</sub></b>	1,351	0,159
<b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,542	0,709

Fonte: (Arquivo pessoal).

Para comparação com os resultados obtidos no presente trabalho, a Tabela 5.6 apresenta dados de acidez e basicidade de catalisadores à base de CuZn, relatados na literatura.

O catalisador de CuZn desenvolvido neste trabalho exibiu predominância de sítios básicos (1,355 mmol·g<sup>-1</sup>) em relação aos sítios ácidos (0,0985 mmol·g<sup>-1</sup>), caracterizando um material com maior caráter básico, o que pode ser vantajoso na etapa de adsorção e ativação do CO<sub>2</sub>. Estes resultados são consistentes com o estudo de Kikhtyanin et al., (2021), em que o catalisador de CuZn apresentou número de sítios básicos e ácidos de 0,187 mmol·g<sup>-1</sup> e 0,136 mmol·g<sup>-1</sup>, respectivamente.

O mesmo ocorre para o catalisador de CuZnNb<sub>5</sub>, o material sintetizado neste trabalho também apresentou um caráter mais básico (1,396 mmol·g<sup>-1</sup>) do que ácido (0,0681 mmol·g<sup>-1</sup>). Além disso, estes resultados estão próximos do valor relatado por Santana (2021), com o número de sítios básico de 0,135 mmol·g<sup>-1</sup>.

Em contrapartida, o catalisador promovido com alumínio estudado por Wang et al. (2022) apresentou valores, para ambos os sítios, abaixo dos evidenciados no presente trabalho, sendo 0,028 mmol·g<sup>-1</sup> e 0,011 mmol·g<sup>-1</sup> os números de sítios ácidos e básicos, respectivamente, caracterizando uma predominância de acidez. Sendo que os sítios ácidos fortes desse catalisador estão atrelados aos cátions Al<sup>3+</sup>, ou seja, um sítio ácido de Lewis (Chupas; Grey, 2004) e, por outro lado, os sítios ácidos fracos estão associados à interação entre o grupo hidroxila e a

molécula sonda de NH<sub>3</sub>, resultando na formação de pontes de hidrogênios (Morterra; Magnacca, 1996).

Já o catalisador de CuZnAlZr, reportado por Pongpanumaporn (2019), apresentou valores relativamente próximos para ambos os sítios, sendo 1,317 mmol·g<sup>-1</sup> o número de sítios básicos, similar ao do catalisador promovido com 5% de Nb sintetizado no presente trabalho, e 1,070 mmol·g<sup>-1</sup> o número de sítios ácidos. A presença do zircônio, associado ao alumínio, pode ter favorecido significativamente a quantidade de moléculas de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> adsorvidas nesses materiais. Entretanto, o resultado de seletividade a metanol para esse catalisador é menor que o CuZnNb<sub>5</sub>.

Ademais, os catalisadores promovidos com Si e Mn apresentam resultados semelhantes ao material de Zr e o mesmo comportamento em relação a seletividade é observado. O aumento na adsorção das moléculas sondas possivelmente advém do aumento da área e da dispersão de fases ativas, o que favorece a criação de centros tanto ácidos quanto básicos, Tabela 5.7.

**Tabela 5.6.** Trabalhos realizados que reportam a quantidades de CO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> dessorvidos (mmol·g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>) de diferentes catalisadores a base de Cu utilizando o DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub>, respectivamente.

<b>Material</b>	<b>Quantidade de CO<sub>2</sub> dessorvido (mmol g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>)</b>	<b>Quantidade de NH<sub>3</sub> dessorvido (mmol g<sup>-1</sup><sub>cat</sub>)</b>	<b>Referência</b>
<b>CuZn</b>	0,187	0,136	(Kikhtyanin et al., 2021)
<b>CuZnAl</b>	0,011	0,028	(Wang et al., 2022)
<b>CuZnAlZr</b>	1,317	1,070	(Pongpanumaporn, 2019)
<b>CuZnAlMn</b>	1,542	1,020	(Pongpanumaporn, 2019)
<b>CuZnAlSi</b>	1,198	1,235	(Pongpanumaporn, 2019)
<b>CuZnNb<sub>5</sub></b>	0,135	-	(Santana, 2021)

Fonte: (Arquivo pessoal com base nas referências mencionadas).

**Tabela 5.7.** Área específica dos catalisadores de CZA promovidos com Si e Mn.

Catalisador	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
CuZnAl-Si	40,8
CuZnAl-Mn	89,8

Fonte: Adaptado de Pongpanumaporn, (2019).

Apesar do catalisador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> normalmente apresentar um forte caráter ácido (Guedes et al., 2024), alguns trabalhos reportam uma diminuição no número de sítios ácidos de Lewis em catalisadores promovidos com Nb, a depender do suporte empregado (Datka, 1992). No trabalho desenvolvido por Datka (1992) o catalisador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o único dentre os materiais desenvolvidos a apresentar uma diminuição nesse valor.

Além disso, no estudo de Ouqour; Coudurier; Vedrine (1993) foi investigada a influência da temperatura, utilizada na etapa de calcinação, na propriedade de acidez do material. Nesse trabalho a concentração total de sítios ácidos presentes no catalisador de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi mais alta para os materiais calcinados entre 300-400°C, diminuindo consideravelmente a quantidade de sítios ácidos para os catalisadores calcinados em temperaturas acima de 400°C (Ouqour; Coudurier; Vedrine, 1993). Isso ocorre devido a modificações na estrutura cristalina do material, diminuindo a área superficial e reduzindo a acidez total. A hipótese amplamente difundida sugere que ocorre a desidratação de dois sítios de Brønsted, resultando na formação de sítios de Lewis mais fracos (Ward, 1968). Entretanto, o trabalho de Kreissl et al. (2017) indica que o surgimento desses novos sítios é atribuído à redução do nióbio do estado de oxidação V para o IV.

A temperatura de calcinação empregada na síntese dos catalisadores desenvolvidos neste trabalho foi de 450°C. A alta temperatura aplicada na etapa de calcinação durante a síntese destes materiais pode estar associada aos baixos valores de sítios ácidos encontrados para os catalisadores de CuZnNb.

Por fim, Sung; Cheng (2017) confirmam que a razão ácido-base é uma variável importante para um bom desempenho catalítico. Eles estudaram a reação de desidratação da glicerina para produção de acroleína, utilizando o catalisador de WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> promovido com Nb, e observaram que a quantidade de sítios ácidos e básicos afetou diretamente o rendimento da acroleína (Sung; Cheng, 2017). Dessa forma, pode ser estratégico avaliar a razão ácido-base do catalisador para um maior entendimento da relação entre essa propriedade e o desempenho catalítico na reação de hidrogenação do CO<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Os resultados de caracterização das propriedades estruturais dos materiais de CuZn foram consistentes com os dados obtidos em trabalhos anteriores de Santana (2021). Dessa forma, foi possível constatar a reprodutibilidade dos materiais e a confiabilidade dos métodos empregados neste estudo, fornecendo uma base sólida para pesquisas subsequentes nesta área.

Os estudos das propriedades ácido-base dos catalisadores promovidos com nióbio revelaram que não houve variações significativas entre as basicidades das amostras com diferentes teores de nióbio (teor mássico de Nb de 0, 5, 15%). Porém, os dados referentes à acidez dos materiais mostraram que, dentre os catalisadores contendo Nb, aquele com 5% é o que possui uma menor quantidade de sítios ácidos. Possivelmente esse fator, aliado à presença de sítios básicos, pode ter contribuído para um melhor desempenho catalítico, em termos de seletividade a metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, do material de Cu<sub>50</sub>Zn<sub>45</sub>Nb<sub>5</sub>.

Ao que tange a comparação dos resultados de DTP-CO<sub>2</sub> e DTP-NH<sub>3</sub> dos catalisadores sintetizados neste trabalho com os levantados da bibliografia, há de ressaltar a tendência entre os catalisadores sintetizados neste trabalho e os de Zr, Si e Mn. Nestes trabalhos nota-se que o melhor desempenho catalítico ocorre para os materiais com maior caráter básico, indicando que a razão entre os sítios ácido-base pode ser uma variável importante para determinar um bom desempenho catalítico para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. Por fim, a temperatura na etapa de calcinação pode estar diretamente relacionada à acidez dos catalisadores promovidos com Nb.

Contudo, ressalta-se que os resultados obtidos não são suficientes para validar essas hipóteses, sendo necessário um maior aprofundamento na investigação das propriedades ácido-base a partir de estudos adicionais, com materiais contendo diferentes teores de Nb, e da aplicação de outras técnicas de caracterização complementares, como a espectroscopia no infravermelho, além da síntese desses materiais em diferentes temperaturas de calcinação para explorar mais detalhadamente o impacto desta variável na acidez dos materiais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ÁLVAREZ, Andrea *et al.* Challenges in the greener production of formates/formic acid, methanol and DME by heterogeneous catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation processes. *Chemical Reviews*, v. 117, p. 9804–9838, 26 jul. 2017.
- ARAPATSAKOS, Charalampos I.; KARKANIS, Anastasios N.; SPARIS, Panagiotis D. Behavior of a Small Four-Stroke Engine Using as Fuel Methanol - Gasoline Mixtures. *In: 16 set. 2003.*
- ASHOK, Jangam; ANG, Ming Li; KAWI, S. Enhanced activity of CO<sub>2</sub> methanation over Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts: Influence of preparation methods. *Catalysis Today*, 1 ago. 2016.
- BARRETO, A. M. F. Implementação da técnica de Dessorção Térmica Programada (TPD) usando espectrometria de massa quadrupolo. Lisboa: [S.n.].
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1 jan. 1951.
- BELLOTTO, Maurizio *et al.* A Reexamination of Hydrotalcite Crystal Chemistry. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 100, n. 20, p. 8527–8534, 1 jan. 1996.
- BONURA, Giuseppe *et al.* The changing nature of the active site of Cu-Zn-Zr catalysts for the CO<sub>2</sub> hydrogenation reaction to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. s 152–153, p. 152–161, 1 jun. 2014.
- BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n. 2, p. 309–319, 1 fev. 1938.
- BUSHUYEV, Oleksandr S. *et al.* What Should We Make with CO<sub>2</sub> and How Can We Make It? *Joule*, v. 2, n. 5, p. 825–832, maio 2018.
- CAI, Weijie *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over CuZnGa catalysts prepared using microwave-assisted methods. *Catalysis Today*, v. 242, p. 193–199, 2015.
- CARVALHO, Andre. Efeitos de promotores no desempenho catalítico do cobalto suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch. Lorena : [S.n.].
- CHARLIE HOBSON; CARLOS MÁRQUEZ. Renewable Methanol Report. Madrid: [S.n.].
- CHEN, Kun *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu catalysts supported on La-modified SBA-15: The crucial role of Cu–LaOx interfaces. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 251, p. 119–129, ago. 2019.

CHUPAS, Peter J.; GREY, Clare P. Surface modification of fluorinated aluminas: Application of solid state NMR spectroscopy to the study of acidity and surface structure. *Journal of Catalysis*, v. 224, n. 1, p. 69–79, 15 maio 2004.

CRUZ, Aline *et al.* New insights about the effect of the synthesis method on the CuO[*sbnd*]CeO<sub>2</sub> redox properties and catalytic performance towards CO-PROX reaction for fuel cell applications. *Journal of Environmental Management*, v. 242, p. 272–278, 15 jul. 2019.

DATKA, J. Acidic properties of supported niobium oxide catalysts: An infrared spectroscopy investigation. *Journal of Catalysis*, v. 135, n. 1, p. 186–199, maio 1992.

DE JONG, Krijn. *Synthesis of Solid Catalysts*. 1 out. 2009.

DING, Jie *et al.* Direct synthesis of urea from carbon dioxide and ammonia. *Nature Communications Nature Research*, , 1 dez. 2023.

ENERGY INSTITUTE; KMPG; KEARNEY. *Statistical Review of World Energy*. [*S.l.: S.n.*]. EPE. Competitividade do Gás Natural: estudo de caso na indústria de metanol. 2019 Distrito Federal, 2019.

FGV ENERGIA *et al.* *Hidrogênio de Baixo Carbono: a importância dos avanços em questões estruturantes*. Rio de Janeiro: [*S.n.*]. Disponível em: <[www.fgv.br/energia](http://www.fgv.br/energia)>.

FORNI, L.; VATTI, F. P.; ORTOLEVA, E. Temperature-programmed desorption-diffusion of ammonia in molecular sieves V. ZSM-5 zeolite. *Microporous Materials* , 1995.

GOMES, R. S. *Estudo de catalisadores a base de níquel na reação de reforma seca do metano e a influência do bário nas propriedades catalíticas* . Salvador: [*S.n.*].

GRABOW, L. C.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis*, v. 1, n. 4, p. 365–384, 1 abr. 2011.

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

GUEDES, Ana Paula de Melo *et al.* Niobium Pentoxide as an Acid Catalyst: An Overview. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 10, n. 7, p. 19766, 27 out. 2024.

HARGREAVES, J. S. J. Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, v. 2, n. 1–4, p. 33–37, 2016.

KALWAR, Ankur *et al.* Particulates, unregulated and regulated emissions and catalytic converter efficiency evaluation of methanol (M15) fuelled BS-VI compliant light-duty spark-ignition engine. *Science of The Total Environment*, v. 902, p. 166047, dez. 2023.

- KANGVANSURA, Praewpilin *et al.* Product distribution of CO<sub>2</sub> hydrogenation by K- and Mn-promoted Fe catalysts supported on N-functionalized carbon nanotubes. *Catalysis Today*, v. 275, 1 mar. 2016.
- KATTEL, Shyam *et al.* Optimizing binding energies of key intermediates for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over oxide-supported copper. *American Chemical Society*, v. 138, p. 12440–12450, 2016.
- KIKHTYANIN, Oleg *et al.* Understanding of the key factors determining the activity and selectivity of CuZn catalysts in hydrogenolysis of alkyl esters to alcohols. *Catalysts*, v. 11, n. 11, 1 nov. 2021.
- KREISSEL, Hannah T. *et al.* Structural Studies of Bulk to Nanosize Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity. *Journal of the American Chemical Society*, v. 139, n. 36, p. 12670–12680, 13 set. 2017.
- LEWIS, Gilbert N. Acids and bases. *Journal of the Franklin Institute*, v. 226, n. 3, p. 293–313, set. 1938.
- LIANG, Binglian *et al.* Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 58, n. 21, p. 9030–9037, 29 maio 2019.
- LING, Xuan *et al.* Solvent effects on the preparation of CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by citrate complexing method for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Fuel*, v. 382, p. 133653, fev. 2025.
- LI, Shaozhong; GUO, Limin; ISHIHARA, Tatsumi. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, v. 339, p. 352–361, jan. 2020.
- LIU, J. Y. *et al.* Surface active structure of ultra-fine Cu/ZrO<sub>2</sub> catalysts used for the CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> to methanol reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 218, n. 1–2, p. 113–119, 2001.
- MA, Qingxiang *et al.* Enhanced Catalytic Performance for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol over N-doped Graphene Incorporated Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. *ChemistrySelect*, v. 4, n. 1, p. 78–83, 10 jan. 2019.
- MARCOS, Francielle C. F. *et al.* Produção de metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub> através de catalisadores de Cu-Zn-Zr preparados por co-precipitação em uma única etapa. São Carlos: [S.n.].
- MARCOS, Francielle C. F. *et al.* Effect of operating parameters on H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> conversion to methanol over Cu-Zn oxide supported on ZrO<sub>2</sub> polymorph catalysts: Characterization and kinetics. *Chemical Engineering Journal*, v. 427, 1 jan. 2022.

MCFARLAND, E. W.; METIU, H. Catalysis by doped oxides. *Chemical Reviews*, v. 113, p. 4391–4427, 2013.

MEDINA, Juan *et al.* Catalytic consequences of Ga promotion on Cu for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Catal. Sci. Technol.*, v. 7, 5 jul. 2017.

MELO JÚNIOR, A. S. Análise quantitativa do material particulado na região de Campinas através das técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron. Campinas: Unicamp, 2007.

MIRPARIZI, Mina *et al.* Available challenges and recent progress in carbon dioxide capture, and reusing methods toward renewable energy. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 58, p. 103365, ago. 2023.

MOHD ZABIDI, Noor; TASFY, Sara; SHAHARUN, Maizatul. Effects of Nb Promoter on the Properties of Cu/ZnO/SBA-15 Catalyst and Performance in Methanol Production. *Key Engineering Materials*, v. 708, p. 94–97, 1 set. 2016.

MORTERRA, Claudio; MAGNACCA, Giuliana. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catalysis Today*, v. 27, n. 3–4, p. 497–532, fev. 1996.

MOTA, Claudio J. A. *et al.* Carbon Dioxide as a Feedstock for the Chemical Industry. Production of Green Methanol. *Revista Virtual de Química*, v. 6, n. 1, 2014.

MOTA, N. *et al.* Highly active Cu/ZnO–Al catalyst for methanol synthesis: effect of aging on its structure and activity. *RSC Advances*, v. 8, n. 37, p. 20619–20629, 2018.

NIE, Xiaowa *et al.* Chapter Two - Recent advances in catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation to alcohols and hydrocarbons. *In: SONG, Chunshan (Org.). Advances in Catalysis. [S.l.]: Academic Press, 2019. v. 65 p. 121–233.*

NOAA *et al.* Thoning: Trends in globally-averaged CO<sub>2</sub> determined from NOAA Global Monitoring Laboratory measurements. Global Monitoring Laboratory, 14 abr. 2025.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, p. 99–3603, 1999.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. O aumento alarmante da temperatura global. Disponível em: <<https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/reportagem/o-aumento-alarmante-da-temperatura-global>>. Acesso em: 25 out. 2021.

OUQOUR, Abdellah; COUDURIER, Gisèle; VEDRINE, Jacques C. Acid–base properties of metallic oxide catalysts studied by conversion of propan-2-ol. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 89, n. 16, p. 3151–3155, 1993.

PONGPANUMAPORN, Kamonlak. Effects of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modification using Zr, Mn and Si for methanol synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation. Bangkok, Thailand: Chulalongkorn University, 2019.

POTO, Serena *et al.* Kinetic modelling of the methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over a CuO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: The role of CO<sub>2</sub> and CO hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 435, 1 maio 2022.

QIN, D. *et al.* Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Monika RheinCambridge, United Kingdom and New YorkGian-Kasper Plattner, , 2013.

RIBEIRO, Maria Cecília. Modelagem e simulação do controle de processos em uma planta de produção de metanol. Niterói: [S.n.].

RODEMERCK, Uwe *et al.* Catalyst Development for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Fuels. *ChemCatChem*, v. 5, 1 jul. 2013.

SAEIDI, Samrand; AMIN, Nor Aishah Saidina; RAHIMPOUR, Mohammad Reza. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to value-added products—A review and potential future developments. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 5, p. 66–81, 2014.

SANTANA, Cássia Sidney. Aproveitamento de CO<sub>2</sub> para a produção de metanol e compostos C<sub>2</sub>+ aplicando catalisadores à base de Cu e Fe. Propragama de Pós-Graduação em Engenharia Química (Tese de doutorado)—São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2021.

SCHMAL, Martin. Catálise heterogênea. Rio de Janeiro: [S.n.].

SCHMAL, Martin. Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications. [S.l.: S.n.].

SEEG. IMPACTO DA PANDEMIA DE COVID-19 NAS EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO BRASIL. , maio 2020.

SERGIO E DROGUETT. Elementos de catalisis heterogenea. Washington: [S.n.].

SILVE, Janiciara Botelho; RODRIGUES, José Augusto Jorge; NONO, Maria do Carmo de Andrade. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CATALÍTICOS. São José dos Campos: [S.n.].

SKOOG, Douglas *et al.* Fundamentos de Química Analítica. 8a ed. [S.l.: S.n.].

SMART, L. E.; MOORE, E. A. Solid state chemistry: an introduction. [S.l.: S.n.].

STATISTA. Production capacity of methanol worldwide from 2018 to 2023.

SUNG, Ku-Hsiang; CHENG, Soofin. Effect of Nb doping in WO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts on gas phase dehydration of glycerol to form acrolein. *RSC Advances*, v. 7, n. 66, p. 41880–41888, 2017.

TANABE, Kozo. Application of niobium oxides as catalysts. *Catalysis Today*, v. 8, n. 1, p. 1–11, 25 out. 1990.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

VISCONTI, Carlo *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to lower olefins on a high surface area K-promoted bulk Fe-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 200, 1 jul. 2016.

WANG, Guo *et al.* Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-MxO<sub>y</sub> catalysts (M=Cr, Mo and W). *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 8, p. 4197–4207, 8 fev. 2019.

WANG, Jingrong *et al.* The effect of CuO crystallite size on the structure and performance of CuZnAl catalyst for mixed alcohols synthesis from syngas. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 170, 1 nov. 2022.

WANG, Li *et al.* Atmospheric pressure and room temperature synthesis of methanol through plasma-catalytic hydrogenation of CO<sub>2</sub>. *ACS Catalysis*, v. 8, p. 90–100, 2017.

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

WARD, J. The nature of active sites on zeolites IV. The influence of water on the acidity of X and Y type zeolites. *Journal of Catalysis*, v. 11, n. 3, p. 238–250, jul. 1968.

WITTOON, Thongthai *et al.* Tuning of catalytic CO<sub>2</sub> hydrogenation by changing composition of CuO–ZnO–ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 118, p. 21–31, 15 jun. 2016.

XIAN, Junjie *et al.* DUAL PROMOTION OF Cu/ZnO CATALYSTS MODIFIED BY ACETYLACETONE PRECURSORS FOR CO<sub>2</sub> HYDROGENATION TO METHANOL. *Química Nova*, 2024.

YE, Jingyun *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> for sustainable fuel and chemical production. *Science*, v. 387, n. 6737, 28 fev. 2025.

ZECCHINA, Adriano; LAMBERTI, Carlo; BORDIGA, Silvia. Surface acidity and basicity: General concepts. *Catalysis Today*, v. 41, n. 1, p. 169–177, 1998.

ZHANG, Luxiang; ZHANG, Yongchun; CHEN, Shaoyun. Effect of promoter SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> or SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> on the performance of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, v. s 415–416, p. 118–123, 1 fev. 2012.

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

ZOLTÁN GÁBOR SZABÓ. *Contact Catalysis*. Elsevier Science Ltd ed. [S.l.: S.n.]. v. 1 e 2